

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. 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. 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. Eberson, 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. Eberson, *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.

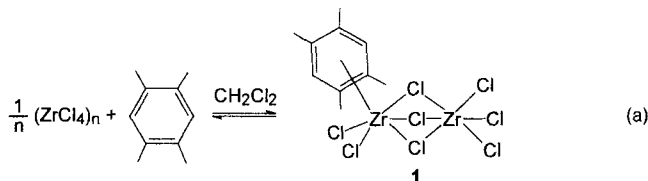
Im folgenden berichten wir über Beobachtungen, die wir bezüglich der Wechselwirkung zwischen Alkylbenzolen und ZrCl_4 gemacht haben. Das normalerweise in nicht koordinierenden Solventen extrem unlösliche ZrCl_4 geht in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge an 1,2,4,5-Me₄C₆H₂ (Durol) problemlos in CH_2Cl_2 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)

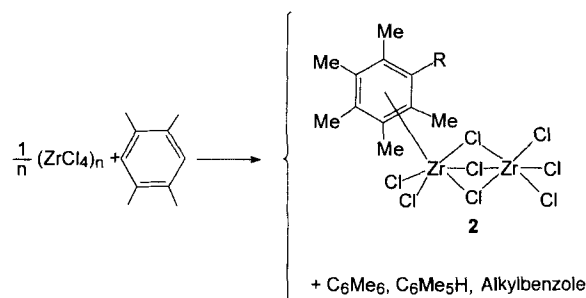
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (Grant Nr. 20-40268.94) und von Ciba Geigy SA (Basel, Schweiz) gefördert.

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^[5] bei einem Aren/ ZrCl_4 -Verhältnis von 2:1 in Lösung. Diese Methode ist jedoch nicht auf $\text{C}_6\text{Me}_5\text{H}$ 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, $[(\eta^6\text{-Me}_5\text{C}_6\text{R})\text{Zr}_2\text{Cl}_6]$ (R = H, zu 50%; R = Me, zu 50%), als kristallinen Feststoff isolieren. Die mit den Verbindungen 1 und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Zr}_2\text{Cl}_6]$ 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- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ den strukturanalogen Komplex 3 hergestellt. Das ^1H -NMR-Spektrum von 3 in CD_2Cl_2 zeigt zwei Singulets bei $\delta = 2.20$ (niedrige Intensität) und $\delta = 2.55$ für freies bzw. an Zirkonium gebundenes Hexamethylbenzol. Die Struktur sowie einige ausgewählte Strukturparameter von 3 sind in Abbildung 1 wiedergegeben^[6]. Kürzlich sind einige entfernt verwandte η^6 -Arenzirconium(IV)-Komplexe beschrieben worden^[7]. 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

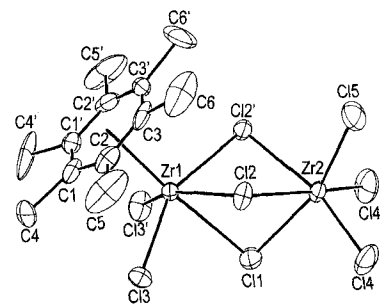


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von 3 (die Ellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å]: Zr1-Cl1, 2.762(2); Zr1-Cl2, 2.587(2); Zr1-Cl3, 2.375(2); Zr1-Cb1, 2.367(6); Zr1-C1, 2.739(6); Zr1-C2, 2.725(8); Zr1-C3, 2.768(7); Zr2-Cl1, 2.519(3); Zr2-Cl2, 2.609(2); Zr2-Cl4, 2.347(3); 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 gestrichelten 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 $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ -Liganden *trans* ständigen Cl1-Atom [Zr1-Cl1 2.762(2) Å]^[8]. 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^[9]. Der große Ionenradius und die stärkere Acidität von Zirkonium 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 CD_2Cl_2 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- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ 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 Methylgruppendonor- 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 Zirkonium 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 C₆Me₃H und C₆Me₆ sowie alle C₆H₃Me₃-Isomere detektiert. Nach einer Reaktionszeit von sechs Monaten bei Raumtemperatur ist das ursprünglich eingesetzte Durol vollständig in C₆Me₃H 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 abreagierten 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 eingedunstet. Der Rückstand wird aus 1,2-Cl₂C₆H₄ umkristallisiert, wobei 2 in 93% Ausbeute erhalten wird. Elementaranalyse für C₂₃H₃₄Cl₁₆Zr₄: 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 C₆Me₃H und C₆Me₆. Kristalldaten für 2: [Zr₂Cl₈(C₁₂H₁₈O₃(C₁₁H₁₆O₃))₂], orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, *a* = 19.514(3), *b* = 13.266(3), *c* = 8.130(6) Å, *V* = 2104.6(1.7) 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 C₆Me₆ und C₆Me₃H in CH₂Cl₂ wurde bei großen Durol/ZrCl₄-Verhältnissen beobachtet. Durol wird zu ca. 40% in C₆Me₆ und C₆Me₃H 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 · Zirkoniumverbindungen

- [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. Muller, 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, *ρ*_{ber.} = 1.936 g cm⁻³; MoK_α-Strahlung (*λ* = 0.71069 Å), *μ*(MoK_α) = 19.48 cm⁻¹; Kristalldimensionen: 0.21 × 0.30 × 0.38 mm. Die Struktur wurde mit der Schweratom-Methode (Patterson, SHELXS-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 *Pna2₁ 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 SHELX-92 durchgeführt. Für 1948 unabhängige, bei Raumtemperatur gemessene (6 < 2θ < 50°) und absorptionskorrigierte Reflexe [*I* > 2σ(*I*)] konvergierte die Verfeinerung bei *w*R² = 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, GB-Cambridge 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. Boehmann, G. Karger, A. J. Jaggar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1038; C. Pellecchia, A. Grassi, A. Immirzi, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 1160; C. Pellecchia, 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. Schenk, 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. Cerfontain, *J. Chem. Soc. Perkin II* 1977, 717; *Trav. Chim. Pays-Bas* 1987, 106, 85; H. Cerfontain, 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. Volpin, *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 Pfropfpolymeren**

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.

- [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. Lia, L.-C. Kao, A. C. Hutson, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6385.