

Abb. 1. Struktur des  $\text{Te}_3^+$ -Ions im Kristall von  $\text{Te}_8(\text{WCl}_6)_2$ . 1. Die Ellipsoide der thermischen Schwingung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70%. Die Bindungslängen sind in pm angegeben (Standardabweichungen: 0,1 pm). Bindungswinkel [°]:  $\text{Te}_2\text{-Te}_1\text{-Te}_4'$  97,7(1),  $\text{Te}_2\text{-Te}_1\text{-Te}_1'$  98,3(1),  $\text{Te}_1'\text{-Te}_1\text{-Te}_4'$  90,7(1),  $\text{Te}_1\text{-Te}_2\text{-Te}_3$  99,8(1),  $\text{Te}_2\text{-Te}_3\text{-Te}_4$  100,0(1),  $\text{Te}_3\text{-Te}_4\text{-Te}_1'$  84,3(1).

und  $\text{Te}_1'$  eine transanuläre Wechselwirkung auf. Der Abstand  $\text{Te}_1\text{-Te}_1'$  ist mit 299,3 pm länger als eine Einfachbindung, aber noch deutlich kürzer als die Te-Te-Bindungen von 312 pm Länge im trigonal-prismatischen  $\text{Te}_6^{4+}$ -Kation entlang der Prismenkannten<sup>[12]</sup>. Sämtliche Winkel in  $\text{Te}_8^{2+}$  sind mit Werten zwischen 84,3° und 100,0° kleiner als der Winkel von 103,1° in der helicalen Tellurkette der Elementstruktur<sup>[14]</sup>. Diese Winkelkontraktion wurde bisher analog bei allen Chalkogen-Kationen beobachtet. Die Struktur von  $\text{Te}_8^{2+}$  zeigt damit deutliche Unterschiede zu seinen Homologen  $\text{S}_8^{2+}$  und  $\text{Se}_8^{2+}$ , welche annähernd spiegelsymmetrisch ( $C_s$ ) sind und bei denen die transanuläre Wechselwirkung nur schwach ist.

In 1 kommt es zu einer Assoziation der  $\text{Te}_8^{2+}$ -Ionen, was in Abbildung 2 durch die Darstellung eines größeren Ausschnitts aus der Struktur verdeutlicht wird. Über Symmetriezentren hinweg bilden die Kanten  $\text{Te}_3\text{-Te}_4$  und  $\text{Te}_3'\text{-Te}_4'$  eines jeden  $\text{Te}_8^{2+}$ -Ions mit der entsprechenden Kante des benachbarten Ions einen rechteckigen, planaren  $\text{Te}_4$ -Ring. Die Te-Te-Abstände zum Nachbar-Kation liegen hierbei mit 342,4 pm noch im Bereich einer schwachen Bindung; sie sind viel kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (440 pm<sup>[11]</sup>) und ebenso kürzer als die Te-Te-Bindung zweiter Ordnung im Element (349,1 pm<sup>[14]</sup>). Man kann daher die Tellurteilstruktur in 1 als ein eindimensionales, gewelltes, bandförmiges Tellur-Polykation  $[\text{Te}_n]_4^{2+}$  auffassen. Bei keinem der bisher strukturell untersuchten Tellur-Kationen wurde eine Assoziation der Ionen beobachtet, ebenso liegen die gruppenhomologen Ionen  $\text{S}_8^{2+}$  und  $\text{Se}_8^{2+}$  in  $\text{S}_8[\text{AsF}_6]_2$ <sup>[6]</sup> und  $\text{Se}_8[\text{AlCl}_4]_2$ <sup>[17]</sup> isoliert vor. Allerdings wurde in der Struktur von  $\text{Se}_8[\text{AlCl}_4]_2$  ein interionischer Se-Se-Kontakt unterhalb des van-der-Waals-Abstandes gefunden, der möglicherweise schon die zunehmende Tendenz der schweren Hauptgruppenelemente zu höheren Koordinationszahlen anzeigt.

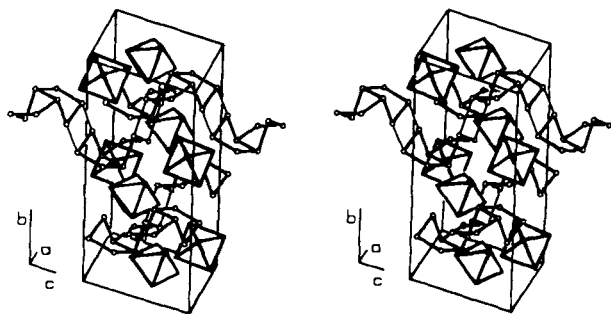


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von 1. Die  $\text{WCl}_6$ -Ionen sind als Oktaeder dargestellt. Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: W-Cl 226,7(2) bis 235,8(2), Cl-W-Cl 88,1(1) bis 92,1(1) und 176,4(2) bis 179,3(2).

Die  $\text{WCl}_6$ -Ionen in 1 bilden verzerrte Oktaeder, deren W-Cl-Bindungslängen mit 226,7 bis 235,7 pm deutlich differieren. Der mittlere W-Cl-Abstand von 232,1 pm stimmt jedoch gut mit dem in  $\text{Te}_4[\text{WCl}_6]_2$  von 232,2 pm<sup>[8]</sup> und in  $\text{CsWCl}_6$  von 232,5 pm<sup>[15]</sup> überein. Die Verzerrung des  $\text{WCl}_6$ -Ions ist auf starke Wechselwirkungen der Chloratome mit den  $\text{Te}_8^{2+}$ -Ionen zurückzuführen. Die kürzesten Te-Cl-Abstände betragen 316,5 und 331,4 pm; insgesamt haben die Atome  $\text{Te}_1$  bis  $\text{Te}_4$  zu 15 Cl-Atomen Abstände, die kürzer sind als die Summe der van-der-Waals-Radien von 400 pm<sup>[11]</sup>. Kurze Chalkogen-Halogen-Abstände sind typisch für alle Halogenometallate der Chalkogen-Kationen und werden als Ursache für die stets auftretenden Verzerrungen der Ionen angesehen<sup>[1-3, 7, 16]</sup>.

Eingegangen am 6. November 1989 [Z 3622]

- [1] T. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 357; G. Cardinal, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, J. E. Vekris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 765; M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. W. Kolis, J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr.* C43 (1987) 2033.
- [2] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W.-C. Luk, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3086.
- [3] P. Boldrini, I. D. Brown, M. J. Collins, R. J. Gillespie, E. Maharajh, D. R. Slim, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4302.
- [4] R. J. Gillespie, W.-C. Luk, E. Maharajh, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 892.
- [5] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1476.
- [6] C. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park, J. Passmore, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2781.
- [7] R. K. McMullan, D. J. Prince, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1749.
- [8] J. Beck, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [9] *Arbeitsvorschrift*: 2 g  $\text{WOCl}_4$ -freies  $\text{WCl}_6$  und 2,57 g fein gepulvertes Tellur werden in eine Glasampulle von 20 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser eingefüllt. Die Ampulle wird im Vakuum zugeschmolzen und zwei Tage bei 180 °C in einem möglichst kleinen Temperaturgefälle belassen. Danach erniedrigt man die Temperatur auf 150 °C. Zu Beginn der Reaktion ist es günstig, den Ampulleninhalt durch starkes Klopfen öfters zu homogenisieren. Im Verlauf einiger Wochen wird das Tellur vollständig umgesetzt. 1 entsteht in Form blauschwarzer, bis zu 5 mm großer Kristalle.
- [10] Kristallstrukturanalyse von 1: Gitterkonstanten  $a = 1192,5(3)$ ,  $b = 2080,0(9)$ ,  $c = 1186,0(4)$  pm,  $\beta = 116,87(1)^\circ$ , monokline Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 4$ , 2215 unabhängige Reflexe mit  $I > 1\sigma(I)$ , 100 Parameter, numerische Absorptionskorrektur,  $R = 0,025$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54 348, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968; *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca 1960.
- [12] G. Llabres, O. Dideberg, L. Dupont, *Acta Crystallogr.* B28 (1972) 2438.
- [13] S. Yanagisawa, M. Tashiro, S. Anzai, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 (1969) 943.
- [14] C. Adenis, V. Langer, O. Lindqvist, *Acta Crystallogr.* C45 (1989) 941.
- [15] W. Eichler, H.-J. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 431 (1977) 123.
- [16] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. W. Kolis, J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr.* C43 (1987) 2033.

## Mesolytische Spaltung von C-C-Bindungen, ein Vergleich mit homolytischen und heterolytischen Prozessen am gleichen Substrat \*\*

Von Przemyslaw Maslak\* und Javier N. Narvaez

Mechanistische Informationen über die Spaltung von C-C-Bindungen unter Bildung von zwei Fragmenten mit

[\*] Prof. P. Maslak, J. N. Narvaez  
Department of Chemistry  
The Pennsylvania State University  
University Park, PA 16802 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und durch einen New Faculty Award der Camille and Henry Dreyfus Foundation gefördert.

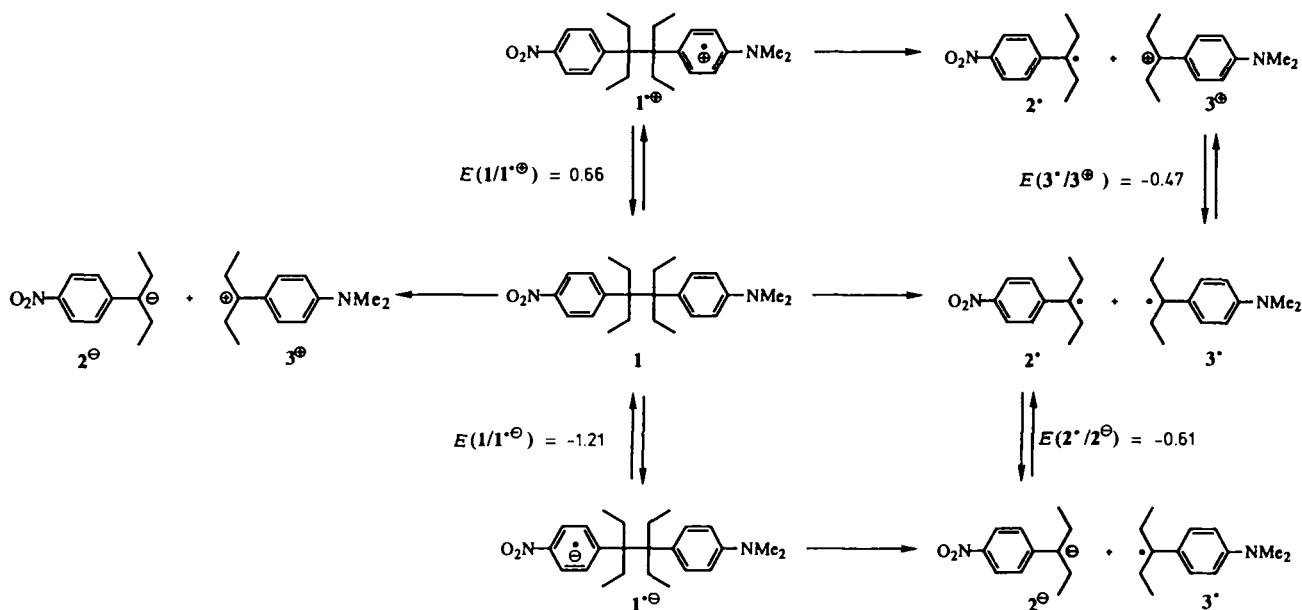
dreibindigen Kohlenstoffatomen waren sehr lange auf homolytische Reaktionen beschränkt<sup>[1]</sup>. Erst in den letzten Jahren wurden Beispiele für heterolytische Spaltungen bekannt und eingehend untersucht<sup>[2]</sup>. Die Spaltung einer C-C-Bindung in einem Molekül kann auch durch eine Einelektronen-Reduktion<sup>[3,4]</sup> oder -Oxidation<sup>[5-7]</sup> induziert werden. In diesen Fällen führt die unimolekulare Fragmentierung der resultierenden Radikationen zu Radikalen und Ionen, deren Bildungsprozeß je nach Verteilung der Elektronen auf die Fragmente als homo- oder heterolytisch bezeichnet werden kann<sup>[8]</sup>. Um diesen mechanistischen Dualismus zum Ausdruck zu bringen, schlagen wir vor, derartige Prozesse als *mesolytisch* zu bezeichnen. Im folgenden berichten wir über den ersten Vergleich von Kinetik und Thermodynamik der vier Arten der C-C-Bindungsspaltung in einem Molekül. Die Studie belegt, daß mesolytische Prozesse eine Fragmentierung enorm beschleunigen können. Wir werden zeigen, daß diese Beschleunigung auf thermodynamische Faktoren zurückzuführen ist, wobei sich – das ist besonders wichtig – diese Faktoren, auch noch bei schwach endergonen Prozessen, in einer Energieerniedrigung des Übergangszustands niederschlagen.

Beim Erhitzen von **1** in Gegenwart von Thiophenol in perdeutertem *o*-Xylol auf 110–140 °C (Schema 1) wird ei-

Spaltung gemessene Freie Aktivierungsenthalpie dazu dienen, die Änderung der Freien Enthalpie in diesem Prozeß abzuschätzen ( $\Delta G^\ddagger(1) \approx \Delta G(1)$ ).

In einem polaren Lösungsmittel [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 80–100 °C] geht **1** eine glatte unimolekulare heterolytische Spaltung der C-C-Bindung ein ( $t_{1/2} = 7$  min bei 100 °C). Als Hauptprodukte entstehen 3-(4'-Nitrophenyl)pentan (78 %) und 3-(4'-Dimethylaminophenyl)pent-2-en (93 %), das offenbar über einen Protonentransfer von **3<sup>⊕</sup>** nach **2<sup>⊖</sup>** gebildet wird (Schema 1). Die durch den Solvenswechsel drastisch veränderten Aktivierungsparameter zeigen einen anderen Spaltungsmechanismus an. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird durch Natriumazid nicht verändert, nur entsteht neben 3-(4'-Dimethylaminophenyl)pent-2-en (48 %) nun auch 3-Azido-3-(4'-dimethylaminophenyl)pentan (47 %), was eine Beteiligung des entsprechenden Benzyl-Kations **3<sup>⊕</sup>** anzeigt.

Das Radikalanion von **1** zerfällt nach einer Kinetik erster Ordnung<sup>[4]</sup> mit einer Halbwertszeit von 21 min bei 20 °C in Me<sub>2</sub>SO. Die Geschwindigkeitskonstante ist vom Gegenion (Li<sup>⊕</sup>, Na<sup>⊕</sup>, K<sup>⊕</sup>) unabhängig. Eines der Produkte (das Anion **2<sup>⊖</sup>**) kann NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Nach Quenchen der Reaktionsmischung mit O<sub>2</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O wurden für diese *animesolytische* Fragmentierung der C-C-Bindung folgende Hauptprodukte gefunden: 3-(4'-Nitrophenyl)-



Schema 1. Aus **1** und seinen Radikalanionen ableitbare Fragmente und zugehörige Redoxpotentiale in V vs. SCE.

ne Reaktion erster Ordnung beobachtet, die zur Bildung von 3-(4'-Nitrophenyl)pentan (87 %) und 3-(4'-Dimethylaminophenyl)pentan (91 %) als Hauptprodukte führt. Die Halbwertszeit für das Verschwinden von **1** beträgt bei 130 °C 11 min. Die nachgewiesenen Produkte und die Kinetikparameter sind in Einklang mit einer homolytischen Spaltung der zentralen C-C-Bindung. Die Kinetikdaten für die Homolyse von **1** (Tabelle 1) sind nahezu identisch mit den Werten, die von Rüchardt et al. für die Homolyse des Kohlenwasserstoff-Analogons berichtet wurden<sup>[9]</sup>. Der charakteristisch hohe Entropiebeitrag für die Aktivierung ist größtenteils auf die Freigabe von Rotationsfreiheitsgraden in den Seitenketten zurückzuführen. Auf der Basis der Untersuchungen von Rüchardt et al.<sup>[9]</sup> kann man annehmen, daß die Radikal-Rekombination selbst für diese sterisch überladenen Moleküle nur eine geringe Barriere aufweist, die hauptsächlich auf Entropieeffekte zurückzuführen ist. Daher kann die für die

nyl)pentan-3-ol (60 %), 3-(4'-Nitrophenyl)pentan (25 %), 3,4-Diethyl-3,4-bis(4'-dimethylaminophenyl)hexan (30 %) und (4'-Dimethylaminophenyl)pentan-3-ol (50 %).

Die *katiomesolytische* Spaltung von **1<sup>•⊕</sup>** ist auch bei –95 °C sehr schnell ( $t_{1/2} = 3.0$  min, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 10 % MeOH, [SbCl<sub>6</sub>]<sup>⊖</sup> als Gegenion)<sup>[7]</sup>. Unter den isolierten Produkten befinden sich 3-(4'-Nitrophenyl)-3-methoxypentan (30 %), 3-(4'-Nitrophenyl)pent-3-en (65 %), 3-(4'-Dimethylaminophenyl)-3-methoxypentan (20 %) und 3-(4'-Dimethylaminophenyl)pent-3-en (24 %). Offenbar wird **2<sup>•</sup>** durch **1<sup>•⊕</sup>** zum korrespondierenden Kation oxidiert, und beide Kationen (**2<sup>⊕</sup>** und **3<sup>⊕</sup>**) werden durch Methanol abgefangen. Die Pentene resultieren aus der thermischen Zersetzung der Methoxyverbindungen<sup>[7]</sup>.

Die Daten in Tabelle 1 zeigen die drastische Beschleunigung der C-C-Bindungsspaltung, die durch Addition oder Abstraktion eines Elektrons erreicht wird. Der Unterschied

Tabelle 1. Kinetikdaten für vier alternative Arten der C-C-Bindungsspaltung in **1** ( $T = 300\text{ K}$ ) [a].

Spaltungstyp	$t_{1/2}$ [b] [min]	$\Delta H^*$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^*$ [cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_{300}^*$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_{300}$ [c] [kcal mol <sup>-1</sup> ]
Homolytisch	$1.7 \times 10^9$	45.6	38	34.2	34
Heterolytisch	$8.2 \times 10^3$	22.5	-13	26.4	37
Aniomesolytisch	$2.0 \times 10^1$	22.2	2	21.6	20
Katiomesolytisch	$2.0 \times 10^{-11}$	7.0	-10	10.0	8

[a] Die geschätzten Fehler in den Aktivierungsenthalpien und -entropien für die Homolyse und Heterolyse betragen  $\pm 2\text{ kcal mol}^{-1}$  bzw.  $\pm 5\text{ cal K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ . Für die Mesolyse werden  $\pm 1\text{ kcal mol}^{-1}$  und  $\pm 3\text{ cal K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$  geschätzt. [b] Geschätzt; im experimentell zugänglichen Bereich gemessene Werte sind im Text aufgeführt. [c] Geschätzt aufgrund von Redox-Daten ( $\pm 2\text{ kcal mol}^{-1}$ ).

zwischen homolytischer und katiomesolytischer Fragmentierung beträgt – in Halbwertszeiten der sich spaltenden Spezies – nahezu  $10^{20}$  oder anders ausgedrückt, mehr als  $24\text{ kcal mol}^{-1}$  in der Freien Aktivierungsenthalpie. Der aniomesolytische Prozeß verläuft  $10^8$ mal schneller als die Homolyse. Um diese Spaltungsprozesse vollständig zu erfassen, müssen selbstverständlich auch die thermodynamischen Daten betrachtet werden. Die Primärprodukte der drei nicht-homolytischen Spaltungsprozesse entstehen formal durch Einelektronen-Redoxreaktionen aus **2**<sup>•</sup> und **3**<sup>•</sup>. Die Kenntnis der Redoxpotentiale von **1** und von diesen Radikalen würde daher einen thermodynamischen Vergleich aller Prozesse über geeignete thermodynamische Cyclen ermöglichen<sup>[10]</sup> (Schema 1). Die benötigten reversiblen Redoxpotentiale für **2**<sup>•</sup>/**2**<sup>•</sup>, **3**<sup>•</sup>/**3**<sup>•</sup> und **1**/**1**<sup>•</sup> und **1**/**1**<sup>•</sup> (Schema 1) können durch Cyclovoltammetrie (CV)<sup>[11]</sup> oder „Second Harmonic AC Voltammetry“ (SHAC)<sup>[12]</sup> erhalten werden.

Interessanterweise ist der geschätzte Wert für  $\Delta G(1^\ddagger)$  der Heterolyse  $11\text{ kcal mol}^{-1}$  größer als die für diesen Prozeß gemessene Aktivierungsenthalpie. Diese Diskrepanz kann erklärt werden, wenn man Ionenpaare und nicht freie Ionen als Primärprodukte annimmt. Es gibt Hinweise darauf<sup>[13]</sup>, daß die Coulomb-Anziehung derartige Ionenpaare um bis zu  $27\text{ kcal mol}^{-1}$  stabilisieren kann. Derartige Primärprodukte ließen sich plausibel als „Ionen-Sandwiches“ beschreiben, die auf der Außenseite solvatisiert sind, zwischen den aromatischen Ringen aber keine Solvensmoleküle enthalten. Der Übergangszustand der Bindungsspaltung ist einem derartigen Ionenpaar wahrscheinlich ziemlich ähnlich. Daher könnte der beobachtete stark negative Wert für  $\Delta S^*$  der Heterolyse teilweise auf die Kompaktheit der Übergangszustandsstruktur zurückzuführen sein. Es sei noch darauf hingewiesen, daß das Substitutionsmuster von **1** so gewählt wurde, daß die heterolytische Bindungsspaltung bevorzugt ist. Eine Geschwindigkeitszunahme relativ zur Homolyse wie in diesem Fall wird deshalb wohl kein allgemeingültiges Phänomen sein.

Dagegen ist die thermodynamisch bedingte Beschleunigung beim mesolytischen Prozeß ein genereller Effekt, da Radikale schneller oxidiert und reduziert werden als die entsprechenden neutralen Vorstufen<sup>[14]</sup>. Wie unsere Daten zeigen, sind die Freien Aktivierungsenthalpien all dieser Spaltungsreaktionen nur wenig größer als die zugehörigen Freien Reaktionsenthalpien. Dies ist nicht überraschend für die stark endergone Homolyse, aber ziemlich erstaunlich für mesolytische Spaltungen, denn es bedeutet, daß der durch Elektronen-Addition oder -Abstraktion erzielte thermodynamische Vorteil selbst bei der schwach endergonen Reaktion von **1**<sup>•</sup> bereits im Übergangszustand wirksam ist. Diese Beobachtung ist vor allem für die Planung von Prozessen zur Fragmentierung von C-C-Bindungen, die durch eine nied-

rige Freie Aktivierungsenthalpie gekennzeichnet sind, von Bedeutung, da beim „richtigen“ Prozeß nicht nur eine selektive Bindungsspaltung<sup>[15]</sup> unter milden Bedingungen erreicht werden kann, sondern auch die dem System zur Erzeugung der reaktiven Radikationen zugeführte Energie aller Wahrscheinlichkeit nach zur größtmöglichen Erniedrigung der Freien Aktivierungsenthalpie genutzt wird.

Eingegangen am 16. Oktober 1989 [Z 3592]

- [1] Übersichten: a) C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 429; b) *ibid.* 97 (1985) 531 bzw. 24 (1985) 529; c) *Top. Curr. Chem.* 130 (1986) 1.
- [2] a) Übersicht: E. M. Arnett, K. E. Molter, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 339; siehe auch b) E. M. Arnett, K. E. Molter, E. C. Marchot, W. H. Donovan, P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3788; c) K. Komatsu, S. Aonuma, K. Takeuchi, K. Okamoto, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 2038.
- [3] T. D. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1511.
- [4] Die Methode zur Erzeugung von **1**<sup>•</sup> und die angewendete kinetische Technik sind beschrieben in P. Maslak, J. N. Narvaez, *Chem. Commun.* 1989, 138.
- [5] Übersichten zur C-C-Bindungsspaltung in photogenerierten Radikalkationen: a) A. M. Fox, M. Chanon (Hrsg.): *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam 1988; b) H. D. Roth, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 343.
- [6] a) D. M. Camaioni, J. Franz, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1607; b) L. A. Deardurff, M. S. Alnajjar, D. M. Camaioni, *ibid.* 51 (1986) 3686; c) E. Baciocchi, D. Bartoli, C. Rol, R. Ruzziconi, G. Sebastiani, *ibid.* 51 (1986) 3587.
- [7] Die Methode zur Erzeugung von **1**<sup>•</sup> und die angewendete kinetische Technik sind beschrieben in P. Maslak, S. L. Asel, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8260.
- [8] P. Maslak, R. D. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2628, 2637.
- [9] a) G. Krat, H.-D. Beckhaus, H. J. Lindner, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3235; b) G. Krat, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *ibid.* 117 (1984) 1748.
- [10] Verwendete Cyclen:  $\Delta G(1) - \Delta G(1^\ddagger) = 23.06 [E(2^\ddagger/2^\ddagger) - E(3^\ddagger/3^\ddagger)]$ ;  $\Delta G(1) - \Delta G(1^\ddagger) = 23.06 [E(2^\ddagger/2^\ddagger) - E(1^\ddagger/1^\ddagger)]$ ;  $\Delta G(1) - \Delta G(1^\ddagger) = 23.06 [E(1^\ddagger/1^\ddagger) - E(3^\ddagger/3^\ddagger)]$ .
- [11] Alle Potentiale vs SCE; zum Einsatz von CV zur Bestimmung reversibler Potentiale siehe a) R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4186; b) S. Fukuzumi, S. Koumitsu, K. Hironaka, T. Tanaka, *ibid.* 109 (1987) 305.
- [12] Zum Einsatz von SHAC bei ähnlicher Problemstellung siehe E. M. Arnett, N. G. Harvey, K. Amarnath, J.-P. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4143.
- [13] Übersichten: a) P. Suppan, *Chimia* 42 (1988) 320; b) G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* 86 (1986) 401.
- [14] Diese Aussage gilt für die Entfernung von Elektronen aus bindenden Orbitalen und die Aufnahme von Elektronen in antibindende Orbitale der Vorstufen.
- [15] Die höhere Selektivität der Heterolyse ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß Substituenten und Solvens die Stabilität von Ionen stärker beeinflussen als die von Radikalen.

## Cycloadditionsreaktionen mit CpCo-stabilisierten Cyclobutadienderivaten\*\*

Von Rolf Gleiter\* und Detlef Kratz

Professor Paul von Ragué Schleyer  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Reaktion von Alkinen zu Arenen unter homogener Übergangsmetallkatalyse wird in der Literatur durch Katalysecyclen, wie in Schema 1 abgebildet, formuliert<sup>[1,2]</sup>. Da-

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. D. Kratz  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft unterstützt. D. K. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Doktorandenstipendium.