

[8] Röntgenstrukturanalyse von **7**: Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.5$ mm, $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $a = 7.200(1)$, $b = 12.855(3)$, $c = 13.440(3)$ Å, $V = 1244.0(7)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.176$ Mg m⁻³. CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius), Graphitmonochromator, MoK α -Strahlung, ω -2 θ -Abtastung im Bereich bis $\sin \theta \lambda^{-1} = 0.661$ Å⁻¹. Die Struktur wurde mit dem Programm MULTAN 11/82 [P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, York (England)] gelöst und im Vollmatrixverfahren verfeinert (C und O anisotrop, Wasserstoffatome nach Differenzfouriersynthesen lokalisiert und anschließend isotrop verfeinert.) Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden vorgenommen. $R = 0.043$ ($R_w = 0.053$). Alle Rechnungen wurden mit dem SDP-Programmpaket [B. A. Frenz und Ass., Inc., College Station Texas (USA), sowie Enraf-Nonius, Delft (Holland) 1982] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54515, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Lösungsmittel- und Struktureffekte bei der Photobromierung von Aryltrimethylsilanen; Wechsel des Mechanismus von Wasserstoffatom- zu Elektronentransfer**

Von Enrico Baciocchi* und Manuela Crescenzi

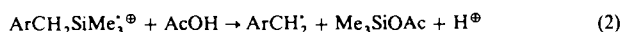
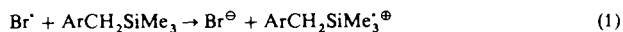
Es ist seit langem bekannt, daß Bromatome sehr effektiv Benzyl-H-Atome abspalten^[1]. Br \cdot ist aber zugleich ein gutes Oxidationsmittel ($E^\circ = 2.0$ V gegen NHE in H $_2$ O)^[2] und könnte daher mit elektronenreichen Substraten auch unter Elektronenaufnahme reagieren. Diese mechanistische Dichotomie charakterisiert, wie man heute weiß, alle Reaktionen zwischen Elektronendonoren und Elektronenacceptoren^[3]. Wir berichten hier über erhebliche Lösungsmittel- und Struktureffekte, die die Photobromierung von Benzyltrimethylsilan **1** und (4-Methoxybenzyl)trimethylsilan **2** beeinflussen. Diese Effekte belegen unserer Meinung nach erstmals die mechanistische Dichotomie (Wasserstoff- gegenüber Elektronentransfer) bei Reaktionen von Br \cdot mit Arenen.

Bei der Reaktion von **1** (1 mmol, 20 min bei 60 °C) mit Br $_2$ (1 mmol) unter externer Bestrahlung (Pyrex-Filter, 500 W-Quecksilberhochdrucklampe) bildet sich in CCl $_4$ und in AcOH (10 mL) ausschließlich das erwartete Produkt der Seitenkettensubstitution, (α -Brombenzyl)trimethylsilan **3**. Angesichts einer neueren kinetischen Untersuchung^[4] besteht kaum Zweifel, daß diese Reaktion über einen Wasserstoffatomtransfer verläuft. Ersetzt man jedoch das Lösungsmittel durch eine 1:1-Mischung aus AcOH/TFA (TFA = Tri-

fluoressigsäure), so ändert sich die Produktzusammensetzung drastisch (Schema 1). **3** ist nun Nebenprodukt (15%), und Benzylbromid entsteht als Hauptprodukt (52%)^[5]. Natürlich stellten wir sicher, daß sowohl **1** als auch **3** in der Lösungsmittelmischung photochemisch stabil sind und daß unter Ausschluß von Licht keine Desilylierung erfolgt, sondern lediglich kernbromierte Produkte entstehen.

Unser Befund läßt sich kaum dadurch erklären, daß Br \cdot in AcOH/TFA das Si-Atom angreift. Abgesehen von spärlichen Kenntnissen über einen solchen Prozeß^[6] gibt es keinen einleuchtenden Grund, warum er nur in AcOH/TFA, nicht aber in AcOH oder CCl $_4$ ablaufen sollte. Die homolytische Substitution vom H- und vom Si-Atom durch Br \cdot würde in diesem Fall durch völlig unterschiedliche Lösungsmittelfekte gesteuert, was nicht anzunehmen ist.

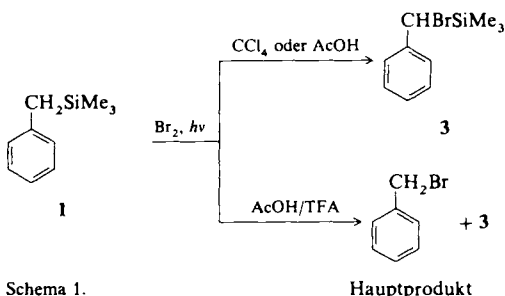
Demgegenüber ist hinreichend bekannt, daß Benzyltrimethylsilan-Radikalkationen extrem schnell zu Benzylradikalen desilylieren^[7]. Die Bildung von Benzylbromid in AcOH/TFA kann darauf aufbauend durch einen Mechanismus erklärt werden, bei dem im ersten Schritt ein Elektron von **1** auf Br \cdot übertragen wird [Gl. (1)–(3)]. Das so gebildete Radikalkation reagiert dann unter Assistenz eines Nucleophils (vermutlich des Lösungsmittels)^[7a, 8] zum Benzylradikal, das mit Br $_2$ Benzylbromid liefert.



Zumindest zwei Faktoren können dazu beitragen, daß sich der Reaktionsmechanismus beim Wechsel von AcOH zu AcOH/TFA vom Wasserstoffatomtransfer zum Elektronentransfer ändert: Zunächst sind durch die Erhöhung der Acidität des Lösungsmittels höhere Werte für E° des Paares Br $^\ominus$ /Br $^\cdot$ zu erwarten, da das Br $^\ominus$ -Ion über Wasserstoffbrückenbindungen besser solvatisiert wird. Darüber hinaus solvatisiert TFA hervorragend aromatische Radikalkationen^[9], was das Oxidationspotential von **1** ($E_p = 2.09$ V gegenüber NHE in MeCN) erniedrigen sollte^[7b, 10]. Br \cdot und **1** sind also in AcOH/TFA bessere Oxidations- bzw. Reduktionsmittel als in AcOH. Wir nehmen daher an, daß das Zusammenwirken dieser beiden Faktoren in AcOH/TFA den Elektronentransfer so sehr erleichtert, daß er hier mit der Wasserstoffatomübertragung konkurrieren kann^[11].

Ein ähnlicher Wechsel des Reaktionsmechanismus kann ohne Variation des Lösungsmittels durch Erhöhung der Elektronenverfügbarkeit des Substrats bewirkt werden: Während die Photobromierung von **1** in AcOH ausschließlich (α -Brombenzyl)trimethylsilan **3** ergibt, entsteht in der entsprechenden Reaktion von **2** als einziges Produkt der Seitenkettenreaktion 4-Methoxybenzylacetat^[5], wahrscheinlich durch Acetolyse des zunächst gebildeten 4-Methoxybenzylbromids (Schema 2)^[14].

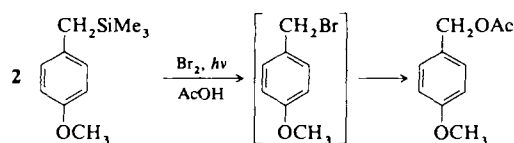
Beim Wechsel von **1** zu **2** ändert sich also in AcOH die Natur der Produkte, was wiederum für einen Übergang des Reaktionsmechanismus von Wasserstoffatomtransfer zu Elektronentransfer spricht, diesmal durch die stark erleichterte Oxidierbarkeit von **2** verursacht (der E_p -Wert von **2** ist ca. 0.5 V kleiner als der von **1**^[7a]).



Schema 1.

[*] Prof. Dr. E. Baciocchi, Dr. M. Crescenzi
Dipartimento di Chimica, Università „La Sapienza“
P. le A. Moro 5, I-00185 Roma (Italien)
und Centro CNR di Studio sui Meccanismi di Reazione, Roma

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero della Pubblica Istruzione und vom National Council of Research (CNR) gefördert.



Schema 2.

Diese Resultate bestätigen eindeutig die schon früher geäußerte Ansicht^[7b], daß sich Reaktionen von Benzyltrimethylsilanen ausgezeichnet dazu eignen sollten, Bedingungen für Wasserstoffatom- und Elektronenübertragungsmechanismen zu untersuchen.

Eingegangen am 17. Januar 1990 [Z 3741]

CAS-Registry-Nummern:

1, 770-09-2; 2, 17988-20-4; 3, 17903-41-2; Benzylbromid, 100-39-0; 4-Methoxybenzylacetat, 104-21-2.

- [1] a) J. K. Kochi (Hrsg.): *Free Radicals*, Vol. 1, Wiley, New York 1973; b) G. A. Russel in [1a], Kapitel 7.
 [2] L. Ebersson, *Adv. Phys. Org. Chem.* 18 (1982) 1ff.
 [3] L. Ebersson: *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin 1987.
 [4] J. S. Swenton, M. Platz, L. D. Venham, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2764.
 [5] In diesem Fall wurde die Photobromierung in Gegenwart geringer Mengen von AcONa ausgeführt, um während der Reaktion entstandenes HBr zu neutralisieren, da HBr unter Bestrahlung eine rasche Protodesilylierung des eingesetzten Benzyltrimethylsilans begünstigte. Ferner wurde sichergestellt, daß die Zugabe von AcONa keinen Einfluß auf die Produktzusammensetzung der Photobromierung von 1 in AcOH hat.
 [6] P. J. Barker in F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal Carbon-Bonds*, Vol. 2, Wiley, New York 1985, Kapitel 3; H. Sakurai in J. K. Kochi: *Free Radicals*, Vol. II, Wiley, New York 1973, S. 774; A. G. Davis, B. P. Roberts in [1a], S. 583.
 [7] a) J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, S. L. Mattes, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8973; b) E. Baciocchi, T. Del Giacco, C. Rol, G. V. Sebastiani, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 3753; c) K. Mizuno, M. Ikeda, Y. Otsuji, *ibid.* 26 (1985) 461; J. Yoshida, T. Murata, S. Isoe, *ibid.* 27 (1986) 3373; R. M. Borg, R. O. Heuckeroth, A. J. Y. Lan, S. L. Quillen, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2728.
 [8] Wird Benzyltrimethylsilan anstelle von 1 photobromiert, entstehen an Siliciumverbindungen geringe Mengen Dimethyloctylsiloxan sowie Dimethyloctylsilylacetat als Hauptprodukt. Es wurden keine anderen Nebenprodukte gefunden.
 [9] J. O. Howell, J. M. Goncalves, C. Amatore, L. Klasinc, R. M. Wightman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3968. Übersichten über Mediumeffekte bei Elektronentransferreaktionen: D. Rehm, A. Weller, *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* 69 (1970) 183; J. Mattay, *Angew. Chem.* 99 (1987) 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 825; M. A. Fox, M. Chanon (Hrsg.): *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam 1988, Section 3 in Part B.
 [10] Über einen höheren Wert wird dagegen in [7a] berichtet.
 [11] Es wäre ebenfalls denkbar, daß das Benzyltrimethylsilan-Radikalkation durch Bestrahlung des Charge-Transfer-Komplexes zwischen 1 und Br₂ entsteht [12]:

$$(\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3, \text{Br}_2) \xrightarrow{h\nu} (\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3, \text{Br}_2)^* \rightarrow \text{PhCH}_2\text{SiMe}_3^+ \text{Br}_2^-$$
 Die Anregung des Charge-Transfer-Komplexes ist jedoch unwahrscheinlich, da λ_{max} in CCl₄ bei ungefähr 300 nm liegt, für AcOH/TFA aber niedrigere Werte zu erwarten sind [13].
 [12] J. K. Kochi, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1227.
 [13] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4116.
 [14] Es entstehen auch geringe Mengen an kernbromierten Produkten, für die nachgewiesen wurde, daß es sich ausschließlich um Bromierungsprodukte von 2 im Dunkeln handelt.

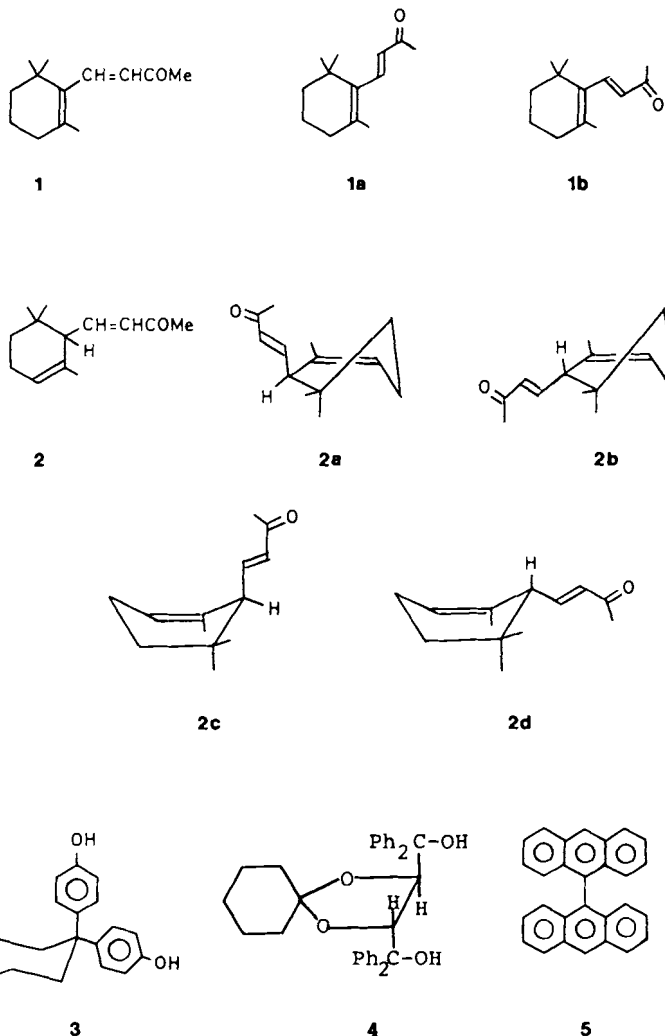
Isolierung einzelner Konformationsisomere von α - und β -Ionon durch Einschlußkomplexbildung

Von Fumio Toda*, Koichi Tanaka und Takaji Fujiwara

Untersuchungen zur Konformation von β -Ionon 1 sind deshalb interessant, weil diese Verbindung mit dem Chromophor Retinal eng verwandt ist, dessen Bindung innerhalb von Rhodopsin konformationsabhängig ist^[1]. Bislang ist es

aber noch nicht gelungen, Konformationsisomere von 1 zu isolieren. Einige Arbeitsgruppen haben NMR-spektroskopisch die Konformation von β -Ionon in Lösung untersucht und dabei herausgefunden, daß es unter diesen Bedingungen überwiegend in der *s-cis*-Form 1b vorliegt^[2].

Wir berichten nun über die Isolierung des *s-trans*-(1a)- und des *s-cis*-Konformers (1b) von β -Ionon in Form von Einschlußkomplexen mit den Wirtsverbindungen 3^[3] bzw. 4^[4]. Ferner beschreiben wir die Isolierung der quasi-Sesselform mit axialer Enongruppe (2a) von α -Ionon 2 durch Bildung einer Einschlußverbindung mit 9,9'-Bianthryl 5^[5].



β -Ionon 1 bildet mit 3 die Einschlußverbindung 6. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß 1 in diesem Komplex in nahezu planarer *s-trans*-Form 1a zwischen zwei Wirtsmolekülen 3 eingeschlossen ist (Abb. 1)^[6]. Energetisch wäre es günstiger, wenn 3 einen Hohlraum bilden würde, der 1a durch van-der-Waals-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken bindet.

Verbindung 4 bildet dagegen mit 1 einen 1:1-Komplex 7, in dem 1 in der *s-cis*-Form 1b vorliegt. Da 7 keine brauchbaren Kristalle lieferte, konnte von diesem Komplex keine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die *s-cis*-Konformation von 1 in 7 wurde statt dessen spektroskopisch abgesichert. So findet sich im IR-Spektrum die C=O-Bande von 1b im Komplex 7 ($\tilde{\nu} = 1675 \text{ cm}^{-1}$) bei höheren Wellenzahlen als die C=O-Bande von 1a in 6 ($\tilde{\nu} = 1590 \text{ cm}^{-1}$). Es ist bekannt, daß die Carbonylgruppe in *s-cis*-Enonen bei

[*] Prof. Dr. F. Toda, Dr. K. Tanaka
 Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering
 Ehime University, Matsuyama, Ehime 790 (Japan)
 Prof. Dr. T. Fujiwara
 Department of Chemistry, Faculty of Science
 Shimane University, Matsue, Shimane 690 (Japan)