

- [7] P. M. H. Kroneck, W. E. Antholine, D. H. W. Kastrau, G. Buse, G. C. M. Steffens, W. G. Zumft, *FEBS Lett.* **1990**, 268, 274.
- [8] N. J. Blackburn, M. E. Barr, W. H. Woodruff, J. van der Oost, S. de Vries, *Biochemistry* **1994**, 22, 10401.
- [9] H. Bertagnolli, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 847; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 771.
- [10] a) L. Powers, W. Blumberg, B. Chance, C. Barlow, J. S. Leigh, J. Smith, T. Yonetani, S. Vik, J. Peisach, *Biochim. Biophys. Acta* **1979**, 546, 520; b) R. A. Scott, S. P. Cramer, R. W. Shaw, H. Beinert, H. B. Gray, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, 78, 664; c) L. Powers, B. Chance, Y. Ching, P. Angiolillo, *Biophys. J.* **1981**, 34, 465; d) A. Naqui, C. Kumar, Y.-C. Ching, L. Powers, B. Chance, *Biochemistry* **1984**, 23, 6222; e) L. Powers, B. Chance, *J. Inorg. Biochem.* **1985**, 23, 207; f) R. A. Scott, J. R. Schwartz, S. P. Cramer, *Biochemistry* **1986**, 25, 5546; g) P. M. Li, J. Gelles, S. I. Chan, R. J. Sullivan, R. A. Scott, *ibid.* **1987**, 26, 2091; h) L. Powers, B. Chance, Y.-C. Ching, C.-P. Lee, *J. Biol. Chem.* **1987**, 262, 3160; i) C. Kumar, A. Naqui, L. Powers, Y.-C. Ching, B. Chance, *ibid.* **1988**, 263, 7159; j) R. A. Scott, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* **1989**, 18, 137; k) G. N. George, S. P. Cramer, T. G. Frey, R. C. Prince, *Biochim. Biophys. Acta* **1993**, 1142, 240.
- [11] a) R. W. Strange, S. S. Hasnain, N. J. Blackburn, P. F. Knowles, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1986**, 8, 593; b) N. Binsted, R. W. Strange, S. S. Hasnain, *Biochemistry* **1992**, 31, 12117.
- [12] W. E. Antholine, D. H. W. Kastrau, G. C. M. Steffens, G. Buse, W. Zumft, P. M. H. Kroneck, *Eur. J. Biochem.* **1992**, 209, 875.
- [13] G. Henkel, S. Weißgräber, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1368.
- [14] G. Henkel, C. Chen, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1064.
- [15] G. Henkel, S. Weißgräber, unveröffentlicht.
- [16] L. Powers, M. Laursen, K. S. Reddy, B. Chance, M. Wikström, *Biochim. Biophys. Acta* **1994**, 1183, 504.
- [17] S. Weißgräber, A. Müller, G. Henkel, G. C. M. Steffens, G. Buse, H.-F. Nolting, C. Hermes, *Jahresbericht HASYLAB, Hamburg*, **1992**, S. 493.
- [18] T. Soulimane, G. Buse, *Eur. J. Biochem.* **1995**, 227, 588.
- [19] C. Hermes, E. Gilberg, M. H. J. Koch, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1984**, 222, 207.
- [20] R. F. Pettifer, C. Hermes, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 404.
- [21] B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer, Berlin, **1986**.
- [22] H.-F. Nolting, C. Hermes, *EXPROG: EMBL EXAFS data analysis and evaluation Program Package*, **1992**.
- [23] N. Binsted, S. J. Gurman, J. W. Campbell, *SERC Daresbury Laboratory EXCURV88 Program*, **1986**.

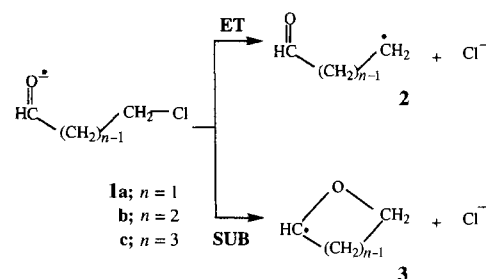
Polare und Elektronentransferreaktionen cyclisierbarer Radikalanionen: strukturelle Konsequenzen aus Orbitalauswahlregeln und Beschränkungen aufgrund der C-Kettenlänge**

G. Narahari Sastry, A. Chandrasekhar Reddy und Sason Shaik*

Gebunden oder nicht gebunden ist die fundamentale Frage, wenn es um den Übergangszustand (TS) einer Elektronentransferreaktion (ET) eines Elektrophil-Nucleophil-Paares geht, welche auch nach einem klassischen polaren (bindungsbildenden) Mechanismus ablaufen kann^[1]. Die Valence-bond-configuration-mixing(VBCM)-Analyse sagt vorher, daß, wenn entweder das Nucleophil oder das Elektrophil ein Radikalanion ist, sowohl beim ET- als auch beim polaren Reaktionsweg Übergangszustände mit stark bindenden Wechselwirkungen gebildet werden können, welche wiederum von reaktionsspezifischen Orbitalauswahlregeln diktiert werden^[2, 3]. Diese Orbitalauswahlregeln bestimmen die Resonanzenergien der jeweiligen Übergangszu-

stände und somit deren stereo- und regiospezifische Anforderungen. Während die Orbitalauswahlregeln nach der VBCM-Analyse^[2] im Falle einer Radikalanion-Carbonylgruppe und einer Kohlenstoff-Halogen(C-X)-Gruppe als reaktiven Fragmenten eine Struktur für den ET-TS diktieren, in der die Überlappung zwischen dem einfach besetzten π^* -Orbital des Radikalanions und dem σ^* -Orbital der C-X-Gruppe optimiert wird, erfordert der TS für den polaren (Substitutions-)Mechanismus hingegen eine optimale Überlappung zwischen dem doppelt besetzten Molekülorbital des freien Elektronenpaares am Sauerstoff des Radikalanions mit dem σ^* -Orbital der C-X-Gruppe. Die reaktionsspezifischen Orbitalwechselwirkungen liefern eine differenzierte ET-TS-Theorie für die Zerteilung ET-polare Mechanismen in der Chemie von Radikalanionen. Die Rolle von Orbitalauswahlregeln in intermolekularen ET- und Substitutions(SUB)-Reaktionen wurde in einer vor kurzem veröffentlichten ab-initio-Studie anhand eines einfachen Modellsystems, dem Formaldehyd-Radikalanion und Methylchlorid^[4], diskutiert. In Übereinstimmung mit den Auswahlregeln wurden Übergangszustände mit stark bindenden Wechselwirkungen mit spezifischer Regio- und Orientierungselektivität für die ET- und SUB-Reaktionen gefunden.

Zu einer strukturell soliden Basis der Zerteilung ET-polare Mechanismen gehört noch der eindeutige Nachweis, daß die Orbitalauswahlregeln tatsächlich auf solche Systeme oder deren Modelle anwendbar sind, welche eine Zerteilung ET-polarer Mechanismen zeigen, vor allem dann, wenn die Auswahlregeln sehr strenge Anforderungen an den ET-TS stellen. Die kürzlich veröffentlichten eleganten Studien von Kimura et al.^[5, 6] treten diesen Beweis an, indem sie zeigten, daß bei ω -Halogenalkyl-(phenyl)keton-Radikalanionen ET- und SUB-Reaktionen miteinander konkurrieren und beeindruckende Trends aufweisen. So gehorcht zum Beispiel in beiden Fällen die Triebkraft für die Aktivierung dem gleichen Gesetz, und die relative Effizienz der Reaktion ändert sich periodisch mit der Kettenlänge. Wir stellen nun ab-initio-Studien vor, die an intramolekularen ET- und SUB-Reaktionen (Schema 1) von ω -Chloralkan-Radikal-



Schema 1.

anionen durchgeführt wurden, den ursprünglichen Modellverbindungen von Kimura et al. Die Rechenergebnisse liefern strukturelle und energetische Beweise für den beherrschenden Einfluß reaktionsspezifischer Orbitalauswahlregeln und für spezifische Bindungen, die sich im ET-TS bilden, sogar im Fall ungünstiger struktureller Einschränkungen in den Radikalanionen.

Für die ab-initio-MO-Rechnungen auf Hartree-Fock-Niveau wurde der 6-31G*-Split-valence-Basisatz und Standardmethoden für Geometrieoptimierungen und Charakterisierungen benutzt^[7-9]. Dieses Niveau wurde nach dem Erproben von ET und SUB für den Prozeß mit **1b** auf den UHF- und UMP2-Niveaus mit 6-31G*- und 6-31 + G*-Basisätzen gewählt. Auf allen Niveaus ergaben die Rechnungen identische mechanistische Details sowie die gleichen Trends für die relativen Energien.

[*] Prof. Dr. S. Shaik, G. N. Sastry, Dr. A. C. Reddy
Department of Organic Chemistry and the Fritz Haber Centre of
Molecular Dynamics
The Hebrew University
Jerusalem 91904 (Israel)
Telefax: Int. + 2/6585-345

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert.

Darüber hinaus zeigten frühere Studien der Reaktionen des Formaldehyd-Radikalanions mit Methylchlorid eine identische mechanistische Zweiteilung auf UHF-, ROHF- und höher korrelierten Niveaus bis hin zu CCSD(T)^[4, 10]. Die geringen Unterschiede in den Trends deuten an, daß es sehr unwahrscheinlich ist, daß sich die auf UHF-Niveau gezogenen mechanistischen Schlußfolgerungen auf höheren Niveaus ändern, was es uns ermöglichte, das Rechenzeit-intensivere System **1c** zu studieren. Die hier vorgestellten Rechnungen für **1a–1c** wurden alle auf UHF/6-31G*-Niveau durchgeführt.

1a ($n = 1$) ist instabil und dissoziiert ohne Aktivierungsbarriere ausschließlich zum ET-Produkt **2a**. Eine experimentelle Studie über ein substituiertes Analogon von **1a** kommt zum gleichen Ergebnis^[6]. Im Gegensatz dazu sind **1b** ($n = 2$) und **1c** ($n = 3$) stabil und reagieren nach ET- und SUB-Mechanismen zu den entsprechenden in Schema 1 gezeigten Produkten. Die optimierten Strukturen der Edukte (**1b**, **1c**), ET- (**4b**, **4c**) und SUB-Übergangszustände (**5b**, **5c**) für die ET- und SUB-Mechanismen für die beiden Reaktionen (mit $n = 2$ und $n = 3$), welche eine identische mechanistische Zweiteilung aufzuweisen scheinen, sind in Abbildung 1 dargestellt. Es zeigt sich in allen Fällen, daß sowohl beim ET- als auch beim SUB-Übergangszustand die C-Cl-Bindung angegriffen wird. Während jedoch der ET-TS in allen Systemen eine C-C-Cl-Orientierung senkrecht

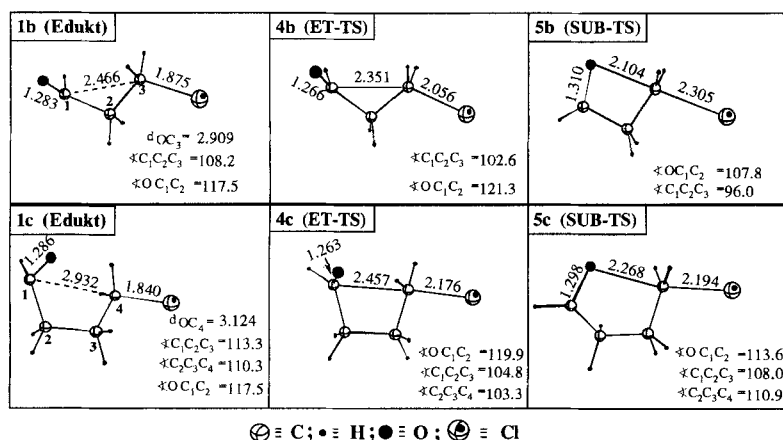


Abb. 1. UHF/6-31G*-optimierte Strukturen der Edukte (**1b**, **1c**), der ET- (**4b**, **4c**) und SUB-Übergangszustände (**5b**, **5c**) für $n = 2$ und 3 (Schema 1). Nur wichtige strukturelle Parameter sind angegeben (Winkel in °, Abstände in Å).

zur Ebene der C=O-Gruppe bevorzugt, orientiert sich O-C-Cl des Zwillings-SUB-TS in die Ebene der Carbonylgruppe. Es ist besonders bemerkenswert, daß die ET-Reaktion trotz einer negativen Ladung am Sauerstoffatom^[11] am C-Ende der Carbonylgruppe abläuft! Versuche, einen alternativen Mechanismus für den ET-Prozeß ausgehend von **1b** und **1c** zu finden, zum Beispiel durch das O-Ende oder durch andere Trajektorien, schlugen entweder fehl oder ergaben die in Abbildung 1 dargestellten C-orientierten ET-TS-Strukturen. Ein Mechanismus zur direkten C-Alkylierung wurde nicht gefunden, in Übereinstimmung mit experimentellen Studien, bei denen nur O-alkyliertes ET-Produkt nachgewiesen wurde^[5, 6]. Wie in Abbildung 2 gezeigt, folgen all diese Beobachtungen den VBCM-Orbitalauswahlregeln, welche besagen, daß die Struktur des ET-TS durch Optimierung der Überlappung zwischen $\pi^*(\text{CO})$ - und $\sigma^*(\text{CCl})$ -Orbital bestimmt wird, die Struktur des SUB-TS dagegen durch Optimierung der Überlappung zwischen dem freien Elektronenpaar am Sauerstoff $n(\text{O})$ und dem $\sigma^*(\text{CCl})$ -Orbital.

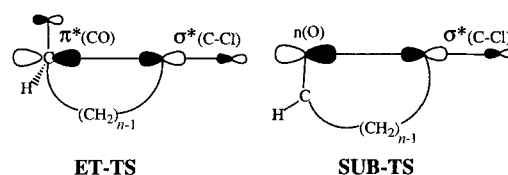


Abb. 2. Skizzen der Orbitalüberlappungen der Resonanzwechselwirkungen im ET-TS (links) und SUB-TS (rechts) gemäß der Vorhersagen aus der VBCM-Analyse [2]. Man beachte die unterschiedlichen Orientierungen der HCO-Gruppe in den beiden Übergangszuständen.

Die berechneten Energien und Isotopeneffekte für die SUB- und ET-Mechanismen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Aktivierungsbarrieren für die beiden Systeme zeigen drastische Unterschiede, welche die Wirkung der Orbitalauswahlregeln auf die Begrenzung der Kettenlänge widerspiegeln. Folglich ist die ET-Barriere bei **1b** (mit $n = 2$) niedriger als die Barriere für den SUB-Prozeß, bei Edukt **1c** (mit $n = 3$) dagegen sind die Verhältnisse umgekehrt. Während der erste Trend (Einträge 1, 2) den relativen thermodynamischen Verhältnissen der ET-SUB-Mechanismen entspricht, tut dies der zweite Trend (Einträge 3, 4) nicht. Deshalb spiegeln die Trends in Tabelle 1 sehr spezifische strukturelle Effekte der Zwillings-Übergangszustände wider, welche unabhängig von thermodynamischen Effekten sind.

Ein näherer Blick auf die optimierten Strukturen des Eduktes **1b** und die korrespondierenden ET- und SUB-Übergangszustände (**4b** bzw. **5b**) zeigt, warum der ET-Mechanismus stark bevorzugt ist (Abb. 1). Der C-C-Abstand zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom und dem endständigen Kohlenstoffatom ist schon im Edukt (**1b**) klein. Folglich ist nur eine geringe Umorganisation im ET-TS (**4b**) nötig, um die notwendige C-C-Bindung in der Carbonyl- π -Ebene zu erreichen, da die CO-Gruppe schon im Edukt (**1b**) gegenüber der C-Cl-Bindung genau so orientiert ist. Die Verkürzung des C-C-Abstandes im ET-TS (von 2.466 Å in **1b** auf 2.351 Å in **4b**) zeigt, daß der ET-TS eine möglichst starke $\pi^*(\text{CO})$ - $\sigma^*(\text{CCl})$ -Bindung zu erreichen sucht. Im Gegensatz dazu wäre mit der Bildung einer O-C-Cl-Einheit im SUB-TS über einen gespannten Vierring eine deutliche strukturelle Umorganisation verbunden. Deshalb werden, bedingt durch die Einschränkungen einer Kette mit $n = 2$, die Orbitalauswahlregeln für den ET-Mechanismus leicht erfüllt; die Bindungsanforderungen an den korrespondierenden SUB-TS führen dagegen zu hoher Ringspannung.

Eine Erhöhung der Methylen-Kettenlänge um eine Einheit zu **1c** ($n = 3$) kehrt die Barrieren für die ET- und SUB-Mechanismen

Tabelle 1. Berechnete Energien [a] und kinetische Isotopeneffekte [b] (UHF/6-31G*-Niveau).

Reaktion	ΔE^*	ΔE_{rxn} [c]	$\alpha(\text{CH}_2/\text{CD}_2)$	$\alpha(\text{C}^{12/13})$
(1) ET ($n = 2$)	2.0	−34.9 (−46.9)	1.059	1.030
(2) SUB ($n = 2$)	12.6	−12.7 (−21.3)	0.996	1.040
(3) ET ($n = 3$)	8.2	−37.9 (−50.5)	1.141	1.045
(4) SUB ($n = 3$)	3.4	−38.6 (−46.9)	0.992	1.046

[a] Alle Werte in kcalmol^{−1}. [b] Unter Verwendung der Eyring-Gleichung auf UHF/6-31G*-Niveau; Frequenzen skaliert mit 0.8929. Die α -Position bezieht sich auf Cl. [c] ΔE -Werte beziehen sich auf die Reaktion von Edukt zum entsprechenden Produkt. Die Werte in Klammern gehören zur Reaktion der Edukte zu den Produkt-Clustern.

men gerade um (Tabelle 1, Einträge 3 und 4), da die Einschränkung durch die Kettenlänge jetzt gegen die Orbitalauswahlregeln für den ET-Mechanismus operiert. Folglich führt die $\pi^*(\text{CO})-\sigma^*(\text{CCl})$ -Bindung im ET-Mechanismus für den ET-TS zu dem gespannten, viergliedrigen TS **4c** mit kleinen C-C-C-Winkeln (Abb. 1). Dagegen ermöglicht die $n(\text{O})-\sigma^*(\text{CCl})$ -Auswahlregel für den SUB-TS einen nahezu spannungsfreien, fünfgliedrigen Ring (mit fast normalen Bindungswinkeln, Abb. 1)^[5]. Wie schon bemerkt, ist es erstaunlich, daß, obwohl der Sauerstoff die negative Überschußladung trägt^[11], der ET-Mechanismus am C-Ende der Carbonylgruppe abläuft und damit das offensichtlich günstigere Arrangement durch Bildung eines Fünfrings durch O-Orientierung nicht nutzt. Die berechnete, gespannte C-Orientierung ist deshalb ein starkes Indiz dafür, daß spezifische Bindungsanforderungen für den ET-TS trotz der Einschränkungen durch eine ungünstige Kettenlänge eingehalten werden müssen.

Kinetische Isotopeneffekte können benutzt werden, um zwischen den beiden Mechanismen zu unterscheiden und deren Bindungseigenschaften aufzuklären. Wie in Tabelle 1 gezeigt ist, kann man die $\alpha(\text{CH}_2/\text{CD}_2)$ -Isotopeneffekte, welche für den SUB-Mechanismus invers und für den ET-Mechanismus normal sind, als Kriterien heranziehen^[12]. Der $\alpha(\text{C}^{12/13})$ -Isotopeneffekt, welcher ein Maß für die Kompaktheit eines TS ist^[13], erweist sich als normal für beide Mechanismen. Die berechneten normalen und großen $\alpha(\text{C}^{12/13})$ -Isotopeneffekte zeigen an, daß in den ET-Übergangszuständen in den Fällen $n = 2$ und $n = 3$ sehr ähnlich wie in den Zwilling-SUB-Übergangszuständen stark bindende Wechselwirkungen auftreten.

Diese theoretische Studie zeigt, daß man die Zweiteilung ET-polare Mechanismen in der Chemie der Radikationen mit von Mechanismus-spezifischen Orbitalauswahlregeln abgeleiteten Bindungsvorstellungen darstellen kann. Es wurde gezeigt, daß die Orbitalauswahlregeln strenge Anforderungen an die Strukturen der ET- und SUB-Übergangszustände stellen, und daß sie die Gesamtheit der stereochemischen Informationen, Stereo-, Regio- und Orientierungsspezifität, bestimmen. Folglich hat der ET-TS eine ganz bestimmte Stereochemie, welche dem durch die Auswahlregel erlaubten Prinzip der stärksten Bindung gehorcht. Das Auftreten kinetischer Isotopeneffekte auf den ET-TS könnte hilfreich sein, um den hier beschriebenen strukturierten ET-TS zu bestätigen oder anzuzweifeln und um ihn mit der traditionellen Vorstellung schwacher Bindungen der „Outersphere“-Musterbeispiele zu vergleichen^[14–17].

Eingegangen am 2. Februar 1995 [Z 7686]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Elektronentransfer · Substitutionsreaktionen · Übergangszustände

- [1] L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer Verlag, Heidelberg, 1987; J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1227; A. Pross, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 212; J. K. Cho, S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9890; C. J. Schlessner, C. Amatore, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3747; M. Juliard, J. P. Scagliarini, M. Rajzmann, M. Chanon, *Chimia*, **1986**, *40*, 16; K. Daasberg, S. U. Pedersen, H. Lund, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 424; R. D. Busli, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 535.
- [2] L. Ebersson, S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4484.
- [3] S. S. Shaik, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 205; Y. Apeloig, O. M. Aharoni, D. Danovich, A. Ioffe, S. Shaik, *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 387. Für Closed-shell-Elektrophil-Nucleophil-Paare gibt es einen einzigen Bindungsmechanismus, welcher den Edukt mit dem Elektronenübertragungszustand mischen kann. Dieser Mechanismus liegt der polaren Reaktion zugrunde und ergibt immer einen ET-TS mit schwach bindenden Wechselwirkungen.
- [4] G. N. Sastry, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3290.
- [5] N. Kimura, S. Takamuku, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4087.
- [6] N. Kimura, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2433.

- [7] Alle Rechnungen wurden mit dem Gaussian-92-Programm ausgeführt [8]. Geometrien wurden mit Gradienten optimiert und durch Frequenzanalyse charakterisiert. Reaktionswege wurden durch IRC-Rechnungen bestätigt [9]. Die Spinvergiftungen aller kritischen Spezies für den ET- und polaren Mechanismus sind klein; $\langle s^2 \rangle$ -Werte sind im Bereich von 0.76–0.77. Isotopeneffekte wurden mit der Eyring-Gleichung berechnet auf dem UHF/6-31G*-Niveau, unter Verwendung der mit 0.8929 skalierten Frequenzen.
- [8] M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian 92, Revision C3, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
- [9] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
- [10] Momentan erhältliche Tests (S. Shaik, G. N. Sastry, unveröffentlicht), schließen ROHF-Optimierungen sowie energy single points bei den auf UMP2/6-31 + G*-Niveau und UMP2/6-31G*-Niveau optimierten Geometrien bis zu CCSD(T) ein. Alle Tests ergeben identische Mechanismen.
- [11] Die Struktur des Formaldehyd-Radikalanions wird gut durch $\cdot\text{CH}_2\text{O}^-$ beschrieben. Obwohl der Spin auf C lokalisiert ist, verbleibt das zusätzliche Elektron auf O.
- [12] S. Wolfe, C.-K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8056.
- [13] B. S. Axelsson, B. Långsröm, O. Mattsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7233.
- [14] R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155.
- [15] N. S. Hush, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 962.
- [16] J.-M. Savéant, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 1.
- [17] L. Ebersson, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 151.

Kohlenwasserstoff-Aktivierung durch Metallhalogenide: Katalyse der Jacobsen-Umlagerung durch in Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe lösliches $(\text{ZrCl}_4)_n^{**}$

Euro Solari, Fabrizio Musso, Richard Ferguson, Carlo Floriani*, Angiola Chiesi-Villa und Corrado Rizzoli

Metall-unterstützte Umlagerungen von Kohlenwasserstoffen, die unter C-C-Bindungsspaltung oder -knüpfung ablaufen, sind von großem Interesse^[1]. Bei einem der interessanteren, jedoch nur selten praktizierten Verfahren werden dazu saure Metallelektrophile, beispielsweise die Halogenide der frühen Übergangsmetalle^[2,3], eingesetzt. Diese Methode hat eine Parallele in der Organischen Chemie, und zwar die Reaktionen mit super-sauren Verbindungen^[4]. Ein entscheidender Vorteil saurer Metallverbindungen gegenüber mühsam konzipierten Koordinationsverbindungen niedrigvalenter teurer Metalle^[1] liegt in deren einfachem, oft sehr preisgünstigem Zugang sowie ihrer Stabilität gegenüber Luftsauerstoff.

Im folgenden berichten wir über Beobachtungen, die wir bezüglich der Wechselwirkung zwischen Alkylbenzolen und ZrCl_4 gemacht haben. Das normalerweise in nicht koordinierenden Solventen extrem unlösliche ZrCl_4 geht in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge an 1,2,4,5-Me₄C₆H₂ (Durol) problemlos in CH_2Cl_2 in Lösung. Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung in CD_2Cl_2 zeigt zunächst das unveränderte Singulett der

[*] Prof. Dr. C. Floriani, Dr. E. Solari, F. Musso, Dr. R. Ferguson
Institut de Chimie Minérale et Analytique
Université de Lausanne, BCH 3307
CH-1015 Lausanne (Schweiz)
Telefax: Int. + 21 692 39 05
E-mail: carlo.floriani@icma.unil.ch

Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Rizzoli
Dipartimento di Chimica, Università di Parma
Viale delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (Grant Nr. 20-40268.94) und von Ciba Geigy SA (Basel, Schweiz) gefördert.