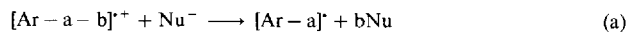


- [8] Kristallstrukturdaten von 6-tmeda: orthorhombisch,  $a = 19.220(3)$ ,  $b = 18.032(4)$ ,  $c = 39.806(8)$  Å,  $V = 13796(5)$ . Raumgruppe  $P2_1$ , Formel  $\{(C_9H_{10}OLiNa) \cdot (C_6H_{16}N_2)\}_4$ ,  $M = 1121.26$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.080 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.8 \text{ cm}^{-1}$ ; 9837 unabhängige Reflexe wurden an einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $T = -95^\circ\text{C}$ ) gemessen, 3704 Reflexe als beobachtet eingestuft [ $F^2 > 2.5\sigma(F^2)$ ]. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden mit SHELXS-86[15] gelöst und durch Minimierung von  $\sum w(F_o - F_c)^2$  bis  $R = 0.077$ ,  $wR = 0.069$  mit  $w = 1/\sigma^2(F_o)$  verfeinert; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop. Die Wasserstoffatome wurden auf ideale Positionen gesetzt und mit isotropen Temperaturfaktoren versehen, die ca. 1.3mal so groß waren wie die der an sie gebundenen Atome. Zwei der vier tmeda-Moleküle sind fehlgeordnet. Dies ist bei tmeda häufig und wohl dokumentiert[16]. Die Fehlordnung in der Struktur von 6-tmeda ließ sich durch große anisotrope Temperaturfaktoren für die fehlgeordneten Atome am besten beschreiben. Die Benzyl-H-Atome konnten in der Fourier-Differenzkarte nicht lokalisiert werden, so daß die Hybridisierung am Benzyl-C-Atom unklar bleibt. Die Zeichnungen wurden mit dem Programmpaket EUCLID erstellt[17]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] E. M. Arnett, M. A. Nichols, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7059.
- [10] D. Seebach, R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5403.
- [11] a) S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1150; b) M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1985**, *4*, 2117; c) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2303.
- [12] C. Schade, P. von R. Schleyer, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2484.
- [13] S. Brooker, F. T. Edelman, T. Kottke, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, D. Stalke, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 144.
- [14] M. Marsch, K. Harms, L. Lochmann, G. Boche, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 308.
- [15] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen, **1986**.
- [16] a) R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 224; b) S. Harder, Dissertation, Universität Utrecht, **1990**, S. 60.
- [17] A. L. Spek, The EUCLID package in *Computational Crystallography* (Hrsg.: D. Sayre), Clarendon Press, Oxford, **1982**, S. 528.

## Stereochemie der C-S-Bindungsspaltung im 1-Phenylethyl(phenyl)sulfid-Radikalkation – Hinweise auf einen unimolekularen Reaktionsweg\*\*

Von Enrico Baciocchi\*, Elisabetta Fasella, Osvaldo Lanzalunga und Mario Mattioli

Aromatische Radikalkationen sind Schlüsselzwischenstufen in einer großen Zahl chemischer und biochemischer Prozesse<sup>[1]</sup>. Aus diesem Grund ist das Interesse an Reaktionen dieser Spezies anhaltend groß. Dies gilt insbesondere für Reaktionen, die die Spaltung einer  $\sigma$ -Bindung beinhalten [Gl. (a)]<sup>[2]</sup>. Diese Reaktionen sind vielseitig anwendbar und



darüber hinaus theoretisch interessant, da sie eine neue Klasse von nucleophilen Substitutionen darstellen, bei denen ein freies Radikal die Abgangsgruppe ist. Man kann sich für diese Reaktionen sowohl einen bimolekularen, konzertierten ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) als auch einen unimolekularen Mechanismus ( $\text{S}_{\text{N}}1$ )

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

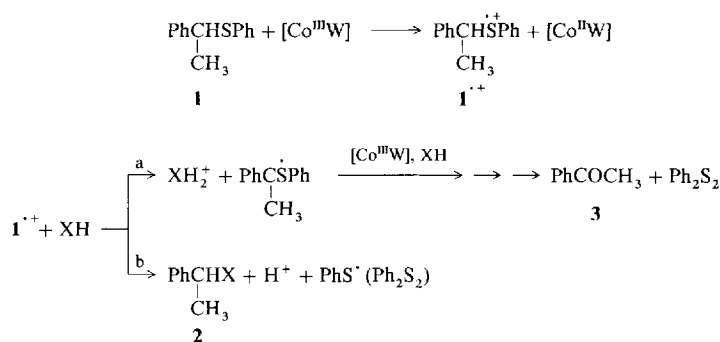
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom italienischen Ministero della Pubblica Istruzione und von der Europäischen Gemeinschaft, Kontrakt-Nr. SC1-CT91-0750 (TSTS), gefördert.

vorstellen. Im ersten Fall sind hier im Prinzip Konfigurationsinversion und Konfigurationsretention möglich, da das Radikalkation ein System mit einer nicht abgeschlossenen Elektronenschale ist und sowohl sein SOMO als auch sein LUMO mit dem HOMO des Nucleophils wechselwirken kann.

Überraschenderweise gibt es bisher noch sehr wenige Informationen über diese Prozesse. Unimolekulare C-C-Bindungsspaltungen sind bei Bicumyl-<sup>[3a]</sup> und Benzylacetal-Radikalkationen<sup>[3b]</sup> beobachtet worden, während sowohl für die ringöffnende Spaltung einer C-C-Bindung in Phenylcyclopropan-Radikalkationen<sup>[4]</sup> als auch für den Bruch der C-Si-Bindung in Benzyltrimethylsilan-Radikalkationen<sup>[5]</sup> eindeutig ein bimolekularer Mechanismus nachgewiesen werden konnte. Bei den Phenylcyclopropan-Radikalkationen hat sich zudem gezeigt, daß die Reaktion mit vollständiger Konfigurationsumkehr abläuft und daher die SOMO-HOMO-Wechselwirkung entscheidend ist. Dies ist auch theoretisch begründet worden<sup>[6]</sup>.

Da die Natur der zu brechenden Bindung für den Mechanismus sicherlich eine entscheidende Rolle spielt, beschlossen wir, die Spaltung der C-S-Bindung in Benzylphenylsulfid-Radikalkationen zu untersuchen. Wir wählten die Reaktion von 1-Phenylethyl(phenyl)sulfid **1** in  $\text{AcOH}/\text{H}_2\text{O}$  (70/30), die bei  $50^\circ\text{C}$  durch  $\text{K}_5[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_2\text{O}_{40}]$ , abgekürzt als  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}]$ , ausgelöst wird, das als ein in der äußeren Sphäre reagierendes Einelektronenoxidationsmittel gilt<sup>[7]</sup>. Diese Reaktion führt in einer ausgezeichneten Stoffmengenbilanz zu 1-Phenylethylacetat **2**,  $\text{X} = \text{OAc}$ , 1-Phenylethanol **2**,  $\text{X} = \text{OH}$ , und Acetophenon **3** in einem Molverhältnis von 1.2:2.1:1.

Weiterhin entstehen Diphenyldisulfid und kleine Mengen an Styrol. Die Oxidation von **1** verläuft über das Radikalkation **1**<sup>•+</sup>, das, wie in Schema 1 gezeigt, eine Spaltung der C-S-Bindung unter Bildung von **2** (Weg b), oder der C-H-Bindung unter Bildung von **3** (Weg a) erfährt. Wenn die Reaktion in Gegenwart von  $\text{AcOK}$  (0.25 M) durchgeführt wurde, wurde die Deprotonierung erwartungsgemäß<sup>[9]</sup> wichtiger, und Acetophenon **3** entstand als Hauptprodukt: Das Verhältnis **2**,  $\text{X} = \text{OAc}$ , zu **2**,  $\text{X} = \text{OH}$ , zu **3** betrug 0.65:0.65:1.

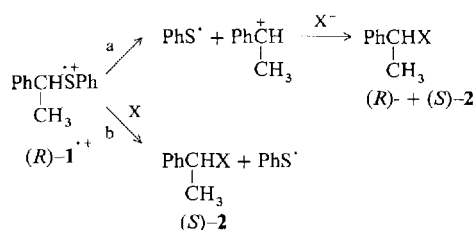


Schema 1. Möglicher Reaktionsmechanismus für die Oxidation von **1** mit  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}]$ .  $\text{X} = \text{OH}$ ,  $\text{OAc}$ .

Wenn man die gleiche Reaktion mit enantiomerenreinem (R)-(+)-**1** durchführt, stellt man fest, daß die Produkte **2** unter Racemisierung, die bis zu einem gewissen Grad (16%) von Konfigurationsumkehr begleitet ist, entstehen. Das Verhältnis (S):(R) beträgt dabei für beide Produkte 1.4:1. In Gegenwart von  $\text{AcOK}$  steigt das (S):(R)-Verhältnis leicht auf 1.55:1 (0.25 M  $\text{AcOK}$ ) und 1.8:1 (0.5 M) an. Wieder ist das (S):(R)-Verhältnis für **2**,  $\text{X} = \text{OH}$ , und **2**,  $\text{X} = \text{OAc}$ , innerhalb des experimentellen Fehlers gleich.

Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die Spaltung der C-S-Bindung in **1**<sup>•+</sup> über zwei Reaktionswege stattfindet,

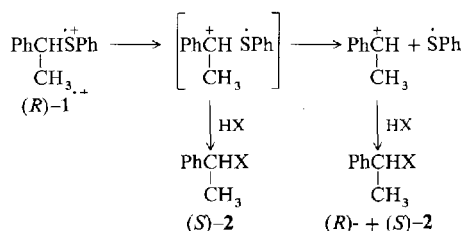
von denen der eine zu den racemisierten, der andere zu den konfigurationsinvertierten Produkten **2** führt. Im ersten Fall dürfte nur wenig Zweifel daran bestehen, daß es sich um einen  $S_N1$ -Mechanismus handelt. Dieser beinhaltet die Bildung des 1-Methylbenzyl-Carbokations, das mit dem Lösungsmittelgemisch zu racemischem **2** abreagiert (Schema 2, Weg a) oder zu Styrol deprotoniert wird.



Schema 2. Konkurrenz zwischen unimolekularem (Weg a) und bimolekularem Mechanismus (Weg b) bei der Spaltung der C-S-Bindung in  $1^{*+}$ .

Im Fall des Reaktionsweges mit Konfigurationsumkehr ist die Sachlage schwieriger, da zwei Möglichkeiten in Betracht kommen. Die erste ist ein  $S_N2$ -Mechanismus mit Konfigurationsumkehr, wie er schon bei der Spaltung der C-C-Bindung von Phenylcyclopropan-Radikalkationen festgestellt wurde<sup>[4]</sup>. Dieser Mechanismus würde in Gegenwart von AcOK wichtiger werden, da  $\text{AcO}^-$  sicherlich ein viel stärkeres Nucleophil ist als  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{AcOH}$ .

Als zweite Möglichkeit könnte der  $S_N1$ -Mechanismus komplizierter sein als in Schema 2 gezeigt, in dem zunächst ein Kontakt-Radikalkationenpaar<sup>[10]</sup> und danach ein Solvens-getrenntes Radikalkationenpaar entsteht (Schema 3). Nucleophiler Angriff auf das Kontakt-Radikalkationenpaar würde dann zu den Produkten mit Konfigurationsumkehr führen.



Schema 3. Möglicher Mechanismus für die unimolekulare Spaltung der C-S-Bindung in  $1^{*+}$ .

Wir glauben, daß die zuletzt genannte Hypothese aufgrund der nachfolgenden Schlußfolgerungen als die wahrscheinlichere anzusehen ist. Erstens scheint der Einfluß von AcOK auf das (S):(R)-Verhältnis zu gering, um mit einer angenommenen  $S_N1$ - $S_N2$ -Konkurrenz in Einklang zu stehen: Da man schon in  $\text{AcOH}/\text{H}_2\text{O}$  teilweise Konfigurationsumkehr beobachtet, müßte die Wirkung von AcOK auf das (S):(R)-Verhältnis größer als die beobachtete sein. Sie ist aber sehr bescheiden, denn der Inversionsanteil nimmt von 16 % ohne AcOK nur auf 28 % in dessen Gegenwart (0.5 M) zu. So ein geringer Anstieg scheint eher für den Mechanismus von Schema 3 zu sprechen, bei dem in Gegenwart von AcOK ein höherer Anteil der Kontakt-Radikalkationenpaare mit dem Nucleophil reagiert statt zu dissoziieren.

Zweitens ist ein signifikanter Beitrag des  $S_N2$ -Mechanismus für die Bildung von **2** nicht in Einklang mit den Befunden erster kinetischer Experimente, die darauf hindeuten, daß die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit der Oxidation in Gegenwart von 0.2 M AcOK nur 35 % höher ist. Dieser Anstieg ist nahezu ausschließlich auf die gesteigerte Reaktions-

geschwindigkeit der Deprotonierung zurückzuführen, die – sicherlich basenkatalysiert – zu Acetophenon **3** führt<sup>[9]</sup>.

Ein drittes Argument folgt aus der Beobachtung, daß das (S):(R)-Verhältnis für **2**,  $\text{X} = \text{OH}$ , und **2**,  $\text{X} = \text{OAc}$ , auch in Gegenwart von AcOK gleich ist. Das erfordert, daß beide Verbindungen in fast identischen Anteilen sowohl auf dem Reaktionsweg entstehen, der zu Konfigurationsumkehr führt, als auch auf demjenigen, der zu Racemisierung führt. Dies sollte für  $S_N1$ - und  $S_N2$ -Reaktionswege sehr unwahrscheinlich sein, während es sehr leicht möglich ist, wenn die beiden Reaktionskanäle, wie in Schema 3 gezeigt, außerordentlich ähnliche Zwischenstufen beinhalten, nämlich ein solvensgetrenntes bzw. ein Kontakt-Radikalkationenpaar.

Wenn diese Annahme richtig ist, würde die Solvolyse von  $1^{*+}$  interessanterweise genau der Solvolyse der entsprechenden Systeme mit abgeschlossener Elektronenschale (1-Phenylethylhalogenide) entsprechen, die ebenfalls vorwiegend Racemisierung, begleitet von einem gewissen Anteil an Inversion, zeigen, was analog über die Bildung von Ionenpaaren interpretiert wurde<sup>[11]</sup>. Da die Dissoziationsenergie der C-S-Bindung in  $1^{*+}$  etwa  $16 \text{ kcal mol}^{-1}$  beträgt<sup>[12]</sup>, ein Wert nahe dem, den man für den Bruch der C-C-Bindung in Phenylcyclopropan-Radikalkationen abschätzte (ca.  $15 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[4]</sup>), ist es doch sehr überraschend, wenn in  $1^{*+}$  die C-S-Bindung unimolekular gespalten wird, während die Spaltung der C-C-Bindung in Phenylcyclopropan-Radikalkationen ausschließlich und sehr schnell bimolekular erfolgt. Wir nehmen daher an, daß diese unterschiedliche Verhaltensweise auf der Tatsache beruht, daß kleine Ringe, insbesondere Dreiringe, eine Reaktivität bei ringöffnenden  $S_N2$ -Reaktionen aufweisen, die um viele Größenordnungen höher ist, als man aufgrund der sterischen Spannung erwarten würde<sup>[13]</sup>. Daneben sollte man auch den  $\pi$ -Charakter der Phenylcyclopropan-Radikalkationen berücksichtigen, wohingegen  $1^{*+}$  vermutlich n-Charakter hat<sup>[15]</sup>.

### Experimentelles

**1:** Aus (S)-1-Phenylethylamin (Aldrich) wurde das entsprechende Ditosylamid hergestellt [14] und dieses mit Thiophenol in Aceton unter Zusatz von Kaliumcarbonat in (R)-**1** umgewandelt [8]. (R)-**1** lieferte bei der Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in AcOH das entsprechende Sulfon, Schmp.  $120\text{--}121^\circ\text{C}$  ( $115\text{--}116^\circ\text{C}$  [14]),  $[\alpha]_D^{25} = 106$  (103 [14]) ( $c = 1.5 \text{ g L}^{-1}$  in MeOH). Für die Oxidationsexperimente betrug die Konzentration von **1** 0.02–0.04 M, die von  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}]$  0.02–0.08 M. In einem typischen Experiment wurden 0.23 mmol des Substrats mit 0.23 mmol  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}]$  in 10 mL 0.25 M AcOK zur Reaktion gebracht. Nach 3 h waren 20 % des Oxidationsmittels verbraucht, und man erhielt **3** (0.015 mmol), **2**,  $\text{X} = \text{OH}$  (0.01 mmol), **2**,  $\text{X} = \text{OAc}$  (0.01 mmol), Diphenyldisulfid (0.017), Styrol (0.002 mmol) sowie 0.19 mmol unverbrauchtes **1**. Ohne das Oxidationsmittel  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}]$  findet keine Reaktion statt. In einigen Experimenten wurde zurückgewonnenes unverbrauchtes (R)-**1** in das entsprechende Sulfon überführt. Dieses zeigte keine Abnahme der optischen Aktivität, was bedeutet, daß (R)-**1** unter den Reaktionsbedingungen konfigurationsstabil ist.

Die Produkte wurden durch Gasflüssigkeitschromatographie (GLC) und GC-MS analysiert (Vergleich mit authentischen Proben), wobei Anisaldehyd und Octadecan als interne Standards verwendet wurden. Die (S)-**2**:(R)-**2**-Verhältnisse wurden an einem Varian-Gaschromatographen (Modell 3400) mit einer chiral belegten Kapillarsäule (Cyclodex-B,  $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ , von J & W Scientific) und Helium als Trägergas (1.8 atm) bestimmt. Unter isothermen Bedingungen ( $90^\circ\text{C}$ ) betrugen die Retentionszeiten für die optisch aktiven Produkte **2**: (R)-**2**,  $\text{X} = \text{OH}$ : 15.54; (S)-**2**,  $\text{X} = \text{OH}$ : 16.16; (S)-**2**,  $\text{X} = \text{OAc}$ : 18.91; (R)-**2**,  $\text{X} = \text{OAc}$ : 19.57 min. Bei den Experimenten in Gegenwart von AcOK änderten sich die (S):(R)-Verhältnisse im Verlauf der Reaktion nicht, bei denen ohne AcOK nahmen sie bei hohem Umsatz leicht ab. Das liegt wahrscheinlich an einer teilweisen Racemisierung von **2**, die durch die Säure, die während der Reaktion entsteht, katalysiert wird.

Eingegangen am 8. Januar 1993 [Z 5802]

- [1] L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, 1987; R. Sirimanne, Z. Li, D. R. Vanderveer, L. M. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2462, zit. Lit.
- [2] a) E. Baciocchi, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 645; b) *Photoinduced Electron Transfer Part C*, (Hrsg.: A. M. Fox, M. Chanon), Elsevier, Amsterdam, 1988; c) A. Albini in [2b], Kap. 3; d) X. Ci, D. G. Witten in [2b], Kap. 9.

- [3] a) P. Maslak, S. L. Asel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8260; b) S. Steenken, R. A. McClelland, *ibid.* **1989**, *111*, 4967.
- [4] J. P. Dinnozenzo, W. P. Todd, T. R. Simpson, I. R. Gould, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2462.
- [5] J. P. Dinnozenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, S. L. Mattes, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8973; J. P. Dinnozenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *194*, 151.
- [6] S. S. Shaik, J. P. Dinnozenzo, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3434.
- [7] a) L. Ebersson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3192; *New. J. Chem.* **1988**, *16*, 151; b) E. Baciocchi, M. Crescenzi, E. Fasella, M. Mattioli, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4684. c) Das Oxidationspotential von **1** kann dem von Benzylphenylsulfid ( $E_p = 1.79$  V gegen NHE) [8] gleichgesetzt werden, und **1** kann daher sicherlich einen Elektronentransferprozeß mit  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}]$  ( $E^\circ = 1.0$  V gegen NHE) eingehen [7a,b] (NHE = Normalwasserstoffelektrode).
- [8] E. Baciocchi, D. Intini, A. Piermattei, C. Rol, R. Ruzziconi, *Gazz. Chim. Ital.* **1989**, *119*, 649.
- [9] E. Baciocchi, C. Rol, E. Scamosci, G. V. Sebastiani, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5498.
- [10] S. Saukararam, W. A. Harley, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7824.
- [11] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Plenum, New York, **1977**, Kap. 5.
- [12] a) Die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) der C-S-Bindung in  $1^{++}$  wird durch einen thermochemischen Kreisprozeß festgestellt mit  $\text{BDE}(1^{++}) = \text{BDE}(1) + I_p(\text{Rad}) - I_p(1)$ , wobei  $\text{BDE}(1)$  und  $I_p(1)$  die C-S-Bindungsdissoziationsenergie bzw. das Ionisationspotential von **1** und  $I_p(\text{Rad})$  das Ionisationspotential des 1-Phenylethyl-Radikals sind.  $\text{BDE}(1)$  wurde auf ca. 50 kcal mol $^{-1}$  geschätzt, indem die Differenz zwischen den C-H-BDE-Werten von  $\text{PhCH}_2\text{-H}$  (88 kcal mol $^{-1}$ ) [12b] und  $\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{-H}$  (85.4 kcal mol $^{-1}$ ) [12c] von der C-S-BDE von  $\text{PhCH}_2\text{-SPh}$  (52.6 kcal mol $^{-1}$ ) [12c] abgezogen wurde. Der letztgenannte Wert ergab sich als C-S-BDE von  $\text{PhCH}_2\text{-SH}$  (58.8 kcal mol $^{-1}$ ) [12c] abzüglich der Differenz zwischen den C-S-BDE-Werten von  $\text{CH}_3\text{-SH}$  (73.9 kcal mol $^{-1}$ ) [12c] und  $\text{CH}_3\text{-SPh}$  (67.7 kcal mol $^{-1}$ ) [12c].  $I_p(\text{Rad})$  beträgt 6.9 eV [12d], und  $I_p(1)$  wurde  $I_p$  von Benzylphenylsulfid (8.36 eV) [12e] gleichgesetzt. Der auf diese Weise erhaltene Wert für  $\text{BDE}(1^{++})$  gilt für die Gasphase, häufig ähneln aber die Gasphasen-BDE-Werte von Radikalkationen den in Lösung erhaltenen [12f]; b) D. F. McMillen, D. M. Golden, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1982**, *33*, 4390; c) D. Griller, J. A. Martinho Simões, D. D. M. Wayner in *Sulfur-Centered Reactive Intermediates in Chemistry and Biology (NATO ASI Ser.* **1990**, *43-44*); d) S. G. Lias, G. E. Bartmess, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **n°1** **1988**, *17*; e) photoelektronenspektroskopisch bestimmt; E. Baciocchi et al., unveröffentlichte Ergebnisse; f) D. D. M. Wayner, J. J. Dannenberg, D. Griller, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 189.
- [13] M. L. Di Vona, C. Lillocchi, G. Illuminati, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 380; L. Mandolini, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 1.
- [14] P. Müller, M. P. N. Thi, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2168.
- [15] Für das strukturell sehr ähnliche Benzylphenylsulfid-Radikalkation ist ein n-Charakter nachgewiesen worden [9]. Wir danken einem der Gutachter, der unsere Aufmerksamkeit auf diesen Punkt gelenkt hat.

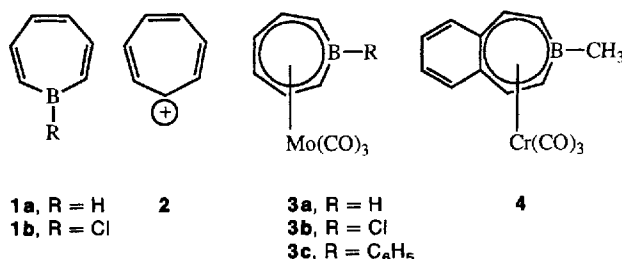
## Strukturbeweis der Aromatizität von Borepinen: ein Vergleich von 1-Chlorborepin und Tricarbonyl(1-chlorborepin)molybdän\*\*

Von Arthur J. Ashe III\*, Jeff W. Kampf, Wolfram Klein und Roger Rousseau

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Borepine **1** wurden als neutrale isoelektronische Analoga des Tropylium-Kations **2** intensiv untersucht<sup>[1-9]</sup>. Ergebnisse einer theoretischen Arbeit deuteten jedoch darauf hin, daß 1H-Borepin **1a** eine geringere Aromatizität hat als **2**<sup>[10]</sup>. Die Verfügbarkeit eines einfach substituierten Bore-

pins ermöglichte es, experimentelle Daten über die Borepin-Aromatizität zu erhalten<sup>[8,9]</sup>. Hier berichten wir über die Strukturen von 1-Chlorborepin **1b** und Tricarbonyl(1-chlorborepin)molybdän **3b**<sup>[11]</sup>.



Bei Raumtemperatur ist **1b** eine feuchtigkeit- und luftempfindliche Flüssigkeit (Schmp.  $-37^\circ\text{C}$ ). An Kristallen von **1b**, die in reiner, in Kapillaren eingeschmolzener Flüssigkeit gewachsen waren, gelang eine Röntgenstrukturanalyse. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 1 aufgeführt, und Abbildung 1 zeigt die Struktur, die durch einen vollständig planaren Borepinring, wie er durch die theoretische Arbeit vorausgesagt wurde<sup>[10]</sup>, ausgezeichnet ist. Die

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Borepine **1b** und **3b**.

| Bindung     | <b>1b</b> (exp.) | <b>1b</b> (6-31G*) | <b>3b</b> (exp.) |
|-------------|------------------|--------------------|------------------|
| B1-Cl1      | 1.802(2)         | 1.803              | 1.792(4)         |
| B1-C1       | 1.514(1)         | 1.530              | 1.514(3)         |
| C1-C2       | 1.369(2)         | 1.349              | 1.398(3)         |
| C2-C3       | 1.424(1)         | 1.439              | 1.421(3)         |
| C3-C3a      | 1.366(1)         | 1.346              | 1.413(3)         |
| C-C-Bereich | $\pm 0.058$      | $\pm 0.093$        | $\pm 0.023$      |
| Mo-B1       | —                | —                  | 2.486(4)         |
| Mo-C1       | —                | —                  | 2.417(2)         |
| Mo-C2       | —                | —                  | 2.362(2)         |
| Mo-C3       | —                | —                  | 2.325(2)         |

B-C-Bindungslänge (1.51 Å) ist deutlich kleiner als bei nichtkonjugierten B-C-Bindungen (typischer Bereich 1.55–1.59 Å)<sup>[12]</sup>, was auf  $\pi$ -Bindungen im Borepin hinweist. Die C-C-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.37 bis 1.42 Å, wobei die formalen Einfachbindungen etwas kürzer sind als die formalen Doppelbindungen. Dieser Bindungslängenbereich ( $\pm 0.058$  Å) ist jedoch wesentlich kleiner als bei Cycloheptatrienen (1.33–1.46 Å)<sup>[13]</sup> und anderen cyclischen Polyenen. Der C-C-Bindungslängenbereich von **1b** gleicht dem von Naphthalinen (1.36–1.42 Å) und ist mit einem aromatischen Ring vereinbar<sup>[14]</sup>.

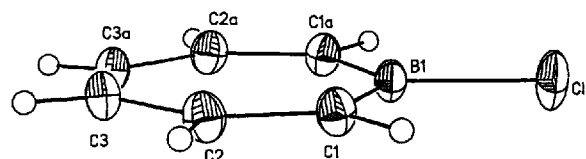


Abb. 1. Struktur von **1b** im Kristall (ORTEP). Bindungswinkel [°]: Cl1-B1-C1 116.76(6), C1-B1-C1a 126.5, B1-C1-C2 127.42(9), C1-C2-C3 128.96(9), C2-C3-C3a 130.4(1).

Zum Vergleich haben wir eine Hartree-Fock-ab-initio-MO-Rechnung für **1b** unter Verwendung eines 6-31G\*-Basisatzes durchgeführt<sup>[15]</sup>. Die optimierten Strukturparameter (Tabelle 1) unterscheiden sich nicht signifikant von den

[\*] Prof. Dr. A. J. Ashe III, Dr. J. W. Kampf, Dr. W. Klein, R. Rousseau  
Department of Chemistry, The University of Michigan  
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)  
Telefax: Int. + 313/747-4865

[\*\*] Diese Arbeit wurde aus dem Petroleum Research Fund gefördert, der von der American Chemical Society verwaltet wird. W.K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktorandenstipendium.