

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 $\pi^*(CO)-\sigma^*(CCl)$ -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 $n(O)-\sigma^*(CCl)$ -Auswahlregel für den SUB-TS einen nahezu spannungsfreien, fünfgliedrigen Ring (mit fast normalen Bindungswinkel, Abb. 1)^[5]. Wie schon bemerkt, ist es erstaunlich, daß, obwohl der Sauerstoff die negative Überschuladung 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 $\alpha(CH_2/CD_2)$ -Isotopeneffekte, welche für den SUB-Mechanismus invers und für den ET-Mechanismus normal sind, als Kriterien heranziehen^[12]. Der $\alpha(C^{12/13})$ -Isotopeneffekt, welcher ein Maß für die Kompaktheit eines TS ist^[13], erweist sich als normal für beide Mechanismen. Die berechneten normalen und großen $\alpha(C^{12/13})$ -Isotopeneffekte zeigen an, daß in den ET-Übergangszuständen in den Fällen $n = 2$ und $n = 3$ sehr ähnlich wie in den Zwillings-SUB-Übergangszuständen stark bindende Wechselwirkungen auftreten.

Diese theoretische Studie zeigt, daß man die Zweiteilung ET-polare Mechanismen in der Chemie der Radikalionen 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 strukturierteren 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. Eberson, *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. Schlesener, 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. Eberson, S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4484.
- [3] S. S. Shaik, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 205; Y. Apelöig, 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 Spinvergütungen 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. 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-Radikalions wird gut durch $\cdot CH_2O^-$ beschrieben. Obwohl der Spin auf C lokalisiert ist, verbleibt das zusätzliche Elektronen auf O.

[12] S. Wolfe, C.-K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8056.

[13] B. S. Axelsson, B. Långström, O. Matsson, *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. Eberson, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 151.

Kohlenwasserstoff-Aktivierung durch Metallhalogenide: Katalyse der Jacobsen-Umlagerung durch in Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe lösliches ($ZrCl_4$)**

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 Metall-elekrophile, beispielsweise die Halogenide der frühen Übergangsmetalle^[2, 3], eingesetzt. Diese Methode hat eine Parallele in der Organischen Chemie, und zwar die Reaktionen mit supersauren Verbindungen^[4]. Ein entscheidender Vorteil saurer Metallverbindungen gegenüber mühsam konzipierten Koordinationsverbindungen niedrigvalenter teurer Metalle^[1] liegt in deren einfacher, oft sehr preisgünstigem Zugang sowie ihrer Stabilität gegenüber Luftsauerstoff.

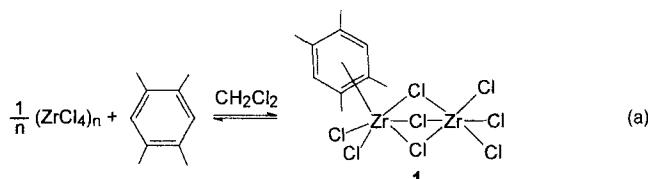
Im folgenden berichten wir über Beobachtungen, die wir bezüglich der Wechselwirkung zwischen Alkylenzolen und $ZrCl_4$ gemacht haben. Das normalerweise in nicht koordinierenden Solventien extrem unlösliche $ZrCl_4$ geht in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge an $1,2,4,5\text{-Me}_4C_6H_2$ (Durol) 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)

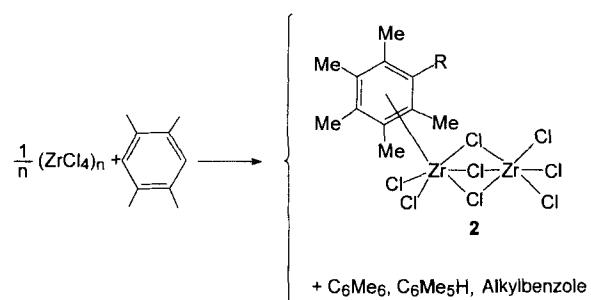
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (Grant Nr. 20-40268.94) und von Ciba Geigy SA (Basel, Schweiz) gefördert.

Durol-Methylgruppen, allerdings tauchen beim Stehenlassen der Lösung zahlreiche Signale in dessen Nachbarschaft auf, deren Intensitäten zunehmen. Gibt man sofort THF zur Lösung, so entsteht $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$, Durol und eine geringe Menge anderer Alkylbenzole. Die durch Durol hervorgerufene Löslichkeit von ZrCl_4 wird durch Reaktion (a) verständlich.



Die Löslichkeit von ZrCl_4 kann auch mit Hilfe anderer Alkylbenzole erhöht werden, wobei das Kohlenwasserstoff/ ZrCl_4 -Verhältnis vom Aren abhängt. Entsprechend seiner im Vergleich zu Durol geringeren Basizität geht Mesitylen^[15] bei einem Aren/ ZrCl_4 -Verhältnis von 2:1 in Lösung. Diese Methode ist jedoch nicht auf $\text{C}_6\text{Me}_3\text{H}$ und C_6Me_6 übertragbar, die zwar mit ZrCl_4 reagieren, jedoch unter Bildung unlöslicher Verbindungen.

Werden die ZrCl_4 /Durol/ CH_2Cl_2 -Lösungen für einige Wochen stehen gelassen, bilden sich neben einigen unlöslichen Verbindungen nennenswerte Mengen an C_6HMe_5 , C_6Me_6 , $\text{C}_6\text{Me}_4\text{H}_2$ und $\text{C}_6\text{Me}_3\text{H}_3$. Dieser Prozeß schreitet solange fort, bis das gesamte, ursprünglich eingesetzte Durol aufgebraucht ist. Folglich kann die Umwandlung des ZrCl_4 /Durol-Systems in CH_2Cl_2 nach Schema 1 zusammengefaßt werden.



Schema 1. 2: R = H (zu 50 %), Me (zu 50 %).

Wir konnten Verbindung 2, $[(\eta^6\text{-Me}_5\text{C}_6\text{R})\text{Zr}_2\text{Cl}_8]$ (R = H, zu 50%; R = Me, zu 50%), als kristallinen Feststoff isolieren. Die mit den Verbindungen 1 und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Zr}_2\text{Cl}_8]$ 3 identische Struktur sowie die Zusammensetzung von 2 wurden durch eine Röntgenbeugungsanalyse sowie durch die Analyse der Zersetzungsprodukte aus der Reaktion mit THF bestätigt. Um die statistische Anwesenheit der C_6Me_6 - und $\text{C}_6\text{Me}_5\text{H}$ -Liganden in 2 zu vermeiden, haben wir ausgehend von reinem C_6Me_6 und ZrCl_4 in 1,2-Cl₂C₆H₄ den strukturanalogen Komplex 3 hergestellt. Das ¹H-NMR-Spektrum von 3 in CD₂Cl₂ zeigt zwei Singulets bei δ = 2.20 (niedrige Intensität) und δ = 2.55 für freies bzw. an Zirconium gebundenes Hexamethylbenzol. Die Struktur sowie einige ausgewählte Strukturparameter von 3 sind in Abbildung 1 wiedergegeben^[16]. Kürzlich sind einige entfernt verwandte η^6 -Arenzirconium(IV)-Komplexe beschrieben worden^[17]. Komplex 3 hat eine kristallographische Spiegelebene, in der beide Zr-Atome sowie die Atome Cl1 und Cl5 liegen. Der η^6 -Bindungsmodus des Hexamethylbenzol-Liganden wird durch die ähnlichen Zr-C-Bindungslängen [2.725(8)–2.768(7) Å] gestützt. Die terminalen Zr-Cl-Bindungen sind

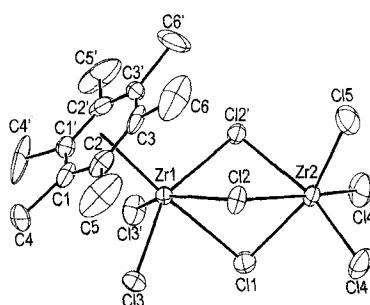


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von 3 (die Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å]: Zr1-Cl1 2.762(2); Zr1-Cl2 2.587(2), Zr1-C13 2.375(2), Zr1-Cb1 2.367(6), Zr1-C1 2.739(6), Zr1-C2 2.725(8), Zr1-C3 2.768(7), Zr2-Cl1 2.519(3), Zr2-Cl2 2.609(2), Zr2-Cl4 2.347(3), Zr2-Cl5 2.357(4). Bindungswinkel [°]: Cl3-Zr1-Cl3' 94.0(1), Cl2-Zr1-Cl3 151.4(1), Cl2-Zr1-Cl2' 78.2(1), Cl1-Zr1-Cb1 174.7(2), Cl4'-Zr2-Cl4 99.4(1), Cl2-Zr2-Cl4 91.0(1), Cl1-Zr2-Cl2 76.6(1), Cl1-Zr2-Cl5 161.4(1). Transformation der gestrichenen Atome: x, 0.5 – y, z. Cb1 bezeichnet das Zentrum des Arenrings.

durchschnittlich 2.365(9) Å lang, während die Brückenchloratome stark asymmetrisch gebunden sind. Der größte Zr-Cl-Abstand ist der zu dem zum $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{TiCl}_3$ -Liganden trans ständigen Cl1-Atom [Zr1-Cl1 2.762(2) Å]^[18]. Dieses Chloratom sollte daher am einfachsten zu ionisieren sein. Die Komplexe 1–3 könnten Modell-Analoga der Vorstufen der Bildung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{TiCl}_3]^+[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$ sein, das bei der Reaktion von C_6Me_6 mit einem großen Überschuß an TiCl_4 in CH_2Cl_2 gebildet wird^[19]. Der große Ionenradius und die stärkere Acidität von Zirconium im Vergleich zu Titan ermöglicht die Isolierung der neutralen Arenkomplexe 2 und 3, bevor nachfolgende Ionisationsprozesse auftreten.

Wir haben die möglichen Funktionen von CH_2Cl_2 in diesem Prozeß untersucht, so auch, ob es als Quelle für Methylgruppen fungiert. Um diese Hypothese auszuschließen, haben wir die gleiche Durol-Umlagerung in anderen Lösungsmitteln wie 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ und *n*-Octan durchgeführt^[10]. Außerdem haben wir, wenn die Reaktion in CD₂Cl₂ durchgeführt wurde, keinen Einbau deuterierter Methylgruppen in die gebildeten Alkylbenzole beobachtet.

Die Reaktion in Schema 1 ist katalytisch, wenn auch nur in beschränktem Ausmaß. Ferner können, wie bereits erwähnt, auch die in CH_2Cl_2 gelösten Komplexe 2 und 3 die Disproportionierung von Durol fördern. Die ZrCl_4 -unterstützte Umlagerung von $\text{C}_6\text{Me}_5\text{H}$ ist der für Durol diskutierten sehr ähnlich. Die Geschwindigkeit beider Reaktionen kann deutlich gesteigert werden, wenn die Umsetzung in 1,2-Cl₂C₆H₄ bei 60 °C durchgeführt wird oder das ZrCl_4 /Kohlenwasserstoff-Verhältnis vergrößert wird. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, daß die Durol-Umlagerung schon früher bei Verwendung konzentrierter Schwefelsäure in der sogenannten Jacobsen-Reaktion beobachtet wurde^[11, 12a, b].

Ein plausibler Mechanismus für die Reaktion in Schema 1 steht immer noch aus. Im Gegensatz zu unseren Ergebnissen verläuft die Methylgruppenwanderung in den H_2SO_4 - oder Lewis-Säure-unterstützten (H^+ , BF_3 , AlX_3) Alkylierungen und Desalkylierungen fast ausschließlich intramolekular^[12c]. Man vermutet, daß bei diesen Reaktionen ein intermediäres Carbokation gebildet wird, wie dies bei $\text{TaCl}_5/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -unterstützten Alkylbenzol-Umlagerungen^[13a] und bei der CX_4/AlX_3 -unterstützten Alkan-Isomerisierung^[13b] der Fall ist. Im Gegensatz dazu glauben wir, daß bei unserer Reaktion eine Methylgruppe intermolekular von einem Methylgruppendonator- zu einem Methylgruppenacceptor-Aren übertragen wird. Bei diesem Mechanismus ist die Bildung eines intermediären Carbokations nicht

erforderlich. Wenn unsere Reaktion bei 100 °C in 1,2-Cl₂C₆H₄ mit C₆Me₆ durchgeführt wird, entstehen teilmethylierte Benzole sowie alkyliertes Solvens^[14].

Untersuchungen zur Übertragung dieser Reaktionen unter Einbeziehung einer Funktionalisierung der Kohlenwasserstoffe auf andere Kohlenwasserstoff-Umlagerungen sowie auf eine in bezug auf Zirconium katalytische Reaktionsführung sind im Gange. Es sollte noch erwähnt werden, daß die Lösung von Durol/ZrCl₄ in CH₂Cl₂ auch als Quelle für eine lösliche, schwach solvatisierte Form von dimerem ZrCl₄ verwendet werden kann.

Experimentelles

1: ZrCl₄ (40.0 g, 171.7 mmol) löst sich in Gegenwart von Durol (23.05 g, 171.7 mmol) innerhalb von 15–18 h in 100 mL CH₂Cl₂ unter Bildung einer rotvioletten Lösung. Zu einem 5.0 mL Aliquot dieser Lösung wird 5 mL THF gegeben, wonach [ZrCl₄(thf)₂] isoliert werden konnte. Als organisches Hauptprodukt wird Durol identifiziert (GC-MS); daneben werden signifikante Mengen an C₆Me₅H und C₆Me₆ sowie alle C₆H₂Me₄-Isomere detektiert. Nach einer Reaktionszeit von sechs Monaten bei Raumtemperatur ist das ursprünglich eingesetzte Durol vollständig in C₆Me₅H und C₆Me₆ im molaren Verhältnis 4:3 und einer Gesamtausbeute von 90 % überführt; die Durol-Isomere sind nur noch zu 1 % vorhanden, die Mengen an anderen demethylierten Spezies wie die Mesitylen-Isomere oder unlösliche Produkte wurden nicht bestimmt. Auf indirektem Weg haben wir nachgewiesen, daß unlösliche Diarylmethane mit verbrückenden CD₂-Einheiten durch eine ZrCl₄-unterstützte Reaktion von Benzol und Toluol mit CD₂Cl₂ gebildet werden. Zugabe von THF zur abregierten Lösung ergibt [ZrCl₄(thf)₂] (95 %).

2: Eine ZrCl₄/Durol-Lösung in CH₂Cl₂ wird einen Monat lang bei Raumtemperatur stehen gelassen und dann zur Trockene eingengeht. Der Rückstand wird aus 1,2-Cl₂C₆H₄ umkristallisiert, wobei **2** in 93 % Ausbeute erhalten wird. Elementaranalyse für C₂₃H₃₄Cl₁₆Zr₂: ber.: C 22.23, H 2.76; gef.: C 23.01, H 2.95. **2** zersetzt sich bei Zugabe von THF unter Bildung einer 1:1-Mischung aus C₆Me₅H und C₆Me₆. Kristalldaten für **2**: [Zr₂Cl₆(C₁₂H₁₈)_{0.5}(C₁₁H₁₆)_{0.5}], orthorhombisch, Raumgruppe Pnma, $a = 19.514(3)$, $b = 13.266(3)$, $c = 8.130(6)$ Å, $V = 2104.6(17)$ Å³, $Z = 4$.

3: Eine Suspension von ZrCl₄ (2.50 g, 1.7 mmol) und C₆Me₆ (0.865 g, 5.30 mmol) in 150 mL 1,2-Cl₂C₆H₄ wird zum Sieden erhitzt, bis eine klare Lösung vorliegt. Die Lösung wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei **3** als mikrokristalliner Feststoff anfällt (90%). Elementaranalyse für C₁₂H₁₈Cl₈Zr₂: ber.: C 22.94, H 2.89; gef.: C 23.01, H 2.97.

Durol-Umlagerung: Die schwach katalytische Umwandlung von Durol in C₆Me₅H und C₆Me₆ in CH₂Cl₂ wurde bei großen Durol/ZrCl₄-Verhältnissen beobachtet. Durol wird zu ca. 40 % in C₆Me₅H und C₆Me₆ innerhalb eines Tages bei Verwendung eines Durol/ZrCl₄-Verhältnisses von 10:1 überführt. Zur Beschleunigung der Reaktion und Demonstration des katalytischen Ablaufs wurde ein großes ZrCl₄/Substrat-Verhältnis gewählt. Mit einem ZrCl₄/Durol-Verhältnis von 4:1 wird Durol in CH₂Cl₂ innerhalb eines Tages vollständig umgewandelt. Der ersten Zugabe von Durol zu der Suspension von ZrCl₄ in CH₂Cl₂ können bei Einhaltung dieser Mengenverhältnisse weitere folgen, ohne daß die Aktivität merklich nachläßt. Die vollständige Umwandlung dauert jeweils einen Tag. Auf diese Weise übersteigt die ZrCl₄-unterstützte Durol-Umwandlung deutlich den stöchiometrischen Wert, nämlich um das 20fache.

Eingegangen am 1. März 1995 [Z 7751]

Stichworte: Arenkomplexe · Isomerisierungen · Jacobsen-Umlagerung · Kohlenwasserstoffe · Zirconiumverbindungen

- [1] a) J. A. Davies, P. L. Watson, J. F. Liebman, A. Greenberg, *Selective Hydrocarbon Activation*, VCH, New York, 1990; b) *Activation and Functionalization of Alkanes* (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, New York, 1989; c) A. E. Shilov, *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reidel, Ingham, MA, 1984; d) W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 2, 91; e) A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403; f) A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 421; g) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 245.
- [2] a) I. P. Rothwell, *The Homogeneous Activation of Carbon-Hydrogen Bonds by Electrophilic Metal Systems*, Kapitel 3 in [1a]; b) P. L. Watson, *C-H Bond Activation with Complexes of Lanthanides and Actinide Elements*, Kapitel 4 in [1a]; c) I. P. Rothwell, *The Homogeneous Activation of Carbon-Hydrogen Bonds by High Valent Early d-Block, Lanthanides and Actinide Metal Systems*, Kapitel 5 in [1b].
- [3] a) J. A. Labinger, A. M. Herring, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5628; b) G. A. Luinstra, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *ibid.* **1993**, 115, 3004; c) J. A. Labinger, A. M. Herring, D. K. Lyon, G. A. Luinstra, J. E. Bercaw, I. T. Horváth, K. Eller, *Organometallics* **1993**, 12, 895; d) A. Sen, M. Lin, L.-C. Kao, A. C. Hutson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6385.

- [4] a) G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, J. Sommer, *Super-Acids*, Wiley, New York, 1985; b) P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, Holland, 1985, zit. Lit.; c) J. Sommer, M. Müller, K. Laali, *New J. Chem.* **1982**, 6, 3; M. Siskin, J. Porcelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3640, 3641; *ibid.* **1976**, 98, 5413; *ibid.* **1978**, 100, 1838.
- [5] ZrCl₄ (10.0 g, 42.9 mmol) kann in 100 mL CH₂Cl₂ in Gegenwart von Mesitylen (10.32 g, 85.9 mmol) innerhalb von 15–20 h in Lösung gebracht werden.
- [6] Kristalldaten für **3**: C₁₂H₁₈Cl₈Zr₂, orthorhombisch, Raumgruppe Pnma; $a = 19.524(4)$, $b = 13.218(3)$, $c = 8.355(4)$ Å, $V = 2156.2(12)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.936$ g cm⁻³; Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 19.48$ cm⁻¹; Kristalldimensionen: 0.21 × 0.30 × 0.38 mm. Die Struktur wurde mit der Schweratom-Methode (Patterson, SHELLS-76) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die großen Schwingungsellipsoide der Methyl-Kohlenwasserstoffe legen eine Fehlordnung nahe, die möglicherweise auf eine azentrische Raumgruppe schließen läßt. Wir haben deshalb versucht, die Struktur in der azentrischen Raumgruppe Pna₂ zu verfeinern, scheiterten jedoch wegen starker Korrelationen zwischen den pseudosymmetrischen Parametern. Die großen Schwingungsellipsoide in der zentrosymmetrischen Verfeinerung werden deshalb einer Rotation des Hexamethylbenzols innerhalb einer Ebene senkrecht zum Vektor Zr-Ringzentrum zugeschrieben. Die Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. Die Verfeinerung wurde mit allen unabhängigen Reflexen mit SHELLS-92 durchgeführt. Für 1948 unabhängige, bei Raumtemperatur gemessene ($< 2\theta < 50^\circ$) und absorptionskorrigierte Reflexe [$|I| > 2\sigma(I)$] konvergierte die Verfeinerung bei $wR2 = 0.092$ ($R = 0.042$ für 1098 unabhängige, beobachtete Reflexe). Alle Rechnungen wurden mit einem Encore-91-Computer durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] G. D. Gillis, M.-J. Tudoret, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2543; M. Bochmann, G. Karger, A. J. Jaggar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1038; C. Pellicchia, A. Grassi, A. Immirzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1160; C. Pellicchia, A. Immirzi, A. Grassi, A. Zambelli, *Organometallics* **1993**, 12, 4473.
- [8] Die Zr-Cl-Abstände in polymerem (ZrCl₄)_n liegen zwischen 2.307(2) und 2.655(2) Å. B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 378, 263.
- [9] a) E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1747; b) E. Solari, C. Floriani, K. Schenck, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, M. Rosi, A. Sgamellotti, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2018.
- [10] Obwohl die Löslichkeit von ZrCl₄ in 1,2-Cl₂C₆H₄, C₂H₂Cl₄ und Octan in Gegenwart von Durol weit schlechter ist als in CH₂Cl₂, haben wir in allen Fällen die gleiche Durol-Umlagerung beobachtet.
- [11] A. Koeberg-Telder, H. Cefontain, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1977**, 717; *Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, 106, 85; H. Cefontain, A. Koeberg-Telder, *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 162.
- [12] a) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, 1992; b) S. 565, zit. Lit. in [12a]; c) S. 561–563, zit. Lit. in [12a].
- [13] a) E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 841; b) I. Akhrem, A. Orlinkov, M. Vol'pin, *ibid.* **1993**, 671.
- [14] Vollständige Umwandlung von C₆Me₆ (1.73 g, 10.7 mmol) wurde bei der Reaktion mit ZrCl₄ (5.0 g, 21.5 mmol) in 100 mL 1,2-Cl₂C₆H₄ über einen Zeitraum von 2–3 Tagen bei 100 °C beobachtet. Die GC-MS-Analyse zeigte die Anwesenheit von Pentamethylbenzol, Durol und Isodurol, von Mesitylen-Isomeren sowie von o-Dichlor(methyl)benzol-Isomeren, jeweils im gleichen Verhältnis.

Kontrolle der Molekülarchitektur in lebenden radikalischen Polymerisationen: Herstellung von Stern- und Ppropfpolymeren**

Craig J. Hawker*

Die Fähigkeit, eine Makromolekülarchitektur exakt zu kontrollieren, hat zunehmende Bedeutung in der Polymerwissenschaft, wobei das Interesse hauptsächlich darauf gerichtet ist, Materialien mit neuen und/oder verbesserten Eigenschaften herzustellen^[1]. Ein Weg, um diese Ziele zu erreichen, besteht

[*] Dr. C. J. Hawker

IBM Research Center, Almaden Research Center
650 Harry Road, San Jose, CA 95120-6099 (USA)
Telefax: Int. + 408/927-3310

[**] Diese Arbeit wurde vom National Institute of Standards and Technology durch den ATP-Vertrag Nr. 70 NANB-3H-365 gefördert.