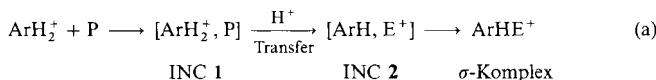


**Gasphasenuntersuchung von Ionen-Neutralmolekül-Komplexen mit chiralen Agentien:
Die Reaktion von Areniumionen mit
(R)-(-)-s-Butylchlorid****

Massimiliano Aschi, Fulvio Cacace* und Anna Troiani

Gasförmige Ionen-Neutralmolekül-Komplexe (INCs) sind gegenwärtig von großem Interesse, da man in zunehmendem Maße ihre Rolle in verschiedensten ionischen Prozessen erkennt.^[1, 2] Äußerst wichtige Fragen betreffen die chemische Identität und die räumliche Anordnung der im Komplex gebundenen Reaktanten; beides ist von Bedeutung bei der Bestimmung der kinetischen und mechanistischen Rolle der INCs. Direkte experimentelle Informationen gibt es nur wenige, was die Zuflucht zu theoretischen Ansätzen bei Systemen von besonderem Interesse erklärt.^[3, 4]

Wir berichten hier über die erste Verwendung eines chiralen Reagens zur Charakterisierung gasförmiger INCs. Untersucht wurde eine Klasse von aromatischen Substitutionen, die gemäß Gleichung (a) nicht nach dem konventionellem Mechanismus

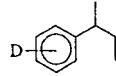
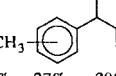


ablaufen. ArH_2^+ ist ein Areniumion und P ein Proelektrophil, d.h. ein Neutralmolekül, dessen Protonierung im Komplex das Elektrophil E^+ erzeugt. Die Reaktion wurde im spezifischen Fall der Alkylierung als „Crafts-Friedel-Reaktion“ bezeichnet, um die Vertauschung der Rollen gegenüber dem gewöhnlichen Verlauf herauszustellen.^[5–7] Es wurde neben anderen Beispielen gezeigt, daß die aromatische s-Butylierung in dem INC, der durch Addition des Benzeniumions an s-Butylchlorid gebildet wird, gemäß Gleichung (a) verläuft. Fourier-Transform-Ionen-Cyclotron-Resonanz(FT-ICR)-Massenspektrometrie ergab, daß die Alkylierung bei 300 K mit einer Geschwindigkeitskonstanten von ca. $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ Molekül $^{-1}$ stattfindet, was einer Kollisionseffizienz von ca. 2.5% entspricht. Das Ion $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$ mit $m/z = 135$, d.h. protoniertes s-Butylbenzol, wird in diesen Niederdruk-Experimenten von kleineren Fragmenten, dem Ion C_4H_9^+ mit $m/z = 57$ und dem Ion $\text{C}_{10}\text{H}_{13}^+$ mit $m/z = 133$, begleitet.^[7] Die FT-ICR-Resultate liefern weder Information über das Elektrophil, das für die im Komplex erfolgende Alkylierung verantwortlich ist – dies könnte ein Haloniumion (INC 2a) oder ein Carbeniumion (INC 2b) sein –, noch über seine räumliche Anordnung mit dem Aren. Dies gilt insbesondere für die mechanistisch bedeutsame Frage, ob der Komplex eine konkrete Struktur hat, d.h. ob sich das Aren und das Elektrophil in einer bestimmten geometrischen Anordnung befinden.



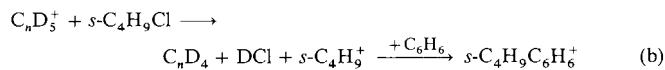
Bei den radiolytischen Experimenten werden Gemische bestrahlt, die CD_4 als Hauptkomponente und Spuren von $^{12}\text{C}_6\text{H}_6$ ^[8] und (R)-(-)-s-Butylchlorid enthalten (Tabelle 1).

Tabelle 1. Aromatische Alkylierung in den durch Addition von C_6DH_6^+ - und $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_6^+$ -Ionen an (R)-(-)-s-Butylchlorid gebildeten gasförmigen Komplexen.

Zusammensetzungen [Torr] [a]	Produkt	G_{+M} [b]
$\text{CD}_4: 700, ^{12}\text{C}_6\text{H}_6: 6.7, (\text{R})(-)\text{-s-C}_4\text{H}_9\text{Cl}: 1.8$		0.12
$\text{CH}_3\text{F}: 750, \text{C}_6\text{H}_6: 4.1, (\text{R})(-)\text{-s-C}_4\text{H}_9\text{Cl}: 2.8$	 (43% o, 27% m, 30% p)	2.2×10^{-2}

[a] Die Bestrahlungen wurden bei 25 °C durchgeführt. Alle Systeme enthielten O_2 (10 Torr) als Radikalfänger. [b] Anzahl der Moleküle, die pro durch das Gas absorbierte 100 eV gebildet wurden. Die geschätzte Unsicherheit der G_{+M} -Werte beträgt $\pm 20\%$.

Die Ionisierung von CD_4 ergibt C_nD_5^+ -Ionen ($n = 1, 2$), die exotherm Deuteronen auf C_6H_6 übertragen und somit C_6DH_6^+ -Ionen ergeben. Nach der thermischen Äquilibrierung durch Zusammenstöße und intramolekulare Gleichverteilung der Iostope treten die Benzeniumionen gemäß Sequenz (a) mit s-C₄H₉Cl in Wechselwirkung und führen zum Ion s-C₄H₉C₆DH₅⁺ als Produkt, das nach Deprotonierung durch eine gasförmige Base schließlich s-C₄H₉C₆DH₄ ergibt.^[9] Die normale Alkylierung, die unter Deuteronenübertragung auf s-Butylchlorid verläuft [Gl. (b)], findet gleichfalls statt, führt aber zu unmarkier-



tem s-Butylbenzol. Die neutralen Produkte wurden durch Gas-chromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) unter Verwendung einer Kapillarsäule mit einer stationären chiralen Phase analysiert. Die in Tabelle 1 präsentierten Resultate zeigen, daß die durch einen G_{+M} -Wert von 0.12 für s-C₄H₉C₆DH₄ charakterisierte Sequenz (a) einigermaßen effizient ist. Dieser Wert entspricht einer 10%igen Häufigkeit deuterierter Moleküle im gebildeten s-Butylbenzol und gestattet eine verlässliche Enantiomerenanalyse. Das wichtigste Ergebnis ist, daß vollständige Racemisierung beobachtet wird, wie ein typisches Chromatogramm (Abb. 1) zeigt. In einem zusätzlichen Experiment wurden Methylbenzeniumionen durch Methylierung von C_6H_6 mit $(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$ -Ionen hergestellt, die durch Bestrahlung von CH_3F

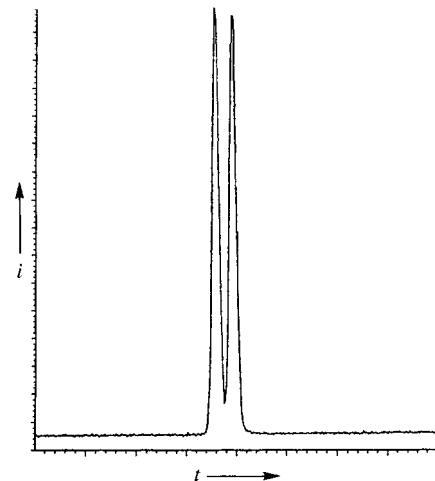


Abb. 1. Enantiomerentrennung von racemischem s-C₄H₉C₆DH₄ aus der Reaktion von C_6DH_6^+ mit (R)-(-)-s-C₄H₉Cl durch GC/MS. Zeitprofil der Intensität des Molekülions bei $m/z = 135$.

[*] Prof. F. Cacace, M. Aschi, A. Troiani
Dipartimento di Studi di Chimica e Tecnologia delle
Sostanze Biologicamente Attive
Università La Sapienza
P. le A. Moro 5, I-00185 Rom (Italien)
Telefax: Int. +649913888

[**] Die Arbeit wurde von der Universität La Sapienza und vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) unterstützt. Wir danken Prof. M. Speranza für Hilfe und Ratschläge.

erzeugt wurden.^[19] Die Ausbeuten an *s*-C₄H₉C₆H₄CH₃-Isomeren bei der Reaktion von *s*-C₄H₉Cl mit CH₃C₆H₅⁺ ist viel geringer als die von *s*-C₄H₉C₆DH₄ in der Reaktion mit C₆DH₆⁺, da CH₃C₆H₅ basischer als C₆DH₅ ist, was die Protonenübertragung im Komplex energetisch benachteiligt. Trotzdem ergibt die Enantiomeranalyse der *meta*- und *para*-Isomere, die als einzige der Enantiomerentrennung mit der verwendeten Säule zugänglich sind, auch in diesem Fall vollständige Racemisierung (Abb. 2).

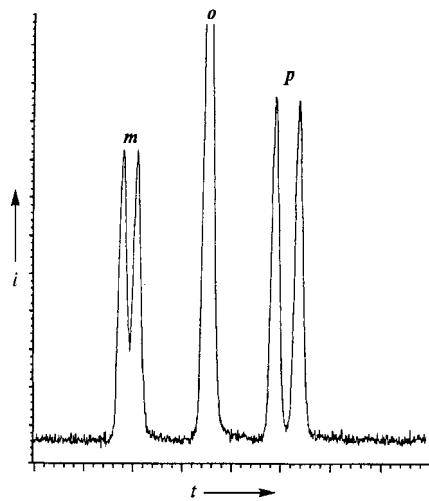


Abb. 2. Partielle Enantiomerentrennung der CH₃C₆H₄-*s*-C₄H₉-Isomere aus der Reaktion von C₇H₅⁺ mit (*R*)-(*–*)-*s*-C₄H₉Cl durch GC/MS. Zeitprofil der Intensität des Molekülions bei *m/z* = 148.

Das Resultat ist bezüglich der Natur des elektrophilen Reagens aufschlußreich, da man erwarten würde, daß der nucleophile Angriff des Arens auf optisch aktives *s*-C₄H₉ClH⁺ stereoselektiv sein und zur Inversion, nicht aber zur beobachteten Racemisierung führen müßte.

Wenn man sich dem anderen Kandidaten, dem *s*-Butylkation, zuwendet, so findet man, daß eine vor kurzem durchgeführte theoretische Analyse, deren Ergebnisse mit denen von NMR-, ESCA-[^{10–13}] und solvolytischen Studien[¹⁴] übereinstimmen, mehrere Spezies vergleichbarer Stabilität ergab: ein *cis*- und ein *trans*-H-verbrücktes Ion, ein CH₃-verbrücktes Ion und zwei klassische Ionen, deren Energien in einem Bereich von 2.3 kcal mol^{–1} liegen und somit sehr ähnlich sind.^[15] Die gegenseitige Umwandlung wichtiger Strukturen wird durch die relativ flache Energiehyperfläche in diesem Bereich des *s*-C₄H₉⁺-Systems ermöglicht und vielleicht durch Neutralmoleküle im Komplex katalysiert. Diese Umwandlungsmöglichkeiten könnten an sich die beobachtete Racemisierung gut erklären. Selbst wenn man annimmt, daß andere Solvatationseffekte das klassische *s*-Butylkation im INC stabilisieren, kann Racemisierung auftreten, falls interne Rotation des Elektrophils in bezug auf das Aren erlaubt ist. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Resultate eine Rolle des *s*-C₄H₉ClH⁺ ausschließen und das *s*-C₄H₉⁺ als das für die Alkylierung im Komplex verantwortliche Elektrophil identifizieren.

Ein anderer wichtiger Punkt betrifft die räumliche Anordnung der Reaktanten. Wenn das Elektrophil in einer fixierten geometrischen Position in bezug auf den aromatischen Ring erzeugt („starrer strukturierter Komplex“) und seine Position beibehalten wird, bis die Substitution, z.B. in einem konzertierten Mechanismus, stattfindet, würde man im Gegensatz zu den experimentellen Resultaten eine ausgeprägte Stereoselektivität erwarten. Stattdessen steht das aus der vorliegenden Studie ent-

standene Bild mit einem Modell in Einklang, bei dem die im INC **2b** gebundenen Reagentien nicht in eine starre geometrische Anordnung gezwungen werden („lockerer unstrukturierter Komplex“).

Diese Studie hat trotz ihres vorläufigen Charakters gezeigt, daß eine Verwendung chiraler Reagentien bei der Untersuchung gasförmiger INCs nützlich sein kann; insbesondere lassen sich so Informationen über Identität der reagierenden Spezies und die Struktur der Komplexe (starr und strukturiert oder locker und unstrukturiert) gewinnen.

Experimentelles

Alle Reagenzien wurden gekauft oder gemäß Standardvorschriften hergestellt. CD₄ (99 Atom-% D) und ¹²C₆H₆ (99.9 Atom-% ¹²C) wurden von Cambridge Isotope Laboratories bezogen. (*R*)-(–)-*s*-Butylchlorid wurde aus (*S*)-(+)-*s*-Butanol (Aldrich) hergestellt [16, 17] und seine Enantiomerenreinheit gaschromatographisch mit der gleichen Säule, die für die Analyse der radiolytischen Produkte eingesetzt wurde, kontrolliert. Säulendaten: 25 m lang, 0.25 m Innendurchmesser, mit der chiralen Phase DACTBS-Beta-CDX von Mega beschichtete „fused-silica“-Kapillarsäule. Die Radiolyse wurde bei 25 °C in einer kommerziellen γ -Bestrahlungsanlage mit einer Totaldosis von 2.5×10^4 Gy durchgeführt.

Eingegangen am 18. Juli 1996 [Z 9349]

Stichworte: Aromatische Substitution · Chirale Reagentien · Gasphasenchemie · Ionen-Molekül-Komplexe · Stereochemie

- [1] P. Longevialle, *Mass Spectrom. Rev.* **1992**, *11*, 157.
- [2] D. J. McAdoo, T. H. Morton, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 295 zit. Lit.
- [3] D. Berthomieu, V. Brenner, G. Ohanessian, J. P. Denhez, P. Millié, H. E. Audier, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2505.
- [4] D. Berthomieu, V. Brenner, G. Ohanessian, J. P. Denhez, P. Millié, H. E. Audier, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 712.
- [5] M. Aschi, M. Attinà, F. Cacace, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1589.
- [6] M. Aschi, M. Attinà, F. Cacace, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12832.
- [7] M. Aschi, M. Attinà, F. Cacace, *Res. Chem. Intermed.* **1996**, im Druck.
- [8] Die Verwendung von ¹²C₆H₆ erleichtert die Analyse von Spuren deuterierter Verbindungen dadurch, daß ¹³C-Interferenzen nicht auftreten können.
- [9] Übersicht über radiolytische Techniken: F. Cacace, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 215.
- [10] M. Saunders, M. R. Kates, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7082.
- [11] P. C. Myhre, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 230.
- [12] S. A. Johnson, D. T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4112.
- [13] M. Saunders, persönliche Mitteilung; G. Walker, *Dissertation*, Yale University, erwähnt in Lit. [15]. Siehe auch G. A. Olah, D. J. Donovan, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5026.
- [14] J. J. Dannenberg, D. H. Weinwurzel, K. Dill, B. J. Goldberg, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1241.
- [15] S. Sieber, P. Buzek, P. von R. Schleyer, W. Koch, J. W. de M. Carneiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 259, zit. Lit.
- [16] D. G. Goodwin, H. R. Hudson, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 1333.
- [17] H. R. Hudson, *Synthesis* **1969**, 112.

Ein einfacher Zugang zu α -funktionalisierten Phosphol-Anionen

Serge Holand, Muriel Jeanjean und François Mathey*

Trotz ihres stark delokalisierten Elektronensystems^[1, 2] werden Phosphol-Anionen ausschließlich am Phosphoratom funktionalisiert.^[3] Um auch die Kohlenstoffatome des Rings an Reaktionen zu beteiligen und um porphyrinähnliche Systeme auf Phosphol-Basis aufzubauen, benötigen wir eine effektive Synthese von funktionellen Phosphol-Anionen. Frühere Versuche

[*] Prof. Dr. F. Mathey, M. Jeanjean, Dr. S. Holand
Laboratoire „Hétéroéléments et Coordination“ URA 1499 CNRS
DCPH, Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 33 69 33 39 90