

Schema 3. Folgereaktionen mit 4 und 5.

mit Schiff'schen Basen angesehen werden. Die Koexistenz beider Pseudorotamere stützt die Ansicht, daß die Bildung des Olefins über ein C-apicales Pseudorotamer abläuft, wie es für die Wittig-Reaktion vorgeschlagen wurde<sup>[17]</sup>.

### Experimentelles

Zu einer Lösung von **1** (1.002 g, 2.62 mmol) in THF (31 mL) wurden unter Argon bei 0 °C *n*BuLi (1.62 m in Hexan, 3.7 mL, 2.3 Äquiv.) und nach 1 h HMPA (9.2 mL, 20.1 Äquiv.) gegeben. Nach 2 h Rühren bei 0 °C wurde ebenfalls bei 0 °C eine Lösung von **2** (1.632 g, 6.34 mmol, 2.4 Äquiv.) in THF (11 mL) zugegeben und anschließend 3 h bei 0 °C und 18 h bei -10 °C gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert; man erhielt das  $\beta$ -Aminophosphanoxid **3** in 44% Ausbeute (Schmp. 177–179 °C (Zers.)) und konnte **1** zu 23% zurückgewinnen. Zu einer Lösung von **3** (301 mg, 0.470 mmol) und Ph<sub>3</sub>P (380 mg, 1.45 mmol) in wasserfreiem Benzol (20 mL) wurde unter Argon bei Raumtemperatur DEAD (0.24 mL, 1.52 mmol) gegeben. Nach 45 min Rühren zeigte das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung hauptsächlich Signale bei -29.4 und 29.8, die **4** bzw. Ph<sub>3</sub>PO zugeordnet werden können. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus absolutem Ethanol kristallisiert. Man erhielt **4** (272 mg, 93%) in ziemlich reiner Form. Proben für die Analyse wurden aus einem Lösungsmittelgemisch (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH) umkristallisiert. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden in Aceton gezogen. **4**: Schmp. 258–259 °C (Zers.); C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N-Analyse ber. für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>6</sub>NOP · H<sub>2</sub>O: C 65.73, H 4.41, N 2.19; gef. C 65.45, H 4.20, N 2.27; hochaufgelöstes MS (70 eV): *m/z* (*M*<sup>+</sup>) ber. für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>6</sub>NOP 621.1656, gef. 621.1656; <sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C, TMS):  $\delta$  = 4.22 (dd, <sup>2</sup>*J*(H,P) = 19.6, <sup>2</sup>*J*(H,H) = 17.0 Hz, 1 H, PCHH'), 4.55 (dd, <sup>2</sup>*J*(H,P) = 21.6, <sup>2</sup>*J*(H,H) = 17.0 Hz, 1 H, PCHH'), 6.41 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.1 Hz, 2 H), 6.56 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.4 Hz, 1 H), 6.78 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.4, 8.1 Hz, 2 H), 7.15–7.17 (m, 3 H), 7.26–7.28 (m, 2 H), 7.32–7.40 (m, 10 H), 7.52–7.56 (m, 1 H), 7.78–7.81 (m, 1 H), 7.89–7.90 (m, 1 H), 8.27 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,P) = 12.1, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.9 Hz, 1 H); <sup>31</sup>P-NMR (109 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta$  = -29.4. Es wurden passende <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren erhalten.

Eingegangen am 14. November 1995 [Z 8548]

**Stichworte:** 1,2,2<sup>5</sup>-Azaphosphetidine · Heterocyclen · Olefinbildung · Pseudorotamere

[10] Der Martin-Ligand wurde über ein Dilithiumderivat des Hexafluorocumylalkohols eingeführt: E. F. Perozzi, R. S. Michalak, G. D. Figuly, W. H. Stevenson III, D. B. Dess, M. R. Ross, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1049–1053.

[11] a) O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1–28 (Übersichtsartikel); b) O. Mitsunobu, K. Kato, J. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6510–6511; J. Kimura, Y. Fujisawa, T. Yoshizawa, K. Fukuda, O. Mitsunobu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1191–1196.

[12] Die angegebene Ausbeute bezieht sich auf **4**. NMR-spektroskopisch wurden Ausbeuten an **3**, **4** und **5** von 37, 19 bzw. 35% ermittelt. Man erhielt nur eines der beiden möglichen Diastereomere von **5**; NOE-Experimente zeigten, daß es dieselbe Konfiguration wie das in Lit. [1 b] beschriebene 1,2,2<sup>5</sup>-Oxaphosphetan hat. Schmp. 58–61 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C, TMS):  $\delta$  = 3.41 (s, 3 H), 5.54 (d, <sup>2</sup>*J*(H,P) = 18.9 Hz, 1 H), 6.30 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.1 Hz, 2 H), 6.54 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.2 Hz, 1 H), 6.71–6.74 (m, 2 H), 7.13–7.18 (m, 4 H), 7.29–7.37 (m, 4 H), 7.54–7.58 (m, 1 H), 7.75–7.85 (m, 3 H), 7.94 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.3 Hz, 1 H), 8.19 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,P) = 11.7, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.0 Hz, 1 H); <sup>31</sup>P-NMR (109 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta$  = -33.0.

[13] Die Tieffeldverschiebung beschrieben erstmals J. C. Martin et al.: I. Granoth, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4618–4622.

[14] C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>F<sub>6</sub>NOP, *M*<sub>r</sub> = 621.56. Kristallgröße 0.25 × 0.25 × 0.05 mm, monoklin, Raumgruppe C2/c, *a* = 31.969(6), *b* = 8.857(7), *c* = 22.270(4) Å,  $\beta$  = 111.41(2)°, *V* = 5870(4) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.406 g cm<sup>-3</sup>, *R* = 0.056 (*R*<sub>w</sub> = 0.060). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-22“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +12 23/3 36-0 33; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

[15] 1,2-Azaphosphetidine mit Tetrakoordination: a) E. S. Gubnitskaya, Z. T. Semashko, A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **1978**, *48*, 2624; b) E. S. Gubnitskaya, V. S. Parkhomenko, Z. T. Semashko, L. I. Samaray, *Phosphorus Sulfur* **1983**, *15*, 257–258; c) M.-J. Menu, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, A. Baccireddo, G. Bertrand, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1990**, *47*, 327–334; d) K. Afarinkia, J. I. G. Cadogan, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 285–287; 1,3,2-Diazaphosphetidine mit Pentakoordination: e) A. Schmidpeter, J. Luber, D. Schomburg, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3581–3587; f) H. W. Roesky, K. Ambrosius, W. S. Sheldrick, *ibid.* **1979**, *112*, 1365–1371; g) H. W. Roesky, K. Ambrosius, M. Banek, W. S. Sheldrick, *ibid.* **1980**, *113*, 1847–1854; h) I. M. Abd-ellah, E. H. M. Ibrahim, A. N. El-khazandar, *Phosphorus Sulfur* **1987**, *29*, 239–247.

[16] E. Vedejs, C. F. Marth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1519–1520.

[17] R. Holler, H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4632–4635; F. Volatron, O. Eisenstein, *ibid.* **1987**, *109*, 1–14; T. Naito, S. Nagase, H. Yamatka, *ibid.* **1994**, *116*, 10080–10088. Es ist noch unklar, ob hier eine C-P-Heterolyse vorliegt. Zum Mechanismus siehe H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 771–788; H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 85.

## Zu einer Definition der maximal zulässigen Annäherung von Radikalanion und Alkylhalogenid im Übergangszustand der Elektronentransferreaktion\*\*

G. Narahari Sastry, David Danovich und Sason Shaik\*

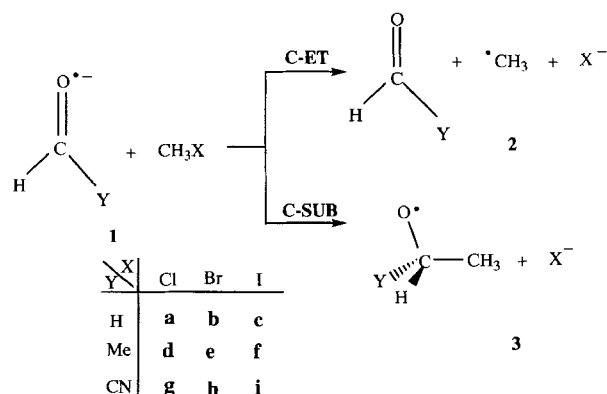
Wie eng kann der Übergangszustand (TS) einer Elektronentransfer(ET)-Reaktion sein, bevor er zum klassischen TS einer bindungsbildenden Reaktion kollabiert? In anderen Worten: Ist es möglich, einen minimal erlaubten Abstand oder eine maximal

[\*] Prof. Dr. S. Shaik, Dr. G. N. Sastry, Dr. D. Danovich  
Department of Organic Chemistry  
and  
The Fritz Haber Centre of Molecular Dynamics  
The Hebrew University, Jerusalem 91904 (Israel)  
Telefax: Int. +2/6585345

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

zulässige Bindung zwischen den Reaktionspartnern eines ET-Prozesses zu definieren? Diese grundsätzlichen Fragen stehen in Zusammenhang mit dem lange währenden Interesse an der mechanistischen Dichotomie zwischen ET-Prozessen und nucleophilen Substitutionen (SUB)<sup>[1]</sup> und dem neu erwachten Interesse an dem Problem, seit über ET/SUB-Konkurrenz und den Wechsel zwischen den beiden Mechanismen in der Reaktion zwischen Radikalanionen und Alkylhalogeniden berichtet wurde<sup>[2, 3]</sup>. Wir diskutieren hier die genannten Fragen anhand der ET- und SUB-Reaktionen zwischen Formyl-Radikalanionen und Methylhalogeniden und können zeigen, daß sich der Übergangszustand innerhalb eines engen Bereichs intermolekularer Abstände von einem ET-TS in einen SUB-TS umwandelt.

Im Anschluß an unsere in Lit.<sup>[4]</sup> beschriebenen Untersuchungen wandten wir uns nun Reaktionen zwischen substituierten Formyl-Radikalanionen und Methylhalogeniden (Systeme 1) zu (Schema 1). Diese Systeme zeigen drei Arten von Reaktio-



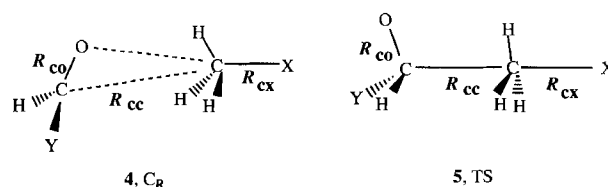
Schema 1. Untersuchte Reaktionen.

nen: O-Alkylierung, C-orientierten Elektronentransfer (C-ET) zu 2<sup>[4a]</sup> und C-Alkylierung (C-SUB) zu 3. Während die O-Alkylierung einen klar abgegrenzten Übergangszustand aufweist, den wir bereits diskutiert haben<sup>[4]</sup>, schließen sich C-ET- und C-SUB-Reaktion gegenseitig aus, und der Mechanismus wechselt von C-ET zu C-SUB, wenn die Substituenten am Formyl-Radikalanion und der Halogensubstituent variiert werden. Wir konzentrieren uns hier auf die letzten zwei Prozesse, auf die die am Anfang gestellte Frage genau paßt.

Alle Rechnungen wurden mit dem Gaussian-92-Programmpaket durchgeführt<sup>[5]</sup>. Die Geometrien wurden mit der Gradientenmethode optimiert und durch Frequenzanalyse charakterisiert. Die Mechanismen wurden durch das Verfolgen des Reaktionspfades mit der IRC-Technik unter Verwendung interner (nicht massegewichteter) Koordinaten, IRC(intern), sichergestellt<sup>[6, 7]</sup>. Da die Unrestricted(U)-HF- und -MP2-Reaktionspfade stellenweise deutliche Spinkontamination aufwiesen<sup>[6b]</sup>, wurde die Untersuchung mit der Restricted-open-shell(RO)-HF-Theorie<sup>[6a]</sup> durchgeführt, bei der keine Spinkontamination auftrat und deren Ergebnisse hinsichtlich Geometrien und Energien mit denen früherer Untersuchungen<sup>[4a]</sup> vergleichbar sind. Für die C-, O-, H- und N-Atome wurde der 6-31G\*-Basissatz verwendet, und für die Halogenatome verwendeten wir das effektive Kernpotential (ECP) nach Hay und Wadt<sup>[9]</sup> zusammen mit dem LANL1DZ-Valenzelektronenbasissatz, erweitert um zwei Sätze nicht kontrahierter Polarisationsfunktionen vom d-Typ (Cl:  $\alpha_d = 0.150$  und  $0.375$ ; Br:  $\alpha_d = 0.232$  und  $0.600$ ; I:  $\alpha_d = 0.270$  und  $0.730$ ). Eine für X = Cl mit dem 6-31G\*-Basissatz durchgeführte Allelektronenrechnung

führte zu nahezu identischen Ergebnissen wie die mit dem ECP-Basissatz.

Ein Ion-Dipol-Cluster, C<sub>R</sub> 4, liegt vor dem Übergangszustand 5, der entweder zu den ET-Produkten 2 oder zu den C-SUB-Produkten 3 führt. Für jedes Paar von Reaktanten in Schema 1 ergab der C-Angriff nur eine Übergangszustandsstruktur 5, ent-



weder vom C-ET- oder vom C-SUB-Typ, jedoch niemals beide. Die kritischen Abstände für die verschiedenen C<sub>R</sub>s und Übergangszustände sind in Tabelle 1 gegeben. Beim Übergang vom

Tabelle 1. Wichtige Strukturparameter [Å] für die Übergangszustände 5 und C<sub>R</sub>s 4 der Reaktionen von Schema 1.

| System | Y  | X      | C <sub>R</sub>   |                  | TS               |                  | C <sub>R</sub>   |                  | TS             |    |
|--------|----|--------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|----|
|        |    |        | C <sub>R</sub>   | TS               | C <sub>R</sub>   | TS               | C <sub>R</sub>   | TS               | C <sub>R</sub> | TS |
| a      | H  | Cl [a] | 1.287<br>(1.287) | 1.262<br>(1.265) | 1.818<br>(1.849) | 2.101<br>(2.072) | 3.289<br>(3.316) | 2.529<br>(2.572) |                |    |
| b      | H  | Br     | 1.288            | 1.269            | 2.031            | 2.169            | 3.291            | 2.679            |                |    |
| c      | H  | I      | 1.290            | 1.277            | 2.200            | 2.285            | 3.336            | 2.846            |                |    |
| d      | Me | Cl [a] | 1.289<br>(1.290) | 1.262<br>(1.265) | 1.815<br>(1.822) | 2.108<br>(2.081) | 3.343<br>(3.360) | 2.524<br>(2.565) |                |    |
| e      | Me | Br     | 1.290            | 1.268            | 2.028            | 2.179            | 3.333            | 2.667            |                |    |
| f      | Me | I      | 1.292            | 1.276            | 2.311            | 2.296            | 3.236            | 2.820            |                |    |
| g      | CN | Cl [a] | 1.269<br>(1.269) | 1.261<br>(1.259) | 1.816<br>(1.824) | 2.326<br>(2.297) | 3.693<br>(3.680) | 2.250<br>(2.314) |                |    |
| h      | CN | Br     | 1.269            | 1.256            | 1.992            | 2.424            | 3.664            | 2.370            |                |    |
| i      | CN | I      | 1.270            | 1.252            | 2.204            | 2.567            | 3.630            | 2.481            |                |    |

[a] Die Werte in Klammern resultierten mit dem 6-31G\*-Allelektronen-Basissatz.  
[b] C-I-Bindungsstärke in CH<sub>3</sub>I.

Cluster C<sub>R</sub> zum TS nehmen die Abstände R<sub>CO</sub> ab und die Abstände R<sub>CX</sub> zu. Im Fall f findet man einen frühen Übergangszustand mit einem C-I-Abstand, der kürzer ist als der im Cluster, aber deutlich länger als der im freien Reaktanten CH<sub>3</sub>I. Die Abnahme von R<sub>CO</sub> begünstigt den C-ET-Prozeß, da sie das Ausstoßen des ungepaarten Elektrons fördert, während die Zunahme von R<sub>CX</sub> dem C-ET- und C-SUB-Prozeß gemeinsam ist. Die IRC(intern)-Verfolgung des C-ET-Prozesses zeigt eine anfängliche C-C-Annäherung, gefolgt von einer C-C-Abstoßung. Diese wiederum verläuft synchron mit der C-X-Bindungsspaltung, es handelt sich also um einen dissoziativen, einen gebundenen Zustand durchlaufenden C-ET-Prozeß. Im Gegensatz dazu spricht die IRC(intern)-Verfolgung des C-SUB-Prozesses für eine gleichförmige C-C-Bindungsbildung, die synchron mit der C-X-Bindungsspaltung verläuft; es handelt sich also um einen Substitutionsmechanismus. Die beiden Übergangszustände sind mit dem Cluster C<sub>R</sub> in entgegengesetzter Richtung verbunden. Die IRC-Resultate für die beiden Prozesse sind somit unterschiedlich und charakteristisch.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, entsprechen die Übergangszustände der Systeme a–f einem ET-TS; während die von g und h, die den schlechtesten Elektronendonoren, das Cyanoformaldehyd-Anion, enthalten, einem C-SUB-Prozeß entsprechen, d. h. zur C-Alkylierung führen. Eine weitere Erhöhung der Acceptorfähigkeit des Alkylhalogenids, X = I, führt selbst mit Y = CN

zu einem ET-TS (System i)<sup>[6c]</sup>. Es gibt offensichtlich einen Wettbewerb zwischen ET und SUB entlang der Trajektorie des C-C-X-Angriffs mit einem gegenseitigen Ausschluß der beiden Mechanismen. Die gesamte Gruppe an Reaktionen definiert somit ein mechanistisches Spektrum mit einem Übergang zwischen ET und SUB.

Tabelle 2 enthält auch berechnete Energien, Aktivierungsentropien und kinetische  $\alpha$ -C<sup>12</sup>/C<sup>13</sup>-Isotopeneffekte. Die Akti-

Tabelle 2. Thermochemische Daten [a], Aktivierungsentropien [b, c] und kinetische  $\alpha$ -C<sup>12</sup>/C<sup>13</sup>-Isotopeneffekte [c, d].

| System | Y  | X      | Prozeß | $\Delta E^\ddagger$ | $\Delta E_{ET}^\ddagger$ [e] | $\Delta E_{SUB}^\ddagger$ [e] | $G_{ET}$ [f, h]  | $\Delta S^\ddagger$ | $\alpha$ -C <sup>12</sup> /C <sup>13</sup> |
|--------|----|--------|--------|---------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------------|--|
| a      | H  | Cl [g] | C-ET   | 6.4<br>(5.5)        | -39.1<br>(-48.0)             | -61.3<br>(-70.2)              | 80.0<br>(72.4)   | -24.9<br>(-25.1)    | 1.056<br>(1.059)                           |
| b      | H  | Br     | C-ET   | 2.8                 | -50.8                        | -73.0                         | 45.7             | -24.8               | 1.052                                      |
| c      | H  | I      | C-ET   | 0.6                 | -66.7                        | -88.9                         | 21.5             | -24.9               | 1.028                                      |
| d      | Me | Cl [g] | C-ET   | 7.9<br>(5.8)        | -42.4<br>(-51.3)             | -57.8<br>(-66.7)              | 78.1<br>(70.5)   | -25.7<br>(-25.8)    | 1.057<br>(1.058)                           |
| e      | Me | Br     | C-ET   | 3.4                 | -54.1                        | -69.6                         | 43.9             | -25.5               | 1.054                                      |
| f      | Me | I      | C-ET   | 1.4                 | -70.0                        | -85.5                         | 19.6             | -25.6               | 1.036                                      |
| g      | CN | Cl [g] | C-SUB  | 21.7<br>(18.7)      | 7.5<br>(-1.4)                | -15.8<br>(-24.7)              | 112.6<br>(105.0) | -27.7<br>(-26.9)    | 1.057<br>(1.060)                           |
| h      | CN | Br     | C-SUB  | 14.3                | -4.3                         | -27.5                         | 78.3             | -26.1               | 1.056                                      |
| i      | CN | I      | C-ET   | 9.4                 | -20.2                        | -43.4                         | 54.1             | -24.6               | 1.052                                      |

[a] kcal mol<sup>-1</sup>. [b] Der Standardzustand ist 1 M bei 298.15 K. [c] Die Werte entsprechen dem Prozeß 1 → 5. [d] Die Frequenzen wurden zur Berechnung der thermochemischen Daten mit dem empfohlenen Faktor 0.8929 skaliert. [e] Die  $\Delta E$ -Werte entsprechen dem Prozeß von den getrennten Reaktanten 1 zu den getrennten Produkten 2 oder 3. [f]  $G_{ET}$  ist die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand  $YHC=O^{\cdot-}/CH_3X$  und dem CT-Zustand  $YHC=O/CH_3X^{\cdot-}$  mit der Geometrie der Reaktanten. [g] Die Werte in Klammern sind für den 6-31G\*-Allelektronen-Basisatz. [h]  $G_{SUB} = G_{ET} + \Delta E_{3\pi\pi^*}(YHC=O)$ . Man beachte, daß  $\Delta E_{3\pi\pi^*}(YHC=O)$  viel kleiner ist für Y = CN als für Y = H, CH<sub>3</sub>.

vierungsbarrieren  $\Delta E^\ddagger$  zeigen folgende Abhängigkeiten von X und Y: Cl > Br > I, H < Me < CN. In all diesen Übergangszuständen liegt eine C-C-Bindung vor, was sich in den hohen Aktivierungsentropien und in normalen kinetischen  $\alpha$ -C<sup>12</sup>/C<sup>13</sup>-Isotopeneffekten zeigt<sup>[10]</sup>. Selbst die „lockerste“ Übergangszustandsstruktur in der Gruppe, 5c, weist noch einen deutlichen Bindungscharakter auf, wie der normale  $\alpha$ -C<sup>12</sup>/C<sup>13</sup>-Isotopeneffekt belegt.

Die Mechanismuzuordnung gelingt gemäß einer kürzlichen Untersuchung dieses Problems mit der Valenzbindungs-Konfigurationsmischungs(VBCM)-Methode<sup>[11]</sup> unter Verwendung der drei wichtigsten VB-Konfigurationen, die der Einfachheit halber durch die Besetzung der  $\pi_{CO^-}$ - und  $\pi_{CO}^*$ -Fragmentorbitale der Formyleinheit sowie der  $\sigma_{CX^-}$ - und  $\sigma_{CX}^*$ -Orbitale der Alkylhalogenideinheit beschrieben werden: die Reaktantenkonfiguration ( $\pi_{CO}^*$ ,  $\pi_{CO}^*$ ,  $\sigma_{CX}^*$ ), die CT-Konfiguration ( $\pi_{CO}^*$ ,  $\sigma_{CX}^*$ ,  $\sigma_{CX}^*$ ) und die Substitutionskonfiguration ( $\pi_{CO}^*$ ,  $\pi_{CO}^*$ ,  $\sigma_{CX}^*$ ). Die Substitutionskonfiguration berücksichtigt zusätzlich zu einem Elektronentransfer in das  $\sigma_{CX}^*$ -Orbital eine Triplettanregung der Formyleinheit von  $\pi_{CO}$ - in das  $\pi_{CO}^*$ -Orbital. Die Paarung der beiden  $\pi$ -Elektronen der Triplett-Formyleinheit mit dem Elektron im  $\sigma_{CX}^*$ -Orbital ist vermutlich verantwortlich für die Bildung der neuen C-C-Bindung im Substitutionsprodukt. Mit der Geometrie der Reaktanten liegt der CT-Zustand energetisch um den Betrag der Energielücke für vertikalen Elektronentransfer,  $G_{ET}$ , über dem Reaktantenzustand. Die Größe der Energielücke zum Substitutionszustand,  $G_{SUB}$ , erhält man durch Addition der Triplett- $^3\pi\pi^*$ -Anregungsenergie für die Formyleinheit zu  $G_{ET}$ . Diese Triplett- $^3\pi\pi^*$ -Anregungsenergie ist für Formaldehyd und Methylformaldehyd viel größer als für Cyanoformaldehyd. Daher sind die  $CN(H)C=O^{\cdot-}/CH_3X$ -Reaktantenpaare gegenüber

den Paaren  $H_2C=O^{\cdot-}/CH_3X$  und  $CH_3(H)C=O^{\cdot-}/CH_3X$  sowohl durch eine energiereichere CT-Konfiguration als auch durch eine energetisch ähnlichere Substitutionskonfiguration charakterisiert.

Entlang der C-C-X-Trajektorie kreuzen und mischen sich diese drei Konfigurationen<sup>[11b]</sup>. Betrachten wir zuerst das Kreuzen von Reaktanten- und CT-Konfiguration in Abhängigkeit von zwei Schlüsselgrößen aus Tabelle 2, der Exothermie der Reaktion,  $\Delta E_{ET}$ , und der Energielücke für den vertikalen Elektronentransfer,  $G_{ET}$ . Ein großer  $G_{ET}$ - und kleiner  $\Delta E_{ET}$ -Wert werden zu einem Kreuzungspunkt mit kleinem intermolekularem Abstand  $R_{CC}$  führen. Je kleiner jedoch der C-C-Abstand am Kreuzungspunkt wird, desto stärker mischt auch die Substitutionskonfiguration ein, bis zu dem Moment, in dem dieses Mischen mit der Reaktantenkonfiguration überwiegt und die entsprechende Struktur deshalb zu einem SUB-TS kollabiert. Dieser Effekt erhält Bedeutung für die  $CN(H)C=O^{\cdot-}/CH_3Cl$ - und  $CN(H)C=O^{\cdot-}/CH_3Br$ -Paare, bei denen die großen  $G_{ET}$ -Lücken und die niedrige Triplett- $^3\pi\pi^*$ -Anregungsenergie von Cyanoformaldehyd das Mischen mit der Substitutionskonfiguration fördern.

Da  $G_{SUB}$  von  $G_{ET}$  abhängt, ist eine Kombination von  $G_{ET}$ - und  $\Delta E_{ET}$ -Variationen minimal notwendig für die Vorhersage der C-C-Bindungslänge sowohl im Übergangszustand als auch beim Mechanismuswechsel C-ET → C-SUB. Der Faktor  $\alpha = 0.5 G_{ET}/(G_{ET} - \Delta E_{ET})$ , abgeleitet aus der Marcus-Beziehung<sup>[12]</sup>, ergibt effektiv eine geeignete Kombination von  $G_{ET}$  und  $\Delta E_{ET}$ , mit der abgeschätzt werden kann, wie früh der Übergangszustand, gemessen am Abstand  $R_{CC}$ , liegt. In Abbildung 1 sind die Abstände  $R_{CC}$ , berechnet für die Übergangszustände der Reaktionen der Systeme 1, gegen den Index  $\alpha$  aufgetragen;

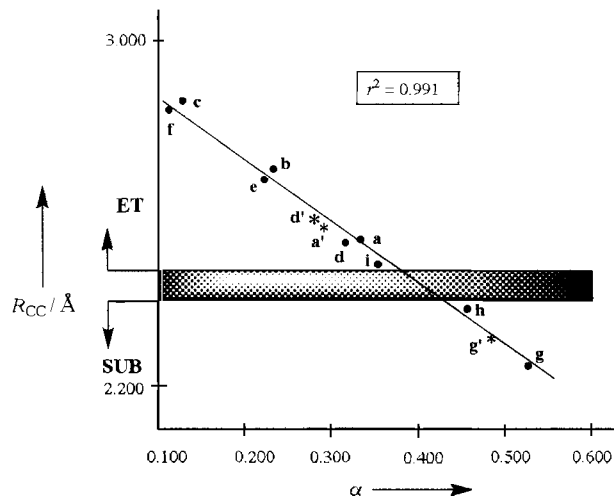


Abb. 1. Der C-C-Abstand im Übergangszustand der Reaktionen von Schema 1 als Funktion von  $\alpha$ . Ausgefüllte Kreise: Rechnungen mit dem ECP-Basisatz; Sterne: Rechnungen mit dem 6-31G\*-Basisatz (Systeme a', d' und g'); graues Band: Bereich des Mechanismuswechsels.

sie nehmen mit zunehmendem  $\alpha$  linear ab. Die ET-TSs haben  $R_{CC}$ -Werte  $\geq 2.481$  Å, während die SUB-TSs  $R_{CC}$ -Werte  $\leq 2.370$  Å aufweisen. Diese beiden kritischen Werte, 2.370 und 2.481 Å, definieren über einen schmalen Bereich von ca. 0.1 Å den Mechanismuswechsel zwischen C-ET und C-SUB. Es folgt daher, daß die durch Abbildung 1 charakterisierte ET/SUB-Dichotomie zwei Mechanismen entspricht, die sich gegenseitig ausschließen und die ein kontinuierliches mechanistisches Spektrum mit einer schmalen Übergangszone vom C-ET zur C-SUB

aufweisen. Während also über den Marcus-Parameter des ET-Prozesses beurteilt werden kann, wie früh der Übergangszustand liegt, ist der Ursprung für den Mechanismuswechsel C-ET  $\rightarrow$  C-SUB in der Tatsache zu suchen, daß ein Multikonfigurationsproblem vorliegt, das durch VB-Mischung von mindestens drei VB-Konfigurationen charakterisiert ist<sup>[11]</sup>.

Wir konnten hier zum ersten Mal eine strukturelle Grundlage für die lange gesuchte ET/SUB-Dichotomie in einer Familie von Reaktionen zwischen Radikalanionen ( $A^{\cdot-}$ ) und Alkylhalogeniden (RX) schaffen. Es scheint ein kontinuierliches Spektrum von Abständen zwischen den Reaktanten im ET-TS vorzuliegen, wobei bei einem bestimmten Mindestabstand der Wechsel zum SUB-TS erfolgt. Die ET-Serie weist somit bis zum Mechanismuswechsel einen ET-TS mit unterschiedlich starker C-C-Bindung auf, von schwach in den Fällen c und f bis zu recht stark in Fällen wie a, d und i. Sicherlich wird das Theorieniveau einen Einfluß auf die genaue Lage des Übergangsbereichs haben, aber wie dem auch sei, die geringe Breite der Zone weist auf jeden Fall darauf hin, daß ET-TSs eine starke Bindung aufweisen und ihren SUB-Analoga strukturell sehr ähnlich sein können. Die kritische Zone wird wohl von der Natur der  $A^{\cdot-}$ /RX-Familie abhängen, so daß jede Familie ihre eigene charakteristische Übergangszone und ihren eigenen Punkt maximaler Bindung für den ET-TS aufweisen dürfte.

Eingegangen am 17. November 1995 [Z 8564]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Elektronentransfer · Radikalanionen · Reaktionsmechanismen

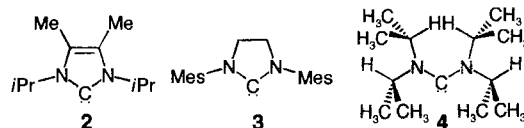
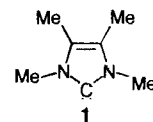
- [1] a) L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Heidelberg, 1987; b) A. Pross, *Acc. Chem. Res.* 1985, 18, 212; c) M. Chanon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1982, Part II, S. 197.
- [2] a) N. Kimura, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1992, 65, 1668; b) *ibid.* 1993, 66, 3613; c) *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 4087.
- [3] a) K. Daasberg, T. B. Christensen, *Acta Chem. Scand.* 1995, 49, 128; b) K. Daasberg, S. U. Pedersen, H. Lund, *ibid.* 1991, 45, 424; c) H. Lund, K. Daasberg, T. Lund, S. U. Pedersen, *Acc. Chem. Res.* 1995, 28, 313, zit. Lit.; d) J.-M. Savéant, *Adv. Phys. Org. Chem.* 1990, 26, 1.
- [4] a) G. N. Sastry, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 3290; b) G. N. Sastry, A. C. Reddy, S. Shaik, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1495.
- [5] 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.
- [6] Die Bezeichnung IRC(intern) wird entsprechend Lit. [5] verwendet. Die Reaktionspfade wurden zusätzlich durch IRC mit massengewichteten (MW) Koordinaten, IRC(MW) [8], untersucht. Es zeigte sich, daß die Energie in allen Fällen entlang des IRC(intern)-Pfades niedriger ist als entlang des IRC(MW)-Pfades. Der IRC(intern)-Pfad eignet sich daher als „Steepest-descent“-Pfad und wurde deshalb durchgehend für die Mechanismuzuordnung verwendet. a) Auf dem ROHF-Niveau führten IRC(intern) und IRC(MW) zu den gleichen mechanistischen Schlußfolgerungen für die Kombinationen a–e, g und h, und zwar mit 6-31G\* und ECP-Basisätzen (die Reaktion des Systems 1a wurde mit vielen weiteren Basisätzen überprüft: 6-31+G\*, 6-31G\*\*, 6-311G\* und 6-311G\*\* – alle führten zur gleichen Schlußfolgerung: zum ET-Mechanismus). b) Auf dem UHF- (für a, c, g) und UMP2/6-31G\*-Niveau (für a, g) weist der IRC(intern)-Pfad durchgehend eine recht geringe Spinkontamination auf und führt zur gleichen mechanistischen Schlußfolgerung wie der ROHF-Pfad. Im Gegensatz dazu führt der IRC(MW)-Pfad durch erheblich spinkontaminierte Gebiete (z.B.  $\langle S^2 \rangle = 0.875$  in Reaktion a) und ergibt ein rauhes Energieprofil, welches in C-SUB-Produkten endet. Aus diesem Grund wurde das ROHF-Niveau in der vorliegenden Untersuchung dem UHF- und UMP2-Niveau vorgezogen. c) Für die Reaktion im System II ergab die IRC(MW)-Verfolgung auf dem ROHF-Niveau ein rauhes Profil, welches in C-SUB-Produkten resultierte, während die IRC(intern)-Verfolgung einen deutlich steileren Pfad und ein glatteres Energieprofil, zu ET führend, ergab. Da der „Steepest-descent“-Pfad ausgehend von 5i zu Produkten mit Elektronenübertragung führte, wurde 5i als ET-TS bezeichnet.

- [7] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 2154.
- [8] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 1990, 94, 5523.
- [9] a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 270; b) W. R. Wadt, P. J. Hay, *ibid.* 1985, 82, 284; c) P. J. Hay, W. R. Wadt, *ibid.* 1985, 82, 299.
- [10] B. S. Axelsson, B. Långström, O. Matsson, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 7233.
- [11] a) L. Ebersson, S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4484. b) Basierend auf Abb. 4 in Lit. [11a]. Die CT-Zustands- und Reaktantenkonfigurationen mischen unter Optimierung der  $\pi_{CO}^*-\sigma_{CX}^*$ -Überlappung, die Substitutions- und Reaktantenkonfigurationen unter Optimierung der  $\pi_{CO}-\sigma_{CX}^*$ -Überlappung. Alle drei Konfigurationen mischen daher entlang der C-C-X-Trajektorie.
- [12] Die Marcus-Beziehung ist gegeben durch  $\alpha = 0.5(1 + \Delta E_{ET}/\lambda)$  mit  $\lambda = G_{ET} - \Delta E_{ET}$ . Einsetzen von  $\lambda$  und Umformen führen zu dem im Text genannten Ausdruck für  $\alpha$ .

## Bis(diisopropylamino)carben

Roger W. Alder\*, Paul R. Allen, Martin Murray und A. Guy Orpen

Die Isolierung stabiler, kristalliner Imidazol-2-ylidene durch Arduengo und Mitarbeiter<sup>[1]</sup> hat großes Interesse geweckt. Sie konnten zeigen, daß so einfache Derivate wie 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden 1 stabile, kristalline Feststoffe sind, die nicht zur Dimerisierung neigen<sup>[2]</sup>. Wir arbeiten daran, diese Derivate des Diaminocarbens als Basen und nucleophile Katalysatoren zu nutzen, und haben kürzlich gezeigt, daß 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden 2 in  $[D_6]$ DMSO einen  $pK_a$ -Wert von 24 hat und damit eine der stärksten bekannten neutralen Basen ist<sup>[3]</sup>. Wir wollten nun eine möglichst große Vielfalt solcher stabiler Diaminocarben untersuchen. Sowohl die Imidazol-2-ylidene als auch ihre Vorläuferverbindungen, die Imidazoliumionen, sind aromatisch, so daß die Aromatizität keinen Einfluß erster Ordnung auf die Leichtigkeit der Deprotonierung haben sollte. In der Tat zeigten Berechnungen der Protonenaffinitäten (PAs) einer Reihe von Imidazol-2-ylidenen, Dihydroimidazol-2-ylidenen und acyclischen Bis(dialkylamino)carbenen mit der AM1-Näherung<sup>[4]</sup>, daß die PAs gleichartig substituierter Derivate um weniger als 10 kJ mol<sup>-1</sup> variieren (die berechneten PAs für 2, 3 und 4 sind 1066, 1055 bzw. 1063 kJ mol<sup>-1</sup>). Diese Tatsache hat



uns dazu ermutigt, ein Diaminocarbon durch Deprotonierung eines passenden Amidiniums zu erzeugen, obwohl in den sechziger Jahren berichtet worden war, daß  $N,N,N',N'$ -Tetramethylformamidinium-Salze sich schwer C-deprotonieren lassen<sup>[5]</sup>. Ausführliche Studien von Wanzlick et al.<sup>[6]</sup> zeigten, daß 4,5-Dihydroimidazol-2-ylidene über eine Reihe von Reaktionen leicht herzustellen sind, jedoch offenbar immer zu Tetraaminoethylenderivaten dimerisieren<sup>[7]</sup>. Während unsere Arbeiten im Gange waren, haben Arduengo et al.<sup>[8]</sup> über die Isolierung und röntgenographische Charakterisierung des ersten stabilen 4,5-Dihydroimidazol-2-ylidens, 3, durch Deprotonierung des  $N,N'$ -Dimesityl-4,5-dihydroimidazoliumions berichtet.

[\*] Dr. R. W. Alder, Dr. P. R. Allen, Dr. M. Murray, Prof. A. G. Orpen  
School of Chemistry, University of Bristol  
Cantock's Close, GB-Bristol BS8 1TS (Großbritannien)  
Telefax: Int. +117/9298611  
E-mail: Rog.Alder@bristol.ac.uk