

Abb. 1. Experimentelle Radialverteilungsfunktion für $(\text{C}(\text{O})\text{F})_2\text{O}_2$ und Differenzkurve. Die Lage der interatomaren Abstände ist durch senkrechte Balken angegeben.

bonylgruppen führten für diesen Winkel zu Werten von kleiner als 5° mit Standardabweichungen derselben Größe. Wegen hoher Korrelationen konnte die C-F-Bindungslänge im least-squares-Verfahren nicht angepaßt werden^[7]. Die Ergebnisse der Elektronenbeugungsuntersuchung sind zusammen mit den berechneten Strukturparametern in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete Strukturparameter für $(\text{C}(\text{O})\text{F})_2\text{O}_2$.

	E.B. [a]	HF/3-21G	HF/6-31G*
C=O	116.6(3)	117.2	116.0
C-F	132.0 [b]	132.0	129.0
O-C	135.5(4)	137.9	134.2
O-O	141.9(9)	144.5	136.9
O-C=O	128.8(10)	127.7	128.1
O-C-F	104.3(5)	105.6	105.6
F-C=O [c]	126.9(12)	126.7	126.3
O-O-C	109.4(9)	109.0	110.6
$\delta(\text{C-O-O-C})$	83.5(14)	87.3	89.5
$\delta(\text{O-O-C=O})$	0.0 [b]	6.4	4.1

[a] r_e -Abstände [pm] und L_e -Winkel $^\circ$ aus Elektronenbeugungsuntersuchung. Fehlergrenzen beziehen sich auf die letzte Stelle und sind 3 σ -Werte. [b] Nicht verfeinert. [c] Abhängiger Parameter.

Die berechneten Werte hängen teilweise stark von der Größe des Basissatzes (3-21G oder 6-31G*) ab, besonders der O-O-Abstand, wobei die Bindungslängen generell durch den kleineren Basissatz besser wiedergegeben werden. Die Übereinstimmung bei den Bindungswinkeln ist ausgezeichnet, und auch der experimentelle Diederwinkel wird durch diese ab-initio-Rechnungen zufriedenstellend reproduziert. Bei anderen Peroxiden^[8] wird der experimentelle Diederwinkel nur durch Rechnungen, die Elektronenkorrelation berücksichtigen, richtig vorhergesagt. Der Diederwinkel im Bis(fluorcarbonyl)peroxid ist extrem klein ($83.5(14)^\circ$), entgegen der aufgrund einer möglichen Konjugation zwischen den C=O- π -Bindungen erwarteten Aufweitung. Er ist vergleichbar mit den entsprechenden Winkeln in F_2O_2 und Cl_2O_2 . Diese Peroxide tragen stark elektronenziehende Substituenten und haben Diederwinkel von kleiner als 90° , die sich mit dem zuvor beschriebenen Bindungsmodell nur dann erklären lassen, wenn man eine anziehende Wechselwirkung zwischen den Substituenten annimmt. Die nach Mulliken berechneten Überlappungspopulationen (HF/6-31G*) zwischen den Atomen der beiden Fluorcarbonylgruppen sind tatsächlich zum Teil geringfügig positiv (+0.002 a. u. für $\text{C}\cdots\text{C}'$, +0.007 a. u. für $\text{C}\cdots\text{O}_2'$), und die Summe dieser Wechselwirkungen (+0.014 a. u.) entspricht einer Anziehung

zwischen diesen beiden Substituenten. Diese Anziehung zwischen den Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen beider Carbonylgruppen ($\text{C}\cdots\text{O}_2'$) bewirkt die theoretisch vorhergesagte Verdrehung der Carbonylgruppen um die O-C-Bindungen von ca. 4° bzw. 6° , die zu einer Verkürzung der $\text{C}\cdots\text{O}_2'$ -Abstände führt. Diese geringfügige Verdrehung konnte in der Elektronenbeugungsuntersuchung nicht festgestellt werden.

Experimentelles

$(\text{C}(\text{O})\text{F})_2\text{O}_2$ ist bereits seit mehr als 20 Jahren bekannt und wurde nach der Methode von Talbot dargestellt [9]. Die Streuintensitäten wurden mit einem Balzers-Gasdiffraktographen KD-G2 [10] bei zwei Kameraabständen (25 und 50 cm) mit einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Die Bestimmung der Elektronenwellenlänge erfolgte mit einer Eichbeugung an ZnO-Pulver. Die Temperatur der Probe betrug -45°C , die der Einlaßdüse 10°C . Zwei Photoplatten für jeden Kameraabstand wurden nach der üblichen Methode [11] ausgewertet und die Streuintensitäten in den s-Bereichen 20–180 nm^{-1} sowie 80–350 nm^{-1} für die Strukturanalyse verwendet. Dabei wurden die molekularen Streuintensitäten mit einer diagonalen Gewichtsmatrix modifiziert und bekannte Werte [12] für Streuamplituden und -phasen verwendet. Die ab-initio-Rechnungen wurden mit dem GAUSSIAN 86-Programm [13] unter Verwendung von 3-21G- und 6-31G*-Basissätzen auf einem Convex-C220 Rechner (ZDVAM, Universität Tübingen) durchgeführt.

Eingegangen am 13. März 1991 [Z 4494]

CAS-Registry-Nummer:

$(\text{C}(\text{O})\text{F})_2\text{O}_2$, 692-74-0.

- [1] a) R. L. Redington, W. B. Olson, P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 1311; b) C. J. Marsden, L. S. Bartell, F. P. Diodati, *J. Mol. Struct.* 39 (1977) 253; c) P. Zylka, H. Oberhammer, K. Seppelt, *ibid.* 243 (1991) 411; d) B. Haas, H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6146; e) D. Käss, H. Oberhammer, D. Brandes, A. Blaschette, *J. Mol. Struct.* 40 (1977) 65.
- [2] Diese Diederwinkel sind „effektive“ Werte aufgrund der Torsionsschwingung und die dem Minimum des O-O-Torsionspotentials entsprechenden Gleichgewichtswerte δ_e können davon erheblich abweichen: z. B. $\delta_e = 111.8^\circ$ in H_2O_2 und $119(4)^\circ$ in $(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$.
- [3] L. Hedberg, K. Hedberg, P. G. Eller, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 232.
- [4] M. Birk, R. A. Friedl, E. A. Cohen, H. M. Pickett, S. P. Sander, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 6588.
- [5] A. J. Kirby: *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin 1983.
- [6] C. O. Della Védova, *Dissertation*, Universität Bochum 1990.
- [7] Der C-F-Abstand wurde dem nach HF/3-21G berechneten Wert gleichgesetzt. Diese Methode ergibt sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen C-F-Abständen bei $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$ (H.-G. Mack, H. Oberhammer, C. O. Della Védova, *J. Phys. Chem.*, im Druck) und $(\text{C}(\text{O})\text{F})_2\text{S}_2$ (unveröffentlicht).
- [8] a) H.-G. Mack, D. Christen, H. Oberhammer, *Tetrahedron* 44 (1988) 7363; b) D. Cremer, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 4440.
- [9] R. L. Talbot, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 2095.
- [10] H. Oberhammer: *Molecular Structure by Diffraction Methods*, Vol. 4, The Chemical Society, London 1976, S. 24.
- [11] H. Oberhammer, W. Gombler, H. Willner, *J. Mol. Struct.* 70 (1981) 273.
- [12] J. Haase, *Z. Naturforsch.* A 25 (1970) 936.
- [13] M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. F. DeFrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. J. Fox, E. M. Fleuder, J. A. Pople, *GAUSSIAN 86*, Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh 1984.

Über den Ursprung der diastereofacialen Selektivität bei Additionsreaktionen an Cyclohexanone**

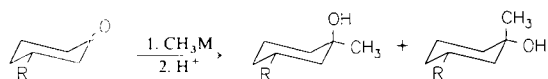
Von Gernot Frenking*, Klaus F. Köhler und Manfred T. Reetz

Über das Versagen des Felkin-Anh-Modells^[1] zur Erklärung der Diastereoselektivität bei der nucleophilen Addition

[*] Prof. Dr. G. Frenking, Dipl.-Chem. K. F. Köhler, Prof. Dr. M. T. Reetz Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Computerherstellern Silicon Graphics und Convex gefördert.

an substituierte Cyclohexanone und ähnliche Systeme sowie das alternative Cieplak-Modell^[2] wird in der Stereochemie viel diskutiert^[2, 3]. *Cieplak* konnte zeigen, daß bei 3-substituierten Cyclohexanonen der relative Anteil des axialen Angriffs des Nucleophils zunimmt, wenn der Substituent elektronegativer wird^[2 b]. Dieselbe Tendenz wurde auch bei der Addition von Elektrophilen an 3-substituierte Methylencyclohexane beobachtet (Schema 1)^[2 b].



Schema 1. Angriff eines Nucleophils CH_3M , beispielsweise CH_3Li , an ein Cyclohexanon.

Cieplaks Erklärung dieser Ergebnisse basiert auf einer recht paradoxen Annahme: Die stereoelektronische Kontrolle bei Reaktionen von Cyclohexanonsystemen wird auf eine Elektronenabgabe aus den besetzten Orbitalen des Cyclohexanringes in das leere, antibindende σ^* -Orbital der entstehenden Bindung zurückgeführt (Abb. 1).

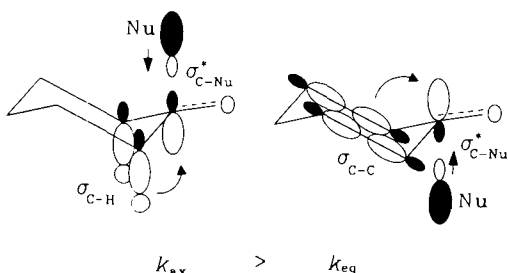


Abb. 1. Das Cieplak-Modell [2] für die verschiedenen Wechselwirkungen bei axialem und äquatorialem Angriff von Nucleophilen an Cyclohexanone.

Wir halten die Interpretation von *Cieplak* aus mehreren Gründen für zweifelhaft. Erstens ist es schwierig zu verstehen, warum solche Orbitalwechselwirkungen nur für Cyclohexanonsysteme und nicht auch für andere Moleküle gelten sollen^[4]. Zweitens steht eine Theorie, die den bevorzugten Reaktionsverlauf mit einer leichter möglichen Elektronenverschiebung in das antibindende Orbital der entstehenden Bindung erklärt, im vollständigen Widerspruch zum Konzept der erlaubten und verbotenen Reaktionen in der Terminologie der Orbitalwechselwirkungen und zum Grenzorbitalmodell (FMO)^[5]. Da das FMO-Modell eines der erfolgreichsten Modelle für die Beschreibung von organischen Reaktionen ist^[5], erscheint es unwahrscheinlich, daß in Cyclohexanon ein Anti-FMO-Mechanismus, wie ihn das Cieplak-Modell beschreibt, gelten soll.

In diesem Beitrag zeigen wir, daß die Diastereoselektivität der von *Cieplak* beobachteten^[2 b] Addition an 3-substituierte Cyclohexanone ohne Schwierigkeiten mit dem FMO-Modell erklärt werden kann. Dazu wurden die Übergangszustände für den axialen (a) und äquatorialen (e) Angriff von LiH an Cyclohexanon ($1^*(a)$, $1^*(e)$) und 3(e)-Fluorocyclohexanon ($2^*(a)$, $2^*(e)$) mit ab-initio-quantenchemischen Methoden^[6] berechnet. Die optimierten Geometrien und deren relative Energien zeigt Abbildung 2. Die relativ großen Abstände, die zwischen dem Carbonyl-C-Atom und dem angreifenden Hydrid-Ion für $1^*(a)$, $1^*(e)$, $2^*(a)$ und $2^*(e)$ berechnet werden, weisen auf frühe Übergangszustände hin. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in anderen theoretischen Untersuchungen über die Addition von Lithiumhydrid an

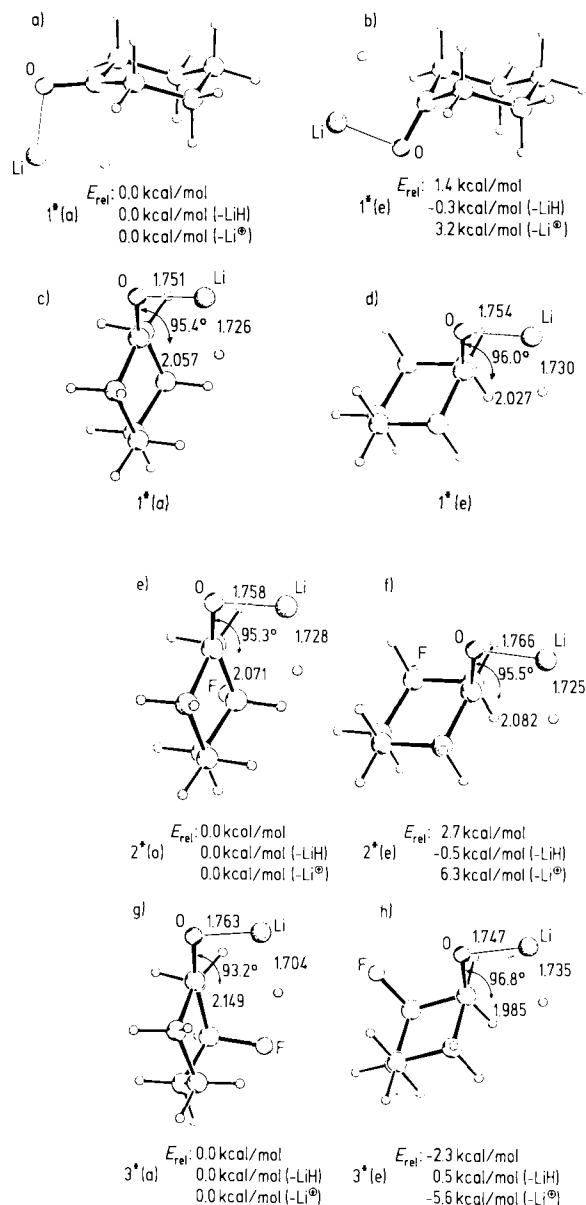


Abb. 2. Optimierte Übergangszustände (HF/3-21G) des LiH-Angriffs an Cyclohexanone. a) Axialer Angriff an Cyclohexanon $1^*(a)$; b) äquatorialer Angriff an Cyclohexanon $1^*(e)$; c) wie a), diese Ansicht zeigt, daß das angreifende Nucleophil *trans* zu einer C-H-Bindung steht; d) wie b), diese Ansicht zeigt, daß das angreifende Nucleophil *trans* zu einer C-C-Bindung steht; e) axialer Angriff an 3(e)-Fluorocyclohexanon $2^*(a)$; f) äquatorialer Angriff an 3(e)-Fluorocyclohexanon $2^*(e)$; g) axialer Angriff an 3(a)-Fluorocyclohexanon $3^*(a)$; h) äquatorialer Angriff an 3(a)-Fluorocyclohexanon $3^*(e)$. Interatomare Abstände sind in Å, relative Energien in kcal mol^{-1} auf MP2/6-31G(d)//HF/3-21G-Niveau angegeben.

Carbonylverbindungen gefunden^[4, 7]. Der axiale Angriff von LiH an Cyclohexanon ist nach unseren theoretischen Berechnungen (MP2/6-31G(d)//HF/3-21G) relativ zum äquatorialen Angriff um $1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ bevorzugt. Dies steht in Übereinstimmung mit Experimenten, die zeigen, daß man bei der Reduktion von 4-*tert*-Butylcyclohexanon mit LiAlH_4 ein Verhältnis von 92:8 von äquatorial zu axial positionierter OH-Gruppe erhält^[8]. Ein Fluorsubstituent in 3(e)-Position von Cyclohexanon erhöht die berechnete Energiedifferenz. Der Übergangszustand für den axialen Angriff $2^*(a)$ ist $2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ niedriger als $2^*(e)$ (Abb. 2). Unsere Berechnungen der relativen Energien von $1^*(a)$, $1^*(e)$, $2^*(a)$ und $2^*(e)$ stimmen mit der Beobachtung überein^[2 b], daß ein elektronegativer Substituent in der 3(e)-Position von Cyclohexanon den axialen Angriff begünstigt.

Warum sind die Übergangszustände für den axialen Angriff 1*(a) und 2*(a) energetisch günstiger als 1*(e) bzw. 2*(e)? Houk et al.^[4a] schlugen vor, daß der Übergangszustand für den axialen Angriff eines Nucleophils an Cyclohexanon ohne bedeutende Ringspannung gebildet werden kann, während der äquatoriale Angriff Torsionsspannungen im Ring erzeugt. Wir haben gezeigt^[4c], daß bei der LiH-Addition an 2-Chlorpropanal die Energiedifferenz zwischen den Cram- und Anti-Cram-Übergangszuständen allein durch die unterschiedliche Energie der Substratfragmente und nicht durch die Wechselwirkungsenergie zwischen LiH und dem Substrat bewirkt wird. Abbildung 2 zeigt die relative Energie von 1*(a), 1*(e), 2*(a) und 2*(e), berechnet ohne LiH, aber mit festgehaltener Geometrie des Substrates. Die Energieunterschiede zwischen den Cyclohexanonfragmenten des axial und äquatorial substituierten Übergangszustandes sind dann sehr gering und begünstigen sogar leicht den äquatorialen Angriff. Dies ist ein Argument gegen die Hypothese von Houk et al. Daraus folgt, daß die unterschiedliche Stabilität der Übergangszustände auf Wechselwirkungen zwischen Substrat und LiH zurückgeführt werden müssen. Abbildung 2 zeigt auch die Energien der Übergangszustände ohne Li⁺, wobei die Geometrien des anionischen Fragments festgehalten wurden. Die Berechnungen ergeben, daß 1*(a) gegenüber 1*(e) durch die bessere Wechselwirkung des Ketons mit dem Hydrid-Ion begünstigt ist (3.2 kcal mol⁻¹). Der entsprechende Energieunterschied zwischen 2*(a) und 2*(e) beträgt 6.3 kcal mol⁻¹. Die Bevorzugung des axialen Angriffs von LiH an 3(e)-Fluorocyclohexanon ist also auf eine bessere elektronische Wechselwirkung des Ketons mit dem angreifenden Nucleophil zurückzuführen und nicht auf die unterschiedliche Deformation des Substrates im Übergangszustand, wie es für Cyclohexanone^[4a] vorgeschlagen und für acyclische Verbindungen^[4c] berechnet wurde.

Welche Art von Orbitalwechselwirkungen sind für die Energieunterschiede bei axialem oder äquatorialem Angriff verantwortlich? Nach der FMO-Theorie^[5] sollte der Reaktionsverlauf der Addition eines Nucleophils an eine Carbonylgruppe durch die Orbitalwechselwirkung zwischen dem HOMO des Nucleophils und dem ($\pi^*_{C=O}$)-LUMO des Cyclohexanons kontrolliert werden. Nach diesem Modell sind axialer und äquatorialer Angriff durch die ungleiche Elektronendichteverteilung des LUMOs auf den gegenüberliegenden Seiten der Carbonyl- π -Bindungsachse unterschiedlich. Abbildung 3 zeigt, daß das LUMO von Cyclohexanon

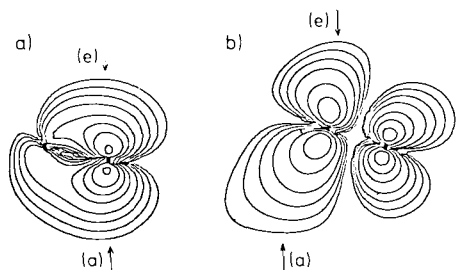


Abb. 3. Plot des C=O- π -Orbitals von Cyclohexanon. Die Atome sind als Punkte dargestellt, Kohlenstoff ist jeweils links, Sauerstoff rechts platziert (6-31G(d)//3-21G). a) $\pi_{C=O}$; b) $\pi^*_{C=O}$. Die Konturlinien entsprechen Elektronendichten von 0.001, 0.002, 0.004, 0.008, 0.02, 0.04, 0.08, 0.2 atomaren Einheiten.

auf der axialen Seite deutlich größer ist als auf der äquatorialen Seite. Dieser Unterschied wird durch den Beitrag der 2s-Orbitale von C und O der Carbonylgruppe zum π^* -LUMO bestimmt. Tabelle 1 zeigt die Koeffizienten der 2s- und 2p-AOs^[9] des Carbonylkohlenstoffs. Der Beitrag des 2s-AO

Tabelle 1. Orbitalkoeffizienten [9] (HF/6-31G(d)//HF/3-21G) des π - und π^* -Orbitals der exocyclischen Doppelbindung am C₂-Atom für Cyclohexanon und Methylcyclohexan (Cy), 3(e)-Fluorocyclohexanon und 3(e)-Fluormethylcyclohexan (3F-Cy, e) und 3(a)-Fluorocyclohexanon (3F-Cy, a).

		Cyclohexanon		Methylcyclohexan	
		$\pi_{C=O}$	$\pi^*_{C=O}$	$\pi_{C=C}$	$\pi^*_{C=C}$
Cy	2s(o)	-0.06	-0.26	-0.02	-0.16
	2p _x (o)	0.08	0.21	0.14	0.29
	2p _y (o)	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00
	2p _z (o)	0.08	0.43	0.24	0.48
3F-Cy e	2s(o)	-0.08	-0.28	-0.03	-0.17
	2p _x (o)	-0.05	-0.14	-0.10	-0.24
	2p _y (o)	-0.03	-0.14	-0.06	-0.21
	2p _z (o)	0.09	0.47	0.25	0.50
3F-Cy a	2s(o)	-0.04	-0.21		
	2p _x (o)	-0.07	0.23		
	2p _y (o)	0.01	0.07		
	2p _z (o)	0.10	0.41		

(0.26) ist erheblich und bewirkt eine klare Bevorzugung des axialen Angriffs^[10].

Die ungleiche Elektronendichteverteilung des LUMOs wurde zuerst von Klein^[11] als Grund für den bevorzugten axialen Angriff vorgeschlagen. Er vermutete, daß Hyperkonjugation der Ring-C-C-Bindungen mit der Carbonyl- π -Bindung die größere Ausdehnung des LUMOs auf der axialen Seite verursacht (Abb. 4). Klein schlug allerdings auch

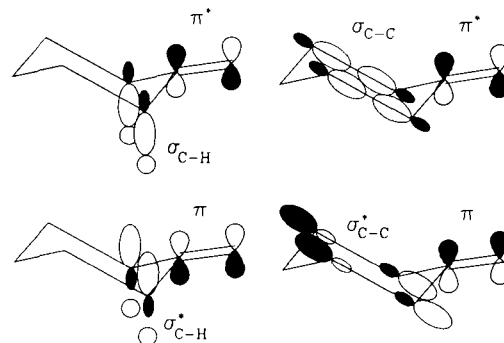


Abb. 4. Schematische Darstellung der Hyperkonjugation zwischen dem exocyclischen π -Orbital und den (β)C-C- und C-H-Orbitalen des Cyclohexanons.

vor, daß das besetzte π -Orbital der exocyclischen Doppelbindung auf der äquatorialen Seite des trigonalen Zentrums ausgedehnter sein sollte, d.h. bei elektrophilen Additionen an Methylcyclohexan wäre der äquatoriale Angriff begünstigt. Diese Voraussage widerspricht vielen experimentellen Daten^[2b, 8]. Tabelle 1 zeigt die AO-Koeffizienten des besetzten CO- π -Orbitals. Die Vorzeichen der Koeffizienten von HOMO und LUMO sind gleich! Dies zeigt, daß sowohl das CO- π -Orbital als auch das CO- π^* -Orbital räumlich stärker auf der axialen Seite der Carbonylbindung ausgedehnt sind. Das gleiche Ergebnis findet man für das π - und π^* -Orbital der exocyclischen Doppelbindung in Methylcyclohexan (Tabelle 1). Die FMO-Theorie sagt damit voraus, daß Orbitalwechselwirkungen bei der Addition kleiner Nucleophile an Cyclohexanone und bei der elektrophilen Addition an Methylcyclohexane aus elektronischen Gründen axialen Angriff bevorzugen. Dieses Ergebnis stimmt mit den experimentellen Beobachtungen überein^[2b, 8].

Wie bereits erwähnt, erklärte Klein^[11] die Bevorzugung des axialen Angriffs bei nucleophilen Additionen und die des äquatorialen Angriffs bei elektrophilen Additionen an die exocyclische Doppelbindung durch Hyperkonjugation des

(C₂)p-Orbitale mit dem (β)C-C-σ-Orbital (Abb. 4). Er nahm weiter an, daß die Hyperkonjugation des (C₂)p-Orbitals mit dem (β)C-H-σ-Orbital weniger wichtig ist. Die Analyse der natürlichen Bindungsorbitale (NBO)^[12] von Cyclohexanon zeigt jedoch, daß das π*_{C=O}-Orbital stärker mit dem (β)C-H-σ-Orbital in Wechselwirkung tritt als mit dem (β)C-C-σ-Orbital. Da die Wechselwirkungen von π_{C=O}- und π*_{C=O}-Orbitalen mit bindenden und antibindenden (β)C-H- und (β)C-C-Orbitalen alle symmetriee erlaubt sind, ist es a priori schwierig vorauszusagen, welche Wechselwirkungen dominieren, ohne quantenmechanische Rechnungen durchzuführen.

Welchen Einfluß hat das Fluoratom in der 3(e)-Position von Cyclohexanon auf die relative Größe der π-Orbitale auf der axialen und äquatorialen Seite der C-O-Bindung? Tabelle 1 zeigt die AO-Koeffizienten am Carbonyl-C-Atom der relevanten Orbitale. Der Beitrag des 2s(C)-AOs im π-Orbital ist größer beim 3(e)-Fluorcyclohexanon als in Cyclohexanon. Demnach sagt die FMO-Theorie richtig voraus, daß ein elektronegativer Substituent in der 3(e)-Position von Cyclohexanon die Bevorzugung des axialen Angriffs noch verstärkt. Tabelle 1 zeigt weiter, daß der Beitrag des 2s(C)-AOs zu den π-Orbitalen im 3(a)-Fluorcyclohexanon kleiner ist als im Cyclohexanon. In der Tat sagen unsere Berechnungen der Übergangszustände 3*(a) und 3*(e) (Abb. 2) eine Bevorzugung des äquatorialen Angriffs bei der LiH-Addition an 3(a)-Fluorcyclohexanon voraus. Der äquatoriale Angriff wird um 2.3 kcal mol⁻¹ günstiger als der axiale berechnet. Der Grund dafür ist die bessere Wechselwirkung zwischen dem Hydrid-Ion und 3(a)-Fluorcyclohexanon (5.6 kcal mol⁻¹, Abb. 2). Dies ist ein weiteres Argument gegen das Cieplak-Modell^[2], das einen axialen Angriff unabhängig davon vorhersagt, ob der elektronegative Substituent in axialer oder äquatorialer Position steht. Der Übergangszustand für den axialen Angriff ist zusätzlich aufgrund der sterischen Wechselwirkung zwischen dem Fluorsubstituenten und dem Hydrid-Ion benachteiligt. Unsere Voraussage, daß ein elektronegativer Substituent in 3(a)-Stellung in Cyclohexanon bevorzugt äquatorial von einem Nucleophil angegriffen wird, muß noch experimentell nachgewiesen werden.

Die durch elektronische Wechselwirkungen verursachte Bevorzugung des axialen Angriffs an Cyclohexanon kann allerdings durch andere Faktoren zugunsten des äquatorialen Angriffs übertroffen werden, zum Beispiel durch sterische Wechselwirkungen im Falle von räumlich anspruchsvollen Nucleophilen^[13].

Eingegangen am 19. April 1991 [Z 4514]

CAS-Registry-Nummern:

LiH, 7580-67-8; Cyclohexanon, 108-94-1; 3-Fluorcyclohexanon, 167409-00-7; Methylencyclohexan, 1192-37-6; 3-Fluormethylencyclohexan, 135256-49-4.

- [1] a) M. Chérest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2201, 2205; b) N. T. Anh, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 62.
- [2] a) A. S. Cieplak, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4540; b) A. S. Cieplak, B. D. Tait, C. R. Johnson, *ibid.* 111 (1989) 8447.
- [3] a) M.-H. Lin, J. E. Silver, W. J. Noble, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 5155; b) G. Metha, F. A. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6140; c) Y. Nagao, M. Goto, M. Ochiai, *Chem. Lett.* 1990, 1507.
- [4] a) Y.-D. Wu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 908; b) S. S. Wong, M. N. Paddon-Row, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 456; c) G. Frenking, K. F. Köhler, M. T. Reetz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] a) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 57; b) I. Fleming: *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York 1976.
- [6] Die Geometrien und Schwingungsfrequenzen wurden auf HF/3-21G-Niveau, Gesamtenergien auf MP2/6-31G(d)-Niveau berechnet. Dazu wurde die Convex-Version des GAUSSIAN 90 Programmpakets benutzt: M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foreman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzales, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA 1990.

- [7] E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, K. N. Houk, Y.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5560.
- [8] a) E. Eliel, R. S. Ro, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 5992; b) E. Eliel, S. R. Schroeter, *ibid.* 87 (1965) 5031.
- [9] Es sind die 2p(o)-Koeffizienten des 6-31G(d) Basissatzes dargestellt, die 2p(i)-Koeffizienten sind viel kleiner, zeigen aber den gleichen Trend.
- [10] Das Vorzeichen des 2p-AOs auf der axialen Seite ist das gleiche wie das des 2s-Anteils im HOMO und im LUMO. Daher sind die Grenzorbitale auf der axialen Seite des Cyclohexanonrings größer und auf der äquatorialen Seite kleiner.
- [11] a) J. Klein, *Tetrahedron Lett.* 1983, 4307; b) J. Klein, *Tetrahedron* 30 (1974) 3349.
- [12] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 889.
- [13] E. C. Ashby, J. T. Laemmle, *Chem. Rev.* 75 (1975) 521.

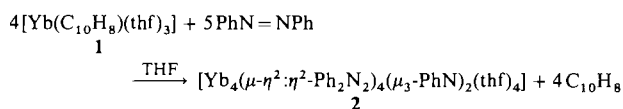
Reduktion von Azobenzol durch Naphthalin-ytterbium: Ein vierkerniger Ytterbium(III)-Komplex mit 1,2-Diphenylhydrazido(2-) und Phenylimido-Liganden**

Von Alexander A. Trifonov, Mikhail N. Bochkarev*, Herbert Schumann* und Jörg Loebel

Ytterbiumhalogenide sind in der Lage, N₂ bei Anwesenheit von Naphthalinalkalimetall-Verbindungen unter milden Bedingungen bis zu N³⁻ zu reduzieren^[1-3], wobei es bisher jedoch nicht gelang, stickstoffhaltige Zwischenprodukte zu isolieren. [{Sm(η⁵-C₅Me₅)₂}]₂N₂, der erste N₂-Komplex eines Lanthanoids, wurde beim Umkristallisieren von [Sm(η⁵-C₅Me₅)₂] in N₂-Atmosphäre erhalten^[4]. Decamethylsamarocen reagiert auch mit Azobenzol unter Bildung von drei unterschiedlichen Samarium(III)-Komplexen mit reduzierten Azobenzoleinheiten als Brückenliganden^[5,6]. Azobenzol wird ebenfalls von Dicyclopentadienylytterbium(II) unter Bildung von [{Yb(η⁵-C₅H₅)(thf)}₂(N₂Ph₂)₂] reduziert^[6].

Wir untersuchten die Reaktion von Azobenzol mit einem aus Ytterbium(II)-iodid und Naphthalinlithium erhaltenen Reagens als Modell für eine möglicherweise über eine N₂-Fixierung am Ytterbium ablaufende N₂-Reduktion und berichten hier über die Isolierung eines stabilen Zwischenproduktes, das laut Röntgenstrukturanalyse als vierkerniger Ytterbium(III)-Komplex vorliegt.

Ytterbium(II)-iodid reagiert mit Naphthalinlithium in THF unter Bildung eines schwarzen, pyrophoren Pulvers, das zum großen Teil aus [Yb(C₁₀H₈)(thf)₃] 1 besteht^[7]. Gibt man 1 in dieser Form zu einer Lösung von Azobenzol in THF bei 20 °C, so färbt sich diese rotbraun. Nach ca. einer Woche scheiden sich tiefrote Kristalle von 2 ab, die sich anschließend nicht mehr in organischen Lösungsmitteln lösen.



2 weist bei Raumtemperatur das für Yb^{III}-Verbindungen zu erwartende magnetische Moment von μ_{eff} = 4.3 BM auf.

[*] Prof. Dr. M. N. Bochkarev, Dr. A. A. Trifonov
Institut für Organometallchemie
Akademie der Wissenschaften
Nizhny Novgorod (UdSSR)
Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. J. Loebel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

[**] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 65. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 64. Mitteilung: H. Schumann, L. Esser, J. Loebel, A. Dietrich, D. van der Helm, Xinhua Ji, *Organometallics*, im Druck.