

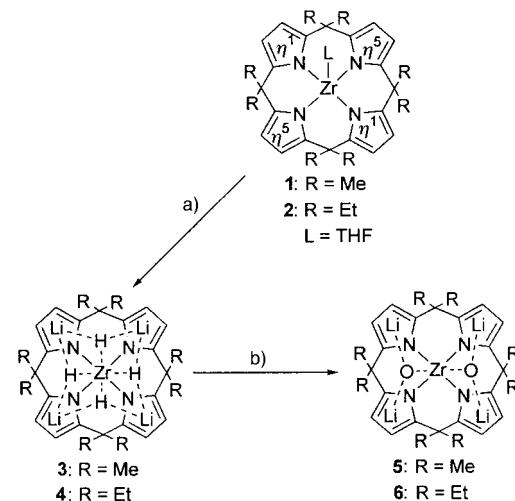
## Die $\pi$ -Pyrrol-Komplexierung von Alkalimetallionen durch Zirconium-meso-octaalkylporphyrinogene: Einschluß von $\text{Li}_4\text{H}_4$ und $\text{Li}_2\text{O}$ in Sandwich-Strukturen\*\*

Carlo Floriani,\* Euro Solari, Giovanna Solari, Angiola Chiesi-Villa und Corrado Rizzoli

Große Aufmerksamkeit kommt den Methoden zu, die es ermöglichen, ionische Verbindungen entweder in Form von Ionenpaaren oder in dissoziierter Form in eine unpolare organische Phase zu überführen.<sup>[1]</sup> Bei Alkalimetallsalzen oder polaren metallorganischen Verbindungen gibt es zwei Strategien, um ihre Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln zu bewirken. Die erste erfordert einen kronenetherartigen Polyoxo-Makrocyclus zur Komplexierung des Alkalimetallions;<sup>[1]</sup> bei der zweiten werden (seltenere) bifunktionelle Komplexe verwendet.<sup>[2]</sup> Im diesem Fall bindet der Carrier gleichzeitig das Alkalimetallion am basischen Zentrum und das entsprechende Gegenion am sauren Zentrum. Dies kann entweder unter Trennung der beiden Ionen erfolgen, oder sie bleiben in der Form eines Kontaktionenpaares zusammen.<sup>[2]</sup>

*meso*-Octaalkylporphyrinogenzirconium unterstützt eine erhebliche Zahl von organischen-metallorganischen Reaktionen, indem es als Carrier polarer metallorganischer Verbindungen fungiert.<sup>[2-4]</sup> Seine Carrier-Eigenschaften beruhen auf dem Elektronenreichtum des Pyrrolyl-Anions in Metall-Porphyrinogen-Komplexen; es wirkt als  $\pi$ -bindendes ( $\eta^5,\eta^3$ )-Zentrum, das Alkalimetallionen „solvatisiert“.<sup>[5, 6]</sup> Hier muß der erhebliche Unterschied zwischen den  $\pi$ -Bindungsstärken von Pyrrol-Einheiten in Porphyrinogen und den weniger basischen Porphyrinen betont werden, bei denen noch nie eine  $\pi$ -Komplexierung von Alkalimetallionen festgestellt wurde.<sup>[7, 8]</sup>

Wir berichten hier über die Bifunktionalität und die  $\pi$ -Bindungsfähigkeit von **1** und **2**, die Lithiumhydrid und Lithiumoxid komplexieren können. Man sollte erwarten, daß die Reaktion von **1** oder **2**<sup>[3a]</sup> mit Lithiumhydrid je nach Lösungsmittel und der Art des *meso*-Substituenten R zu unterschiedlichen Ergebnissen führt. Im Falle von **2** (R = Et) stellten wir bei der Reaktion in Toluol mit kleinen Mengen an THF eine  $\beta$ -Metallierung einer der *meso*-Ethylgruppen fest.<sup>[4]</sup> In Abwesenheit von THF (mit Ausnahme von an Zr koordiniertem) isolierten wir **3** und **4** als grüne, kristalline Feststoffe<sup>[9]</sup> (Schema 1). Die Synthese von **4** ist stets problematischer, da die Ethylgruppe selbst in Gegenwart kleiner Mengen an THF metalliert wird. Der Methyl-Substituent



Schema 1. Komplexierung von Lithiumhydrid und Lithiumoxid durch Zirconium-meso-octaalkylporphyrinogene. a) Toluol, LiH im Überschuß; b)  $\text{H}_2\text{O}$ , Toluol,  $-\text{H}_2$ . Projektion von **3–6** entlang der Zr-Zr-Achse (siehe Abb. 1 und 2).

verhindert eine solche Nebenreaktion, und **3** wurde in größerer Reinheit erhalten. Die recht geringe Löslichkeit von **3** und **4** in Kohlenwasserstoffen und ihre Reaktivität gegenüber den normalerweise verwendeten polaren Lösungsmitteln verhinderte ihre Charakterisierung in Lösung. Beide Verbindungen haben Röntgenstrukturanalysen zufolge im festen Zustand dieselbe Struktur; wir beschreiben hier die Struktur von **4**<sup>[10]</sup> (Abb. 1).

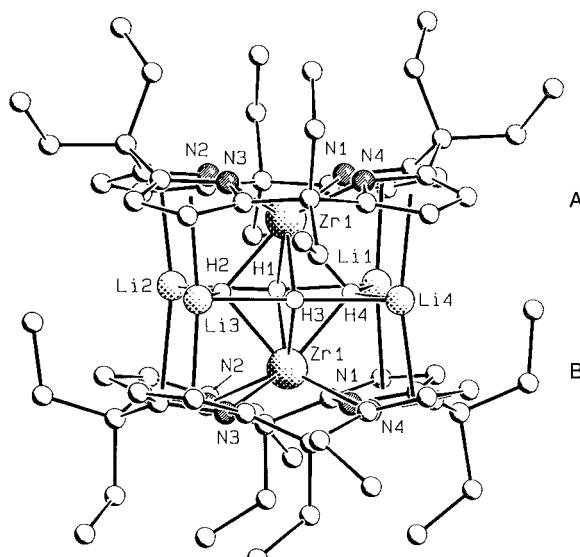


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung von **4**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] (Werte in eckigen Klammern beziehen sich auf die Einheit B): Zr1-N1 2.239(3) [2.244(4)], Zr1-N2 2.232(2) [2.240(3)], Zr1-N3 2.246(4) [2.245(3)], Zr1-N4 2.228(3) [2.243(2)]. Bindungswinkel [ $^\circ$ ]: N3-Zr1-N4 78.8(1) [84.4(1)], N2-Zr1-N4 136.8(1) [138.4(1)], N2-Zr1-N3 85.5(1) [81.2(1)], N1-Zr1-N4 85.7(1) [80.6(1)], N1-Zr1-N3 137.5(1) [137.5(1)], N1-Zr1-N2 79.3(1) [84.2(1)].

Die beiden Zr-Porphyrinogen-Einheiten liegen in einer ekliptisch angeordneten Sandwichstruktur vor; sie enthält die  $\text{Li}_4\text{H}_4$ -Ebene, die parallel zu den  $\text{N}_4$ -Kernen liegt (Diederwin-

[\*] Prof. Dr. C. Floriani, Dr. E. Solari, G. Solari  
Institut de Chimie Minérale et Analytique  
Université de Lausanne  
BCH, CH-1015 Lausanne (Schweiz)  
Fax: (+41) 21-692-3905  
E-mail: carlo.floriani@icma.unil.ch  
Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Rizzoli  
Dipartimento di Chimica  
Università di Parma (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von Ciba Specialty Chemicals (Basel) unterstützt.

kel  $2.0^\circ$  [ $1.6^\circ$ ]) und senkrecht zur Zr-Zr-Achse steht (Diederwinkel  $1.5^\circ$ ). Die beiden N<sub>4</sub>-Kerne sind planar und parallel zueinander (Diederwinkel  $0.5(1)^\circ$ ). Die Zr-Ionen sind um  $0.817(1)$  [ $0.805(1)$ ] Å aus der N<sub>4</sub>-Ebene herausgerückt (die Werte in eckigen Klammern beziehen sich auf die Einheit B). Der Zr-Zr-Abstand beträgt  $3.058(1)$  Å. Jedes Hydrid-Ion verbrückt zwei Zr-Atome mit Abständen zwischen  $1.96$  und  $2.08$  Å und zwei Li-Atome mit Abständen von  $2.11$  bis  $2.27$  Å (der Li-H-Abstand in Lithiumhydrid beträgt  $2.04$  Å).<sup>[11a]</sup> Beide Porphyrinogene nehmen eine sattelförmige Konformation an, wobei alle Pyrrolyl-Anionen  $\eta^1$ -artig an Zr gebunden (Zr-N-Abstände zwischen  $2.228(3)$  und  $2.246(3)$  Å) und  $\eta^5$ -artig an Lithium gebunden sind ( $\text{Li}\cdot\eta^5(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}) = 2.152(12)$  Å).

Die Reaktion von **1** mit aciden Verbindungen lieferte eine Vielzahl von Salzen, die bifunktionell komplexiert wurden. Hervorzuheben ist dabei Lithiumoxid, das bei der kontrollierten Hydrolyse von **3** und **4** in Toluol erhalten wurde. Die Komplexe **5** und **6** wurden als hellgelbe, kristalline Feststoffe erhalten. Die Struktur von **5** ist in Abbildung 2 gezeigt.<sup>[10]</sup> Im

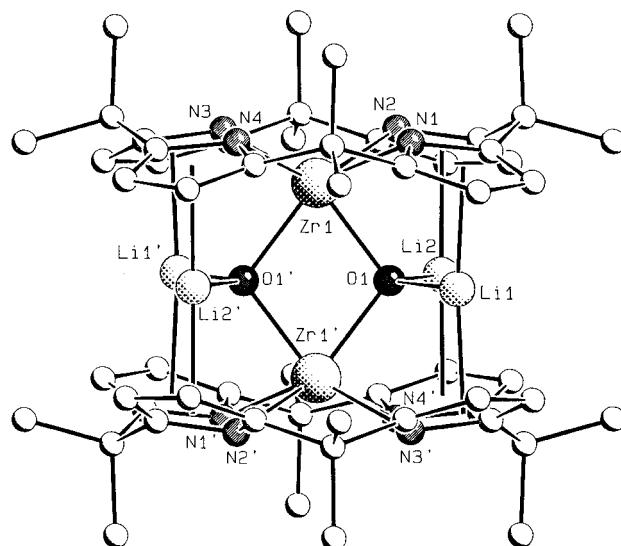


Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung von **5**. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Zr1-O1 2.066(2), Zr1-O1' 2.068(2), Zr1-N1 2.248(2), Zr1-N2 2.252(2), Zr1-N3 2.249(2), Zr1-N4 2.248(2), Li1-O1 1.994(6), Li2-O1 1.967(5). Bindungswinkel [°]: O1-Zr1-O1' 73.4(1), Li1-O1-Li2 119.7(2), Zr1-O1-Zr1' 106.6(1). Mit einem Strich versehene Symbole beziehen sich auf die Transformation  $0.5 - x$ ,  $0.5 - y$ ,  $-z$ .

zentrosymmetrischen Komplex **5** schließen die beiden, in ekliptischer Konformation vorliegenden Zr-Porphyrinogen-Einheiten die Li<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Ebene sandwichartig ein; diese liegt parallel zu den N<sub>4</sub>-Kernen (Diederwinkel  $0.6(1)^\circ$ ) und steht senkrecht zur Zr-Zr'-Achse (Diederwinkel  $0.4(1)^\circ$ ). Der N<sub>4</sub>-Kern ist planar, wobei das Zr-Atom um  $0.798(1)$  Å in Richtung auf das Sauerstoff-Anion hervorsteht. Der Zr-Zr'- und der O-O'-Abstand betragen  $3.315(1)$  bzw.  $2.470(3)$  Å. Das Sauerstoffatom verbrückt zwei Zr-Atome sowie zwei Li-Atome in Abständen von  $2.067(2)$  bzw.  $1.978(13)$  Å; der Li-O-Abstand in Lithiumoxid beträgt  $1.98$  Å.<sup>[11b]</sup> Die ziemlich lange Zr-O-Bindungslänge ist wegen des Fehlens einer  $\pi$ -Wechselwirkung zu erwarten (man beachte den spitzen Zr-O-Zr-Winkel von  $73.4(1)^\circ$ ). Das Porphyrinogen liegt in einer

sattelförmigen Konformation vor, wobei alle Pyrrolyl-Anionen  $\eta^1$ -artig an Zr gebunden (Zr-N =  $2.249(1)$  Å im Durchschnitt) und  $\eta^5$ -artig an Lithium gebunden sind ( $\text{Li}\cdot\eta^5(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}) = 2.181(4)$  Å).

Am Komplex **5** lässt sich erkennen, wie eine Mehrzentren-Wechselwirkung zur Komplexierung einer molekularen Form von Lithiumoxid führt. Die Carrier-Eigenschaften von Komplexen höhervalenter Metallzentren mit *meso*-Octaalkylporphyrinogenen gegenüber einer Vielzahl von Salzen und polaren metallorganischen Verbindungen werden zur Zeit untersucht, wobei der Schwerpunkt auf ihrer Verwendung bei der Synthese liegt.<sup>[2]</sup>

### Experimentelles

**1:**  $\text{ZrCl}_4$  (14.0 g, 37.0 mmol) wurde zu einer Suspension von  $[\text{Me}_8\text{N}_4\text{Na}_2(\text{thf})_2]$ <sup>[12]</sup> (24.5 g, 37.0 mmol) in THF (200 mL) gegeben. Das Gemisch wurde 15 h bei Raumtemperatur und dann 4 h bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Das feine, farblose NaCl-Pulver wurde abfiltriert, und die orangefarbene THF-Lösung wurde zur Trockne eingedampft. Der resultierende gelbe Feststoff wurde in *n*-Hexan aufgenommen, abfiltriert und getrocknet (79%). Elementaranalyse: ber. für **1** ( $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{OZr}$ ): C 65.37, H 6.85, N 9.53; gef.: C 65.67, H 6.79, N 9.59; <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 200 MHz, 298 K):  $\delta = 6.18$  (s, 4H; C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N), 6.01 (s, 4H; C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N), 3.16 (m, 4H; THF), 1.86 (s, 12H; CH<sub>3</sub>), 1.59 (s, 12H; CH<sub>3</sub>), 0.89 (m, 4H; THF).

**3:** LiH (1.0 g, 125 mmol) wurde zu einer Suspension von **1** (7.33 g, 12.48 mmol) in Toluol (50 mL) gegeben, und das resultierende Gemisch wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Man erhielt eine dunkelblaue Suspension, die man dann zur Trockne eindampfte; der feste Rückstand wurde mit frisch destilliertem Toluol extrahiert. Man erhielt einen hellgrünen, kristallinen, lichtempfindlichen Feststoff (49%). Elementaranalyse: ber. für **3** ( $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{Li}_4\text{N}_8\text{Zr}_2$ ): C 63.25, H 6.40, N 10.54; gef.: C 62.90, H 6.57, N 10.14. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden gezüchtet, indem man eine heiße Lösung von **3** in Toluol langsam abkühlte ließ. Die geringe Löslichkeit von **3** und **4** verhinderte ihre NMR-spektroskopische Charakterisierung in Lösung.

**4:** **2** (6.52 g, 9.32 mmol) wurde in Gegenwart eines Überschusses an LiH (0.30 g, 37.5 mmol) in Toluol (200 mL) 2 d unter Röhren auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Man erhielt eine grüne Lösung mit einer kleinen Menge eines ungelösten Feststoffs, der abfiltriert wurde. Die Lösung wurde bis zur Trockne eingedampft, und der Feststoff wurde mit *n*-Hexan (100 mL) aufgenommen (75%). Er wurde aus heißem Toluol umkristallisiert. Elementaranalyse: ber. für **4** ( $\text{C}_{72}\text{H}_{100}\text{Li}_4\text{N}_8\text{Zr}_2$ ): C 67.09, H 7.77, N 8.70; gef.: C 66.87, H 8.02, N 8.81.

**5:** Man führte eine kontrollierte Hydrolyse durch, indem man ein Gemisch aus Toluol (300 mL) und Wasser (0.10 g, 5.56 mmol) durch eine Glasverbindung in einen Kolben diffundieren ließ, der eine Suspension von **3** (3.00 g, 2.82 mmol) in Toluol (50 mL) enthielt. Nach 2 d wurde ein hellgelber Feststoff erhalten (73%). Elementaranalyse: ber. für **5** ( $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{Li}_4\text{O}_2\text{N}_8\text{Zr}_2$ ): C 61.57, H 5.86, N 10.26; gef.: C 62.00, H 5.93, N 10.14. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden in einem Gemisch aus Toluol und *n*-Hexan gezüchtet. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 200 MHz, 298 K):  $\delta = 5.93$  (s, 8H; C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N), 1.38 (s, 24H; CH<sub>3</sub>). **6** wurde nach demselben Verfahren hergestellt.

Eingegangen am 18. März 1998 [Z11605]

**Stichwörter:** Calixpyrrole • Ionenpaare • Lithium • Porphyrinogene

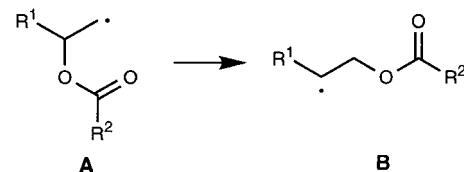
[1] G. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**; F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **1991**; C. D. Gutsche, *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**; *Calixarenes, a Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer, Dordrecht, **1991**; B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1993**.

- [2] C. Floriani, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1–8, zit. Lit.
- [3] a) D. Jacoby, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3595–3602; b) D. Jacoby, S. Isoz, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *ibid.* **1995**, *117*, 2793–2804; c) S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1200–1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1092–1094; d) D. Jacoby, S. Isoz, E. Solari, C. Floriani, K. Schenk, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1995**, *14*, 4816–4824; e) G. Solari, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *ibid.* **1997**, *16*, 508–510.
- [4] D. Jacoby, S. Isoz, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2805–2816.
- [5] S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2467–2469; S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5691–5701; 5702–5713.
- [6] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163; A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Chem. Commun.* **1997**, 183–184; zit. Lit.
- [7] M. O. Senge, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2051–2053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1923–1925; zit. Lit.
- [8] J. Arnold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 976–978; J. W. Buchler, J. Hüttermann, J. Löffler, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 71–77; für  $\sigma$ -Koordination von Alkalimetallionen an Porphyrine siehe: J. Arnold, D. Y. Dawson, C. G. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2707–2713.
- [9] Wir haben keine Erklärung für die ungewöhnliche Farbe dieser Zr-Porphyrinogen-Komplexe. Sie stammt offenbar nicht von einer Verunreinigung, da sie nach einer Reihe von Extraktionen und Kristallisationen unverändert bleibt. Die recht geringe Löslichkeit in unreaktiven Lösungsmitteln ermöglicht keine einfache spektroskopische Analyse in Lösung. Siehe hierzu: M. W. Renner, J. W. Buchler, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8045–8049.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **4**:  $C_{72}H_{100}Li_8N_8Zr_2$ ,  $M_r = 1287.8$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 14.248(4)$ ,  $b = 19.105(2)$ ,  $c = 11.760(3)$  Å,  $\alpha = 99.46(1)$ ,  $\beta = 94.72(2)$ ,  $\gamma = 89.32(1)$ °,  $V = 3146.9(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.359$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1360$ , Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $\mu(\text{Mo}_K) = 3.73$  cm<sup>-1</sup>; Kristallabmessungen 0.28 × 0.35 × 0.41 mm. Für 6922 unabhängige, beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], die bei 295 K auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer gemessen wurden ( $5 < 2\theta < 50$ °), beträgt der konventionelle  $R$ -Wert 0.036 ( $wR2 = 0.101$  für die 9724 unabhängigen Reflexe mit  $I > 0$ , die für die Verfeinerung verwendet wurden). Kristallstrukturanalyse von **5**:  $C_{56}H_{64}Li_4N_8O_2Zr_2$ ,  $M_r = 1091.4$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 21.691(2)$ ,  $b = 12.911(1)$ ,  $c = 18.942(2)$  Å,  $\beta = 98.91(1)$ °,  $V = 5240.7(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.383$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2256$ , Mo<sub>Kα</sub> ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $\mu(\text{Mo}_K) = 4.38$  cm<sup>-1</sup>; Kristallabmessungen 0.23 × 0.29 × 0.34 mm. Für 2505 unabhängige, beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], die bei 295 K auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer gemessen wurden ( $6 < 2\theta < 50$ °), beträgt der konventionelle  $R$ -Wert 0.026 ( $wR2 = 0.043$  für die 4570 unabhängigen Reflexe mit  $I > 0$ , die für die Verfeinerung verwendet wurden). Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101526“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] a) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1986**, S. 344; b) *ibid.* S. 534.
- [12] Die Synthese und die Struktur von  $[\text{Me}_8\text{N}_4\text{Na}_4(\text{thf})_2]$  werden in einer späteren Publikation beschrieben werden. Die Verwendung des Natrium- anstelle des alternativen Lithium-Porphyrinogens ist wegen der leichteren Abtrennbarkeit von NaCl aus dem Reaktionsgemisch erforderlich.

## Beschleunigung der radikalischen 1,2-Acyloxyverschiebung (Surzur-Tanner-Umlagerung) durch Komplexierung mit Lewis-Säuren\*\*

Emmanuel Lacôte und Philippe Renaud\*

Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen und der Kompatibilität mit vielen funktionellen Gruppen sind Radikalreaktionen zu einem sehr leistungsfähigen Werkzeug der organischen Synthese geworden.<sup>[1]</sup> Außergewöhnliche Radikalumlagerungen beispielsweise fanden präparative Anwendungen. Unter ihnen ist die 1,2-Acyloxyverschiebung von  $\beta$ -(Acyloxy)alkylradikalen (Surzur-Tanner-Umlagerung **A** → **B**) von besonderem Interesse, da kein analoges Beispiel in der Chemie ionischer Verbindungen existiert.<sup>[2]</sup> Seit ihrer Entdeckung von Surzur im Jahre 1967<sup>[3]</sup> und einer Studie von Tanner



im Jahre 1969<sup>[4]</sup> hat diese Umlagerung deswegen große Aufmerksamkeit von mechanistischer<sup>[5]</sup> und synthetischer Seite<sup>[6]</sup> auf sich gezogen. Leider ist die Geschwindigkeit der Umlagerung von vielen  $\beta$ -(Acyloxy)alkylradikalen für Synthesezwecke zu gering. Zipse hat kürzlich Rechnungen veröffentlicht, denen zufolge die Geschwindigkeit der 1,2-Acyloxyumlagerung durch protische Säuren erhöht werden sollte.<sup>[7]</sup> Diese Hypothese wurde auch in einem Übersichtsartikel erwähnt.<sup>[2]</sup> Giese berichtete, daß die intramolekulare Protonierung von Acetatgruppen für die Beschleunigung einer nahe verwandten Fragmentierung von  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -(acetoxy)alkylradikalen verantwortlich sein könnten.<sup>[8]</sup> Angeichts unserer Erfahrungen mit Lewis-Säuren in Radikalreaktionen<sup>[9, 10]</sup> lag es nahe, sie hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die 1,2-Acyloxyverschiebung zu beschleunigen, zu untersuchen. Wir beschreiben hier den ersten Beleg dafür, daß Lewis-Säuren die Geschwindigkeit dieser Umlagerung effizient erhöhen. Unseres Wissens handelt es sich hierbei um die erste durch Lewis-Säuren beschleunigte Radikalumlagerung (sieht man von Cyclisierungen ab).<sup>[11]</sup>

Unsere Untersuchung begann mit dem von Beckwith sorgfältig untersuchten Acetat **1**.<sup>[12]</sup> Bei Standard-Radikalreaktionsbedingungen (0.02 m Bu<sub>3</sub>SnH, AIBN (Azobisisobutyronitril), Benzol, Rückfluß) konnte nur die reduzierte Verbindung **2** nachgewiesen werden, das Umlagerungsprodukt **3** wurde nicht beobachtet.<sup>[13]</sup> Bei Zugabe einer Lewis-

[\*] Prof. P. Renaud, E. Lacôte  
Université de Fribourg, Institut de chimie organique  
Pérolles, CH-1700 Fribourg (Schweiz)  
Fax: (+41) 26-300-97-39  
E-mail: philippe.renaud@unifr.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken Prof. H. Zipse für die Mitteilung seiner Rechenergebnisse und für hilfreiche Anregungen.