

Die absolute Konfiguration der Hydrazone **3** und damit auch der Ketoester **4** wurde durch Röntgenstrukturanalyse von (*S,S*)-**3e** aufgeklärt (Abb. 1)^[10]. Die ermittelte (*S*)-Konfiguration am neu erzeugten stereogenen Zentrum steht mit dem postulierten Mechanismus bei elektrophilen Substitutionen via SAMP-/RAMP-Hydrazone in Einklang^[14].

Die Methode ermöglicht erstmals die hochenantioselektive Übertragung einer homologen Pyruvat-Einheit auf Elektrophile^[16]. Erste enzymmimetische Anwendungen des neuen Verfahrens in asymmetrischen Aldolreaktionen sind vielversprechend und eröffnen einen einfachen und stereoselektiven Zugang zu wichtigen Natur- und Wirkstoffen^[17].

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 6.6 mmol Lochmann-Schlosser-Base (hergestellt durch Zugabe von 4.4 mL einer 1.5 M-Lösung von *n*BuLi in *n*-Hexan zu einer Lösung von 0.74 g Kalium-*tert*-butylalkoholat in 20 mL THF bei -78°C unter Argon) werden bei -90°C 1.30 g (3 mmol) des Hydrazons (*S*)-**2** gelöst in 4 mL THF unter Rühren langsam zugetropft. Man rührt 2 h und läßt dabei auf -78°C aufwärmen. Dann wird auf -100°C gekühlt und 6.6 mmol des Alkylhalogenids gelöst in 3 mL THF werden langsam zugetropft. Die Temperatur wird 2 h bei -100°C gehalten, und dann läßt man die Lösung innerhalb von ca. 12 h auf ca. -10°C aufwärmen. Die Lösung wird durch Zugabe von 0.4 g (6.6 mmol) Eisessig/2 mL Wasser neutralisiert und in 200 mL Ether aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wird die etherische Phase mit 10 mL Pufferlösung (pH 7) und 10 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das rohe Hydrazon durch Flash-Chromatographie gereinigt (Kieselgel, Petrolether/Essigester 9:1). Zur Spaltung wird 1 mmol des Hydrazons in ca. 50 mL CH_2Cl_2 gelöst und unter Argon auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird solange Ozon durch die Lösung geleitet, bis die Reaktion beendet ist (DC-Kontrolle). Nach Vertreibung des überschüssigen Ozons im Argonstrom läßt man auf Raumtemperatur aufwärmen, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und reinigt das Produkt durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/Essigester/Isopropanol, 95:5:1). Alternativ kann das Hydrazon mit Hilfe von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ gespalten werden. Dazu wird 1 mmol des Hydrazons in 10 mL Aceton/1 mL Wasser gelöst und 0.38 mL (3 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ werden zugetropft. Anschließend werden 0.15 g (5 mmol) Paraformaldehyd zugegeben, und es wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur vollständigen Reaktion werden nochmals 0.38 mL (3 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zugetropft und es wird weitere 12–24 h gerührt (DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 100 mL Ether aufgenommen, mit 5 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung und 5 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Einengen wird das Produkt wie oben beschrieben durch Flash-Chromatographie gereinigt.

Eingegangen am 3. Dezember 1991 [Z 5051]

- [1] F. M. Unger, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1980**, *38*, 323; R. Schauer, *ibid.* **1982**, *40*, 132.
- [2] a) J. M. Brown in *Compr. Org. Chem.* (Hrsg.: D. H. R. Barton, W. D. Ollis), Pergamon Press, Oxford, **1979**, Vol. 2, S. 779; b) A. J. L. Cooper, J. Z. Ginos, A. Meister, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 321.
- [3] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 239.
- [4] a) C. G. Wermuth, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 1435; b) R. R. Schmidt, R. Betz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 430; c) R. Metternich, W. Lüdi, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3923; d) A. Esswein, R. Betz, R. R. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 131; e) R. Koft, P. Dorff, R. Kullnig, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2936; f) A. Dondoni, G. Fantin, M. Fogagnolo, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6063; g) A. Dondoni, G. Fantin, M. Fogagnolo, P. Merino, *ibid.* **1990**, *31*, 4513; h) A. Dondoni, P. Mesino, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5294; i) I. Tapia, V. Alcazar, J. R. Moran, C. Caballero, M. Grande, *Chem. Lett.* **1990**, 697; j) D. R. Williams, J. W. Benbow, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5881; k) A. G. M. Barrett, D. Dhanak, S. A. Lebold, M. A. Russel, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1894.
- [5] D. Enders in *Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, **1984**, Vol. 3, S. 275.
- [6] D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Synth.* **1987**, *65*, 173, 183.
- [7] a) C. H. Heathcock, M. C. Pirrung, S. H. Montgomery, J. Lampe, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 4087; b) R. Häner, D. Seebach, *Chimia* **1985**, *39*, 356; c) M. P. Cooke, Jr., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1638; T. Vettiger, D. Seebach, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 189.
- [8] a) D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Prep. Proc. Int.* **1985**, *17*, 1; b) D. Enders, H. Eichenauer, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2933.
- [9] R. E. Gawley, E. J. Termine, *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 15.
- [10] Geeignete Einkristalle wurden bei Raumtemperatur aus *n*-Hexan gewonnen. Orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (19), $a = 9.600$ (2), $b =$

13.109 (1), $c = 24.331$ (6) Å. Aus $V = 3062.0$ Å³, $M_{\text{ber}} = 522.73$ und $Z = 4$ ergibt sich eine berechnete Dichte von $\rho_{\text{ber}} = 1.134$ g cm⁻³. Gesamtzahl Elektronen pro Elementarzelle $F(000) = 1136$, $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54179$ Å, Graphitmonochromator) $\mu = 5.93$ cm⁻¹ (keine Absorptionskorrektur). Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer, $\Omega/2\theta$ -Scans, 20°C , 3581 unabhängige Reflexe ($\pm h + k + l$), davon 2625 beobachtet $I > 2\sigma(I)$, $R_m = 0.01$, $\sin \theta/\lambda_{\text{max}} = 0.628$ für Lösung und Verfeinerung. Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden GENSIN^[11], GENTAN^[12] unter Verwendung des XTAL3.0-Programmpakets^[13]. Wasserstoffpositionen berechnet. 344 Parameter verfeinert, $R = 0.090$ ($R_w = 0.097$), Restelektronendichte $0.3 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56193, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] „GENSIN“, V. Subramanian, S. R. Hall, *XTAL 3.0 Reference Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, J. M. Stewart), Universities of Western Australia and Maryland **1990**.
- [12] „GENTAN“, S. R. Hall *XTAL 3.0 Reference Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, J. M. Stewart), Universities of Western Australia and Maryland **1990**.
- [13] *XTAL 3.0 Reference Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, J. M. Stewart), Universities of Western Australia and Maryland **1990**.
- [14] a) D. Enders, *Chem. Scr.* **1985**, *25*, 139; b) D. Enders, G. Bachstädter, K. A. M. Kremer, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1522.
- [15] E. Keller, *Chem. Unserer Z.* **1986**, *20*, 178.
- [16] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und Spektren (NMR, IR, MS).
- [17] D. Enders, H. Dyker, unveröffentlichte Ergebnisse.

Die Addition von Benzylradikalen an Alkene: Zur Rolle von Radikaldeformationen im Übergangszustand**

Von Károly Héberger, Manfred Walbinder
und Hanns Fischer*

Die Geschwindigkeit der Addition von Alkylradikalen an Alkene wird stark durch polare und sterische Effekte von Radikal- und Alkensubstituenten beeinflusst, wenig aber durch die Reaktionsenthalpie, also die Stabilität der Edukt- und Produktradikale^[1]. Die Reaktionen sind recht exotherm (ΔH ca. 100 kJ mol^{-1}) und durchlaufen frühe Übergangszustände. Deshalb lassen sich die polaren Effekte oft befriedigend als Orbitalwechselwirkungen der ungestörten Reaktionspartner deuten. Berechnete Strukturen von Übergangszuständen^[2] variieren wenig mit Radikal und Substrat. Die neue C-C-Bindung ist noch lang (215–240 pm), der neue Bindungswinkel aber schon ausgeprägt (107 – 110°). Das angegriffene Alkenzentrum ist merklich deformiert, wenn auch nicht sehr stark, das andere wird wenig beeinflusst (Abb. 1). Meist ergeben die Berechnungen stark pyramidalisierte Radikalzentren.

In Fortsetzung unserer Arbeiten zu Radikaladditionen^[3] haben wir nun Geschwindigkeitskonstanten für die Addition des Benzylradikals und einiger *para*-substituierter Derivate an mono- und 1,1-disubstituierte Alkene bestimmt. Benzyl ist um etwa 50 kJ mol^{-1} mesomeriastabilisiert^[4] und über Additionsgeschwindigkeiten solcher Radikale ist nur wenig bekannt. Man schätzt, daß die Additionen zwar noch deutlich exotherm sind, aber doch weniger als die von Alkylradikalen^[5]. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten

[*] Prof. Dr. H. Fischer, Dr. K. Héberger^[+], Dipl.-Chem. M. Walbinder
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)

[+] Ständige Adresse: Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, H-1525 Budapest, Postfach 17 (Ungarn)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert.

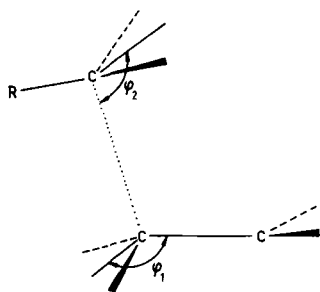


Abb. 1. Übergangszustand für die Addition von Alkylradikalen an Alkene. Berechnete Winklungen für $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$: $\varphi_1 = 160^\circ$, $\varphi_2 = 100^\circ$ gegen $\varphi_1 = 180^\circ$, $\varphi_2 = 90^\circ$ im Edukt- und $\varphi_1 = 125^\circ$, $\varphi_2 = 110^\circ$ im Produktzustand [2d].

der Addition zum Beispiel mit denen des eingehend untersuchten ^[3a, b] *tert*-Butylradikals sollte den Einfluß der Reaktionsenthalpie klären. Außerdem liegt die SOMO-Energie (SOMO = Singly Occupied Molecular Orbital) von Benzyl (IP = 7.2 eV) nahe der von *tert*-Butyl (IP = 6.7 eV)^[6]. Dieses Alkylradikal ist stark nucleophil: Die Konstanten stiegen mit sinkender LUMO-Energie der Alkene im Bereich $-2.48 \leq \text{EA} \leq -0.21$ eV sehr stark an. Aus der SOMO-Energie von Benzyl schließt man also auf ähnliche, vielleicht etwas geringere Nucleophilie. Schließlich kann durch *para*-Substitution die SOMO-Energie von Benzylradikalen von etwa -7.9 eV bis -6.3 eV verändert werden^[6], wobei die Stabilität wenig beeinflusst wird^[4b]. Nach den üblichen Grenzorbtalvorstellungen^[1a] sollte dies die Reaktivität ähnlich stark wie die entsprechende Änderung der Alken-LUMO-Energien beeinflussen.

In Abbildung 2 sind die Geschwindigkeitskonstanten von Benzyl und, zum Vergleich, von *tert*-Butyl^[7] als Funktion der Alken-LUMO-Energien dargestellt. Die lineare Korrela-

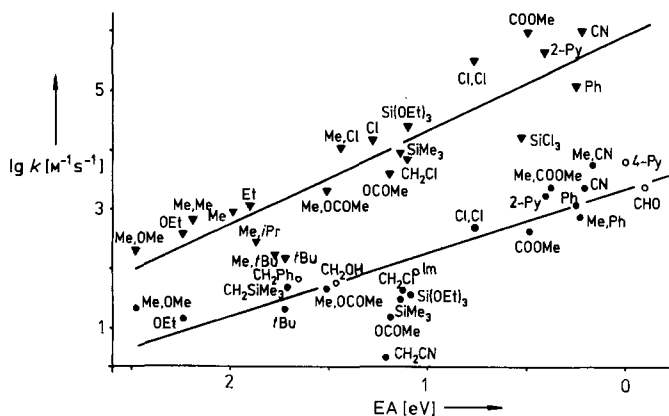


Abb. 2. Geschwindigkeitskonstanten für die Addition von Benzyl (●) und *tert*-Butyl (▼) an Alkene $\text{H}_2\text{C}=\text{CY}^1\text{Y}^2$ (o: EA geschätzt). Die Angaben bei den Symbolen der Benzyl- und *tert*-Butylradikale bezeichnen die Substituenten Y^1 und Y^2 des jeweiligen Alkens. Bei nur einer Angabe ist $\text{Y}^1 = \text{H}$ (siehe auch Tabelle 1). Im = Imidazolyl, 2-Py = 2-Pyridyl, 4-Py = 4-Pyridyl.

tion^[3] für Benzyl ($\lg k_{296}[\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}] = 3.36 + 1.14 \text{ EA}$; 24 Messungen, Korrelationskoeffizient $r = 0.87$) ist signifikant, aber schwächer als für *tert*-Butyl ($\lg k_{296}[\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}] = 5.95 + 1.61 \text{ EA}$; 21 Messungen, $r = 0.89$), also ist Benzyl, wie erwartet, etwas weniger nucleophil. Die starke Streuung ist nicht auf Meßungenauigkeiten zurückzuführen. Mit allen Alkenen reagiert Benzyl wesentlich langsamer als *tert*-Butyl, und es liegt nahe, dies der geringeren Exothermie der Addition zuzuschreiben. Dagegen spricht aber, daß die erhöhte Exothermie entsprechend bei der Bildung der Benzylradikale aus den entsprechenden Styrolen keine merkliche Beschleunigung bewirkt.

Außerdem beträgt der Unterschied der Aktivierungsenergie der Reaktionen von Benzyl und *tert*-Butyl rund 20 kJ mol^{-1} und ist für viele exotherme Reaktionen zu groß, um durch die mittlere Enthalpiedifferenz von 38 kJ mol^{-1} interpretiert werden zu können. In der Tabelle 1 sind die Additionskonstanten der *para*-substituierten Benzylradikale zusammengestellt. In erster Näherung sind alle gleich schwach nucleophil. Unterschiede im Detail sind zwar signifikant, lassen aber keine Korrelation mit den Radikal-SOMO-Energien^[6] oder den σ -Skalen für Benzylsubstituenten^[8] zu. Polare Orbitalwechselwirkungen scheinen also unsymmetrisch zu sein: Variationen der Alken-LUMO-Energie beeinflussen die Addition wesentlich stärker als dieselben Variationen der Radikal-SOMO-Energie.

Diese Ergebnisse sind durchaus mit den berechneten Strukturen von Übergangszuständen (Abb. 1) in Einklang. Eingehende Analysen der Aktivierungsenergie der Addition des Methylradikals an mehrere Alkene haben große Beiträge der zur Pyramidalisierung der Zentren notwendigen Deformationsenergie ergeben^[2a, d]. Dabei ist für diese Reaktionen der Beitrag des Radikals kleiner als der des Alkens, obwohl das Radikal stärker deformiert ist, weil es ein breites und flaches Inversionspotential aufweist. Ähnliches sollte für *tert*-Butyl gelten, das in einem Doppelminimumpotential rasch invertiert^[9]. Dagegen dürfte das Benzylgerüst wesentlich schwerer zu deformieren sein, worauf besonders die äußerst geringe Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinkopplungen der α -Protonen hinweist^[10]. Muß es nun wie Methyl^[2a, c] pyramidalisiert werden, um den Bereich anziehender Wechselwirkungen zu erreichen, so muß eine höhere Deformationsenergie aufgewendet werden, was die Aktivierungsenergie deutlich erhöht und die Reaktivität verringert. Eine beträchtliche Deformation des Radikalzentrums erklärt auch die fast fehlenden Einflüsse der Radikalsubstituenten (Tabelle 1), da mesomere und induktive Effekte geringer werden. Weiter kann sie die Unsymmetrie der Orbitalenergievariationen erklären, wenn das Radikal stärker als das Alken abgewinkelt wird. Generell fällt bei einem Vergleich mehrerer Radikale zudem auf, daß Radikalsubstituenten die Reaktivitäten stets nur schwach verändern. So sind viele Alkylradikale ähnlich nucleophil wie *tert*-Butyl^[1, 3], sogar Methyl, obwohl seine SOMO-Energie bei planarer Struktur recht tief liegt (IP = 9.8 eV). Erst starke Acceptorsubstituenten ändern das Reaktionsverhalten in ambi- und elektrophil^[1, 2, 3, 11].

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der Addition *para*-X-substituierter Benzylradikale an Alkene $\text{H}_2\text{C}=\text{CY}^1\text{Y}^2$ in $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Y^1, Y^2	X =	OMe [a]	Me [a]	H [a]	F [c]	CN [b]
H, OEt		12	32	14	18	260
H, <i>t</i> Bu		15	49	18	25	57
H, CH_2CN		28	10	3	8	< 10
H, OCO Me		36	25	14	27	20
Cl, Cl		1050	490	550	810	890
H, COOMe		2450	3000	450	1200	680
H, Ph		2300	2300	1300	2400	3400
H, CN		1800	2100	2200	3250	1400

[a] Lösungsmittel 2-Propanol. [b] Lösungsmittel *p*-Cyantoluol. [c] Lösungsmittel Toluol.

Wir stellen also die These auf, daß Benzyl und andere mesomeriestabilisierte Radikale nicht deshalb langsam reagieren, weil die Additionen weniger exotherm sind, sondern weil auch solche Radikale im Übergangszustand wie Methyl pyramidalisiert vorliegen. Aussagen über die Anordnung des Phenylrings müssen Berechnungen der Übergangsstrukturen vorbehalten bleiben.

Experimentelles

Die Konstanten wurden mit kinetischer ESR-Spektroskopie [3] und unter photochemischer Erzeugung der Benzylradikale durch Spaltung der entsprechenden symmetrischen Ketone [12] oder durch Reaktion primär photolytisch aus Di-*tert*-butylperoxid erzeugter *tert*-Butoxyradikale mit *p*-Cyantoluol ermittelt. Die Additionen erfolgten nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudoerster Ordnung, wie durch Variation der Alkenkonzentration nachgewiesen wurde. Für rasch reagierende Alkene identifizierte Produktradikale bestätigen den Angriff am unsubstituierten Zentrum. Die Daten aus Abbildung 2 und der Tabelle sind Mittelwerte aus fünf bis zehn Einzelmessungen mit Standardabweichungen von maximal 30%. Sehr schwierig meßbare kleine Werte könnten durch Nebenreaktionen etwas nach oben verfälscht sein.

Eingegangen am 14. Oktober 1991.
veränderte Fassung am 2. Januar 1992 [Z 4966]

- [1] a) B. Giese, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 771–782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 753–763; b) J. M. Tedder, *ibid.* **1982**, *94*, 433–442 bzw. **1982**, 401–410.
- [2] a) R. Arnaud, R. Subra, V. Barone, F. Leij, S. Olivella, A. Solé, N. Russo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1986**, *2*, 1517–1524; b) K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, D. C. Spellmeyer, N. G. Rondan, S. Nagase, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2874–2879; c) T. Fueno, M. Kamachi, *Macromolecules* **1988**, *21*, 908–912; d) C. Gonzales, C. Sosa, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2435–2440; e) M. Zipse, J. He, K. N. Houk, B. Giese, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4324–4325.
- [3] a) K. Münger, H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.* **1985**, *17*, 809–829; b) H. Fischer in *Substituent Effects in Radical Chemistry* (Hrsg.: H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi), Reidel, Dordrecht, **1986**, S. 123–142; c) I. Beranek, H. Fischer in *Free Radicals in Synthesis and Biology* (Hrsg.: F. Minisci), Kluwer, Amsterdam, **1989**, S. 303–316.
- [4] a) M. S. Conradi, H. Zeldes, R. Livingston, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2160–2161; b) A. M. de P. Nicholas, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 270–276.
- [5] a) Zum Beispiel für Benzyl + Ethen: $\Delta H = -62 \text{ kJ mol}^{-1}$, für *tert*-Butyl + Ethen: $\Delta H = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$. H_f° -Werte nach a) H. Hippler, J. Troe, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3803–3806; b) D. Gutman, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 375–380; c) S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York, **1976**.
- [6] Vertikale Ionisierungsenergien aus a) F. A. Houle, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4067–4073; *ibid.* **1978**, *100*, 3290–3294; b) K. Hayashibara, G. H. Kruppa, J. L. Beauchamp, *ibid.* **1986**, *108*, 5441–5443; c) A. G. Harrison, P. Kebabian, F. P. Lossing, *ibid.* **1961**, *83*, 777–780. Nach Korrektur einiger früheren Daten entsprechend Lit. [6 b, c] sind die IP *para*-X-substituierter Benzyl-Radikale für X = OCH₃ 6.32 eV, für CH₃ 6.96 eV, für F 7.28 eV, für CN 7.86 eV.
- [7] Nicht bereits in Lit. [3 a, b] angegebene Daten für *tert*-Butyl verdanken wir H. Rubin, dieses Institut.
- [8] a) J. M. Dust, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1221–1227, 6531; b) T. H. Fisher, A. W. Meierhofer, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 224–228; c) S. Dinctürk, R. A. Jackson, M. Townson, H. Agirbas, N. C. Billingham, G. March, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1981**, *2*, 1121–1126; d) X. Creary, M. E. Mehrsheik-Mohammadi, S. McDonald, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3254–3263.
- [9] J. Pacansky, M. Yoshimine, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1980–1983.
- [10] Für $\cdot\text{CH}_3$ ist $da/dT \cong 1.8 \times 10^{-4} \text{ mTK}^{-1}$, dagegen ist für Benzyl die α -Hyperfeinkopplung über 600 K praktisch konstant: *Magnetic Properties of Free Radicals in Landolt-Börnstein Vol. II/9b, II/17c* (Hrsg.: H. Fischer) Springer, Berlin, **1978**, **1987**.
- [11] K. Riemenschneider, H. M. Bartels, R. Dornow, E. Drechsel-Grau, W. Eichel, H. Luthe, Y. M. Matter, W. Michaelis, P. Boldt, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 205–212.
- [12] S. Chiavarelli, G. Settimj, H. M. Alves, *Gazz. Chim. Ital.* **1956**, *87*, 109–1128.

IR-spektroskopischer Nachweis von [PdSiO]**

Von Thomas Mehner, Ralf Köppe und Hansgeorg Schnöckel*

Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

Einfache, koordinativ ungesättigte Carbonylübergangsmetallverbindungen sind unter Matrixbedingungen seit lan-

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dr. T. Mehner, Dipl.-Chem. R. Köppe
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

ger Zeit bekannt. Diese kleinen Moleküle – z.B. [PdCO] – werden in jüngster Zeit auch mit theoretischen Methoden untersucht [1–3]. Versuche, Übergangsmetallkomplexe mit SiO als Ligand in festem Argon zu erzeugen, führten zur Herstellung von [AgSiO] [4]. Mit der Aufklärung der dort vorliegenden Bindungsverhältnisse beschäftigen sich einige theoretische [5, 6] und experimentelle Arbeiten [7]. Offensichtlich bildet sich ein Ionenpaar Ag^+SiO^- [9], wie die Synthese von SiO^- mit Na^+ oder K^+ als Gegenion zeigt [10]. Im folgenden berichten wir über den ersten Übergangsmetallkomplex mit SiO als Ligand in festem Argon, dessen Bindungsverhältnisse denjenigen in Carbonylkomplexen ähnlich sind.

Werden SiO und Palladiumatome gemeinsam mit Argon auf einer heliumgekühlten Kupferfläche abgeschieden, beobachtet man im IR-Spektrum (Abb. 1) neben der Absorption von molekularem SiO bei 1226.0 cm^{-1} eine neue Bande bei 1246.3 cm^{-1} , die wir dem Komplex [PdSiO] 1 zuordnen [8]. Weiterhin entsteht der Komplex [PdCO] 2 ($\tilde{\nu} = 2050.0 \text{ cm}^{-1}$), da CO (2138 cm^{-1}) bei diesen Versuchen stets als Verunreinigung auftritt.

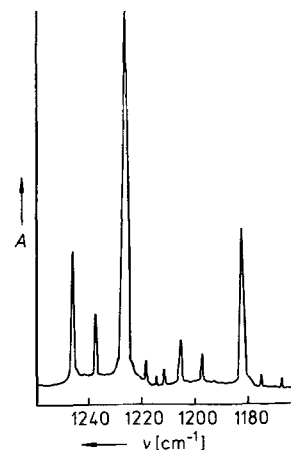


Abb. 1. Ausschnitt aus dem IR-Argonmatrixspektrum nach der Kondensation von Pd-Atomen mit $\text{Si}^{16}\text{O}/\text{Si}^{18}\text{O}$.

Tempern der Matrix führt zu einer Verdopplung der Bandenintensität von 1 und einer zusätzlichen Absorptionsbande bei 1237.1 cm^{-1} . Gleichzeitig wird $[\text{Pd}(\text{CO})_2]$ (2044.2 cm^{-1}) aus 2 und CO gebildet. Da unter diesen Bedingungen keine Carbonylpalladiumkomplexe mit mehr als einem Pd-Atom entstehen, ist die Absorption bei 1237 cm^{-1} einem aus CO und 1 entstandenen Komplex $[(\text{OC})\text{Pd}(\text{SiO})]$ zuzuordnen. Die Bildung von $[\text{Pd}(\text{SiO})_2]$ kann ausgeschlossen werden, da die Dimerisierung von SiO gegenüber der Koordinierung eines zweiten SiO an 1 energetisch bevorzugt ist [11, 12].

Bei hohen CO-Konzentrationen (Ar/CO-Mischungen; ca. 20:1) wird neben den Komplexen $[\text{Pd}(\text{CO})_n]$ ($n = 2-4$) auch ohne Tempern $[(\text{OC})\text{Pd}(\text{SiO})]$ beobachtet (1237 cm^{-1}). Da für diese Verbindung keine CO-Absorption gemessen wird [13], beruht die Zuordnung der Absorption bei 1237 cm^{-1} zum einen auf bindungstheoretischen Überlegungen [15], zum anderen auf den spezifischen experimentellen Bedingungen, unter denen sie beobachtet wird.

Eine qualitative Bestätigung für die Zuordnung der SiO-Valenzschwingung von 1 belegt die Lage der SiO-Valenzschwingung des Isotopomers $[\text{PdSi}^{18}\text{O}]$ bei 1205.8 cm^{-1} [16]. Die Absorptionen der Isotopomere mit ^{29}Si und ^{30}Si werden nicht beobachtet. Sie sind offensichtlich von den Banden bei 1237.3 cm^{-1} ($[(\text{CO})\text{Pd}(\text{SiO})]$) und 1226.0 cm^{-1} (unkoordiniertes SiO) überlagert. Die Bande bei 1237.1 cm^{-1} wird durch ^{18}O -Substitution nach 1197.1 cm^{-1} verschoben, so daß diese ebenfalls aus einer $\text{Si}=\text{O}$ -Valenzschwingung resultieren muß.