

- [17] a) H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1–22; b) H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1759–1770; c) A. Hosomi, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 200–206; d) I. Fleming, J. Dunoguès, R. Smithers in *Organic Reactions*, Vol. 37 (Hrsg.: A. S. Kende), Wiley, New York, **1989**, S. 57–575.
- [18] J. R. Green, *Curr. Org. Chem.* **2001**, 5, 809–826.
- [19] a) T. Mukaiyama, M. Murakami, *Synthesis* **1987**, 1043–1054; b) R. Mahrwald, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1095–1120.
- [20] M. Arend, B. Westermann, N. Risch, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1096–1122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1045–1070.
- [21] H. Zollinger, *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds*, VCH, Weinheim, **1994**, S. 305–380.
- [22] a) S. Godleski in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 585–659; b) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395–422; c) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 355–364.
- [23] N. Krause, A. Hoffmann-Röder, *Synthesis* **2001**, 171–196, zit. Lit.
- [24] Experimenteller Nachweis für den Verlust von intermolekularer Selektivität: M. Roth, H. Mayr, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2428–2430; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2250–2252.
- [25] R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley, New York, **1997**.

Geschwindigkeitserhöhung durch Dispersionswechselwirkungen: Einfluss eines Hemicarceranden auf den Übergangszustand von Innerphasenzersetzungen von Diazirinen**

Ralf Warmuth,* Jean-Luc Kerdelhué, Sigifredo Sánchez Carrera, Kevin J. Langenwalter und Neil Brown

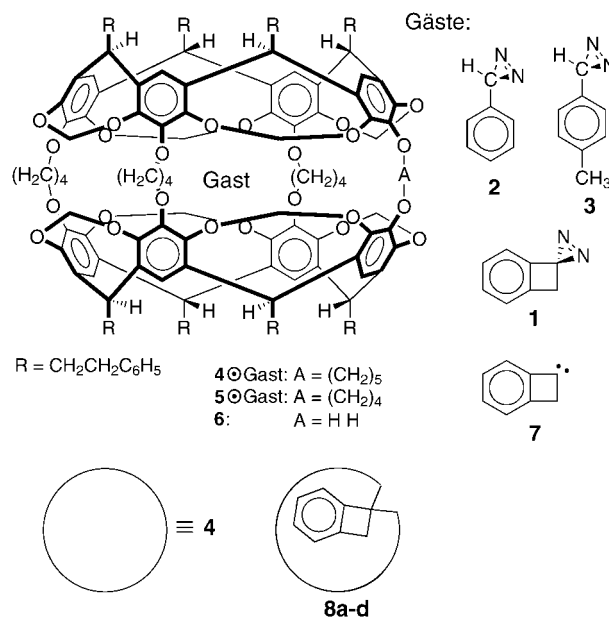
In memoriam Donald J. Cram

Das Konzept der molekularen Container und der Incarcerierung einzelner Moleküle lieferte neue Ansätze für die Behandlung wichtiger Themen aus Chemie und Biologie.^[1] Dazu zählen reaktive Intermediate,^[2–5] Through-Space-Phänomene,^[6] Templatbildung,^[7] Stereoisomerie^[8] und Katalyse.^[9] Darüber hinaus gibt die Untersuchung von Innerphasenreaktionen Einblick in den Einfluss einer starren, elektronenreichen Umgebung auf den Übergangszustand einer Reaktion.^[10] Dies ist besonders wichtig für das Design neuartiger Katalysatoren und für unser Verständnis der Prozesse, die zur Stabilisierung von Übergangszuständen bei enzymatischen Reaktionen führen.^[11] Rebek et al. zeigten, dass

selbstassoziierte molekulare Kapseln bimolekulare Reaktionen stark beschleunigen können.^[9] Die beobachteten Beschleunigungen von Diels-Alder-Reaktionen wurden durch die erhöhte apparente Konzentration im tetrameren End-Dien-Kapselkomplex erklärt. Ob molekulare Container ähnlich wie Enzyme Übergangszustände stabilisieren können und, falls ja, welche Wechselwirkungen dabei eine Rolle spielen, ist derzeit unbekannt.

Wir zeigen hier erstmals, dass Innerphasenreaktionen wie die thermische Zersetzung von Diazirinen durch Dispersionswechselwirkungen zwischen dem Hemicarceranden und dem Übergangszustand stark beschleunigt werden können.

Eine überraschende Beobachtung veranlasste uns, die Thermolyse von Aryldiazirinen in den inneren Phasen der Hemicarceranden **4**^[12] und **5**^[13] näher zu untersuchen: Die Reaktion von **6** mit 1,5-Pentandiol-di-*p*-tosylat und Cs₂CO₃ in HMPA (HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid) in Gegenwart von **1** im Überschuss^[14] lieferte überraschenderweise nicht den erwarteten Hemicarceplex **4** ⊙ **1**; stattdessen wurden die vier isomeren Produkte **8a–d** isoliert, die sich offenbar durch eine innermolekulare^[4b] Addition von **7** an eine Arengruppe des Wirts bildeten.^[15] Demnach muss sich **1**



in der inneren Phase von **4** innerhalb der Reaktionszeit (24–48 h) thermisch zersetzt haben,^[16] was angesichts der wesentlich höheren Stabilität von reinem **1** sehr erstaunlich ist. Eine Verkürzung der Reaktionszeit (2 h) lieferte kleine Mengen eines neuen Hemicarceplexes (27 % Ausbeute) sowie **8a–d** (10 % Ausbeute). Der gleiche Hemicarceplex bildete sich mit 80 % Ausbeute bei 50-minütigem Rühren einer Lösung von **4** und **1** im Überschuss in [D₂]TCE (TCE = 1,1,2,2-Tetrachlorethan) bei 0 °C (Abbildung 1 a).^[17]

Aufgrund folgender Eigenschaften und Beobachtungen schließen wir, dass es sich bei diesem Hemicarceplex um **4** ⊙ **1** handelt. 1) Das FAB-Massenspektrum zeigt ein Signal für [M⁺+1] bei *m/z* 2393 (54 %) und für [M⁺–1+1] bei *m/z* 2263 (100 %). 2) Bei kurzzeitiger Bestrahlung (λ > 350 nm)

[*] Dr. R. Warmuth, Dr. J.-L. Kerdelhué, K. J. Langenwalter, N. Brown
Department of Chemistry
Kansas State University
111 Willard Hall, Manhattan, KS 66506-3701 (USA)
Fax: (+1) 785-532-6666
E-mail: warmuth@ksu.edu
S. Sánchez Carrera
Departamento de Química
Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey
Monterrey, N.L. 64849 (Mexiko)

[**] Wir danken der National Science Foundation (Grant CHE-0075749) für ihre großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. S.S.C. dank ITESM für ein Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

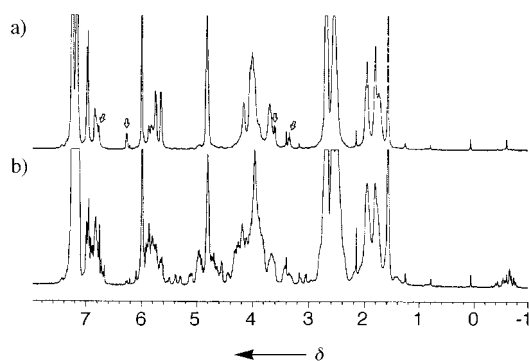


Abbildung 1. ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, 24°C) von a) $4 \odot 1$ (80%) in $[\text{D}_2]\text{TCE}$ und b) derselben Lösung nach 16 Stunden bei 24°C . Mit Pfeilen markierte Signale werden den Protonen am incarcerated **1** zugeordnet.

wurde der Komplex vollständig unter Bildung von **8a–d** zersetzt. 3) In CDCl_3 zersetzt sich der Hemicarceplex innerhalb weniger Stunden durch die Thermolyse des Gastes (36%) und durch Dekomplexierung (64%), wobei sich $4 \odot \text{CDCl}_3$ ^[12] und freies **1** bildet. In $[\text{D}_2]\text{TCE}$ ist die Dissoziation des Hemicarceplexes fast vollständig unterdrückt, und es bilden sich **8a–d** in etwa 90% Ausbeute (Abbildung 1b). 4) Wird **1** in Gegenwart von $4 \odot \text{TCE}$ ^[12] thermisch zersetzt, bilden sich weder die Additionsprodukte **8a–d**, noch ist die Zersetzungsgeschwindigkeit von **1** erhöht. 5) Im ^1H -NMR-Spektrum findet man Signale bei $\delta = 6.89$ (t, 1H), 6.36 (d, 1H), 3.62 (d, 1H), 3.43 (t, 1H) und 2.73 (s, 2H), die wir den Protonen H2, H1, H4, H3 bzw. H5 des incarcerated **1** zuordnen (siehe Abbildung 2b und Hintergrundinformationen). Diese Punkte sprechen stark dafür, dass es sich bei dem neuen Hemicarceplex um $4 \odot 1$ handelt und **8a–d** durch eine Innerphasenzersetzung von **1** gebildet wird.

Um Einblick zu gewinnen, wie der Hemicarcerand die thermische Stabilität von Aryldiazirinen beeinflusst, untersuchten wir die Temperaturabhängigkeit der Thermolysegeschwindigkeit von $4 \odot 1$, $5 \odot 2$,^[5a,b] $5 \odot 3$ sowie von freiem **1**, **2** und **3**. Arrhenius-Auftragungen lieferten Aktivierungsenergien E_A und präexponentielle Faktoren $\ln A$, aus denen ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger und $T\Delta S^\ddagger$ berechnet wurden (Tabelle 1 und Hintergrundinformationen). Während sich **2** und **3** in der inneren Phase genauso schnell oder etwas langsamer wie außerhalb zersetzen,

ist die Thermolysegeschwindigkeit von **1** in der inneren Phase von **4** 15-mal höher. Die Analyse der Aktivierungsparameter zeigt, dass dieser Effekt enthalpischer Natur ist.^[18] Die unterschiedlichen Verhältnisse zwischen der Inner- und Flüssigphasengeschwindigkeitskonstanten $k_{\text{IP}}/k_{\text{BP}}$ (Tabelle 1) können nicht durch Polaritätseffekte erklärt werden, da Zersetzungen von Diazirinen nur unwesentlich von der Lösungsmittelpolarität abhängen.^[19, 20]

Kinetische Messungen und Ab-initio-Rechnungen zur Thermolyse von Diazirinen sagen einen C_1 -symmetrischen Diazirin-ähnlichen Übergangszustand **I** mit unterschiedlich gestreckten C-N-Bindungen voraus. Dieser führt entweder

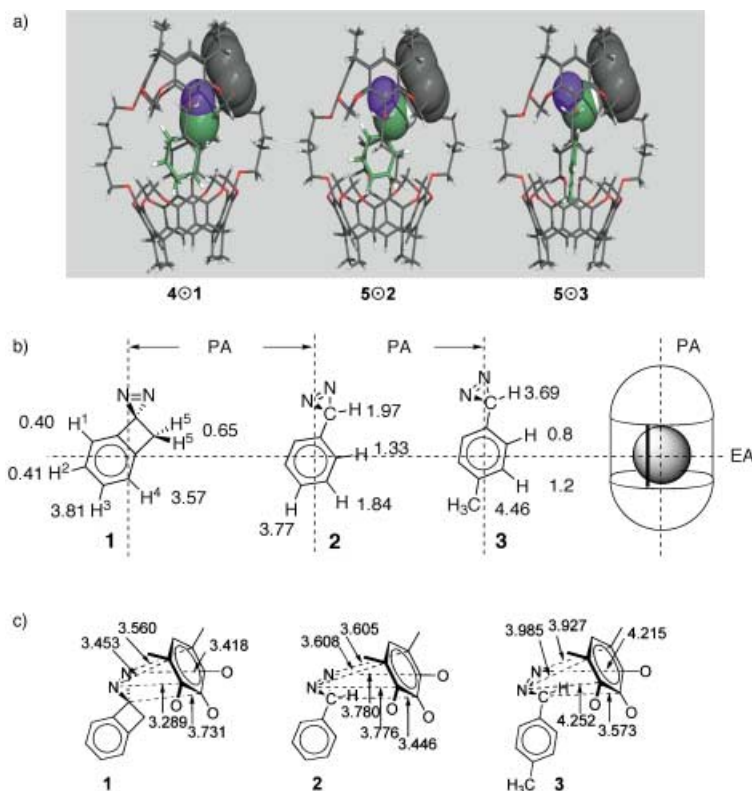


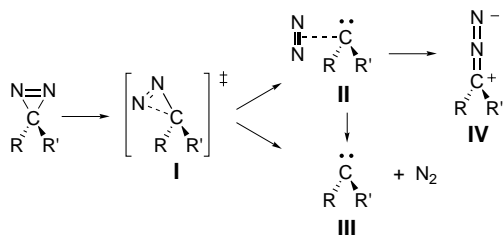
Abbildung 2. a) Mit MM2-energieminimierte Strukturen von $4 \odot 1$, $5 \odot 2$ und $5 \odot 3$. Farbkodierung: O rot, H weiß, N blau, Wirt-C grau, Gast-C grün. b) Hemicarcerand-induzierte Hochfeldverschiebungen (in ppm) der Gastprotonenresonanzen in $4 \odot 1$, $5 \odot 2$ und $5 \odot 3$. Die Gäste **1–3** sind in ihrer bevorzugten Innerphasenorientierung gezeigt (bezüglich der polaren und äquatorialen Achsen von **4** und **5**). c) Berechnete (MM2) Atom-Atom-Abstände (in Å) zwischen dem Gastdiazirining in $4 \odot 1$, $5 \odot 2$ und $5 \odot 3$ und dem Wirtaren, das dem Diazirinring direkt gegenüberliegt. PA = polare Achse; EA = äquatoriale Achse.

Tabelle 1. Aktivierungsparameter (E_A , $\ln A$, ΔG^\ddagger) der thermischen Zersetzungen von **1–3**, $4 \odot 1$, $5 \odot 2$ und $5 \odot 3$.^[a]

	1 ^[b]	$4 \odot 1$ ^[c]	2 ^[b]	$5 \odot 2$ ^[c]	3 ^[b]	$5 \odot 3$ ^[c]	$5 \odot 3$ ^[c]
	TCE ^[d]	TCE	TCE ^[d]	TCE	TCE ^[d]	TCE	THF
E_A	26.4 ± 0.2	24.5 ± 0.8	30.7 ± 0.5	27.4 ± 0.3	29.8 ± 0.2	27.4 ± 0.3	28.3 ± 0.4
$\ln A$	31.8 ± 0.3	31.4 ± 1.2	35.5 ± 0.7	30.9 ± 0.5	35.0 ± 0.2	30.6 ± 0.4	31.7 ± 0.6
ΔG^\ddagger	25.0 ± 0.2 ^[e]	23.3 ± 1.1 ^[e]	26.6 ± 0.7 ^[f]	26.5 ± 0.5 ^[f]	26.1 ± 0.2 ^[f]	26.7 ± 0.4 ^[f]	26.9 ± 0.5 ^[f]
$\Delta\Delta H^\ddagger$ ^[g]		1.9		3.3		2.4	1.5
$\Delta(T\Delta S^\ddagger)$ ^[g]		0.2		3.2		3.0	2.3
$\Delta\Delta G^\ddagger$ ^[g]		1.7		0.1		−0.6	−0.8
$k_{\text{IP}}/k_{\text{BP}}$ ^[h]		15/1		1.2/1		1/2.4	1/3.2

[a] Standardabweichungen wurden aus der Arrhenius-Auftragung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet; Energieangaben in kcal mol^{-1} . [b] UV/Vis-spektroskopisch bestimmt. [c] ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt. [d] Enthielt 5% CH_3COOH als Abfangreagens für Carben und Diazomethan. [e] $T = 313\text{ K}$. [f] $T = 345\text{ K}$. [g] $\Delta\Delta X^\ddagger = \Delta X^\ddagger(\text{freier Gast}) - \Delta X^\ddagger(\text{incarcerierter Gast})$. [h] k_{IP} = Geschwindigkeitskonstante für die Innerphasenzersetzung; k_{BP} = Geschwindigkeitskonstante für die Flüssigphasenzersetzung.

zum freien Carben **III** oder zu einem Carben-Stickstoff-Stoßkomplex **II**.^[21, 22] Abhängig von den Substituenten R und R' sowie dem Medium liefert **II** dann entweder **III** und/oder Diazomethan **IV** (Schema 1).^[21]



Schema 1. Mögliche Reaktionskanäle für die Zersetzung von Diazirinen.

Mit den gemessenen Hemicarcerand-induzierten Hochfeldverschiebungen der Gastprotonenresonanzen konnten wir die bevorzugten Orientierungen des Gastes bestimmen (Abbildung 2b). Diese stimmen sehr gut mit den durch Kraftfeldrechnungen ermittelten Orientierungen überein (Abbildung 2a).^[23, 24] In allen Hemicarceplexen befindet sich der Diazirininring in einer Polkappe des Wirtes. Die erhöhte thermische Stabilität von incarcerationtem **3** lässt sich daher durch sterische Effekte während der Bildung des Übergangszustandes **I** erklären. In Einklang damit ist die unveränderte Stabilität des weniger raumerfüllenden **2** und die Zahl der van-der-Waals-Kontakte (in Klammern) zwischen der Diaziringrouppe und den Arenguppen des Hemicarceranden, die in der Reihenfolge $5 \odot 3 (16) \gg 5 \odot 2 (3) > 4 \odot 1 (1)$ zunehmen. Die beschleunigte Zersetzung von **1** kann allerdings nicht durch derartige sterische Effekte erklärt werden. Wir vermuten, dass Dispersionskräfte den Übergangszustand für die Zersetzung von **1** stark stabilisieren. Die inneren Phasen von **4** und **5** sind von acht elektronenreichen, hochpolarisierbaren Arenguppen umgeben. Die gestreckten C-N-Bindungen des Übergangszustandes **I** sind besser polarisierbar als die ungestreckten Bindungen des Grundzustandes und gehen daher stärkere Dispersionswechselwirkungen mit den Wirtarenen ein. Die Bedeutung derartiger Dispersionswechselwirkungen in der biomimetischen Katalyse wurde von Dougherty et al. demonstriert.^[25]

In allen drei Hemicarceplexen befinden sich die aufbrechenden C-N-Bindungen in unmittelbarer Umgebung eines hochpolarisierbaren Wirtarens, was eine Stabilisierung des Übergangszustandes durch Dispersionskräfte ermöglicht. In Übereinstimmung damit ist die moderate Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit von freiem **1** bei Erhöhung der Polarisierbarkeit des Mediums (siehe Hintergrundinformationen).^[20]

Ein Grund, weshalb die Thermolyse von **1**, nicht jedoch die von **2** und **3**, durch London-Kräfte stark beeinflusst wird, könnte in den unterschiedlichen Abständen zwischen dem Diazirininring und dem Arenring liegen, der am nächsten und nahezu coplanar zum Diazirininring platziert ist (in Abbildung 2a raumausfüllend dargestellt). Die Abstände zwischen den Atomen des Diazirininrings und den O-substituierten C-Atomen des Arenrings nehmen in der Reihe $4 \odot 1 < 5 \odot 2 \ll 5 \odot 3$ zu (Abbildung 2c). Diese Reihenfolge verläuft

entgegengesetzt zur beobachteten Stabilisierung des Übergangszustands ($5 \odot 3 < 5 \odot 2 \ll 4 \odot 1$) und in Übereinstimmung mit der starken Abstandsabhängigkeit ($\propto R^{-6}$) von Dispersionswechselwirkungen.^[26] Einen tieferen Einblick in die Wechselwirkungen zwischen Wirt und Übergangszustand sollten QM/MM-Rechnungen liefern, die derzeit von uns durchgeführt werden.

Unsere Untersuchungen zeigen, dass die Geschwindigkeit von Innerphasenreaktionen durch das Zusammenspiel von beschleunigenden Dispersionswechselwirkungen zwischen dem Übergangszustand und den hochpolarisierbaren Wirtarenen einerseits und von sterischen Effekten aufgrund der Unbeweglichkeit des Containers andererseits stark verändert werden kann. Demnach sollte man besonders große Geschwindigkeitserhöhungen bei Reaktionen mit negativem Aktivierungsvolumen erwarten, z.B. bei der Diels-Alder-Reaktion, der Cope-Umlagerung oder der Claisen-Umlagerung.^[27] Weiterhin deuten unsere Studien an, dass die günstig positionierten Tryptophan- oder Tyrosinseitenketten im aktiven Zentrum eines Enzyms den Übergangszustand einer enzymatischen Reaktion um 1–2 kcal mol⁻¹ pro gebildete oder gespaltene Bindung stabilisieren können.^[11a]

Experimentelles

5 \odot **3**: 0.110 mL **3** wurden mit einer Spritze zu einer Suspension von **6** (150 mg, 0.068 mmol), 1,4-Butandiolimidethansulfonat (130 mg, 0.53 mmol) und Cs₂CO₃ (700 mg) in wasserfreiem HMPA (8 mL) gegeben. Die Suspension wurde 4 Tage unter Argon und Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe einer gesättigten Kochsalzlösung (40 mL) angehalten. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser (2 \times 10 mL) und Methanol (2 \times 10 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde in Chloroform aufgenommen und säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform) gereinigt. Nach Einengen der Produktfraktion erhält man **5** \odot **3** (54 mg, 33% Ausbeute) als weißes Pulver.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 24 °C): δ = 7.27–7.12 (m, 40H), 6.89 (s, 4H; aryl-H), 6.77 (s, 4H; aryl-H), 5.98, 5.94 (AB-System, ³J_{A,B}(H,H) = 8 Hz, 4H; 3-aryl-H), 5.71 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 4H; OCH₂HO), 5.66 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 4H; OCH₂HO), 4.89 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 4H; CH_{Methin}), 4.88 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 4H; CH_{Methin}), 4.36 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 4H; OCH₂HO), 4.10 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 4H; OCH₂HO), 3.97 (br.s, 8H; OCH₂CH₂), 3.88 (br.s, 8H; OCH₂CH₂), 2.76–2.63 (m, 16H), 2.56–2.42 (m, 16H; 1.84 (br.s, 16H), –1.68 (s, 1H; 3-CH_{Methin}), –2.12 (s, 3H; 3-CH₃). LR-FAB-MS (NBA-Matrix): *m/z* 2383 (100) [*M*⁺+2], 2354 (78) [*M*⁺–N₂+1], 2351 (56) [*M*⁺–3+2]; C,H,N-Analyse ber. (%) für C₁₅₂H₁₄₄N₂O₂₄: C 76.62, H 6.09, N 1.18; gef.: C 76.49, H 5.91, N 0.95.

Eingegangen am 10. August 2001 [Z17704]

- a) D. J. Cram, *Nature* **1992**, 356, 29–36; b) D. J. Cram, J. M. Cram in *Container Molecules and Their Guests* (Hrsg.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
- R. Warmuth, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 423.
- D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1048; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1024.
- a) R. Warmuth, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1347; b) R. Warmuth, *Chem. Commun.* **1998**, 59.
- a) R. Warmuth, M. A. Marvel, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1168; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1117; b) R. Warmuth, M. A. Marvel, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1209; c) R. Warmuth, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6955.
- a) A. Farrán, K. Deshayes, C. Matthews, I. Balanescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9614; b) I. Place, A. Farrán, K. Deshayes, P. Piotrowiak,

- J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12626; c) Z. Romanova, K. Deshayes, P. Piotrowiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2444.
- [7] a) R. G. Chapman, J. C. Sherman, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4103; b) R. G. Chapman, J. C. Sherman, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15911; c) M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1647–1668; d) J. de Mendoza, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1373.
- [8] a) P. Timmermann, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, J. P. M. van Duynhoven, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2345; b) R. G. Chapman, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1962.
- [9] a) J. Kang, J. Rebek, Jr., *Nature* **1997**, *385*, 50; b) J. Kang, J. Santamaria, G. Hilmerston, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7389.
- [10] S. K. Körner, F. C. Tucci, D. M. Rudkevich, T. Heinz, J. Rebek, Jr., *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 187.
- [11] a) R. Wolfenden, M. Snider, C. Ridgway, B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7419; b) A. Warshel, *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 27035; c) W. R. Cannon, S. J. Benkovic, *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 26257.
- [12] J. Yoon, C. Sheu, K. N. Houk, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9323.
- [13] T. Robbins, C. B. Knobler, D. Bellew, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 111.
- [14] K. M. Broadus, S. R. Kass, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6566.
- [15] Sämtliche neu synthetisierten Verbindungen ergaben C,H,N-Analysen innerhalb 0.5% der Theorie und in den HR-MALDI-Massenspektren $[M^+ + Na]$ -Signale ausreichender Intensität. Die Strukturen konnten durch ¹H-NMR-, DQCOSY- und ROESY-Spektren bestätigt werden.
- [16] Für eine Diskussion der Thermo- und Photochemie von **1** siehe: a) H. Dürr, H. Nickels, L. A. Pacala, M. Jones, Jr., *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 973; b) A. A. Frimer, J. Weiss, Z. Rosental, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2516; c) A. Nicolaidis, T. Matsushita, K. Yonezawa, S. Sawai, H. Tomioka, L. Stracener, J. A. Hodges, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3870.
- [17] **4** \odot **1** bildet sich nicht, wenn **4** \odot TCE in Gegenwart von **1** gerührt wird.
- [18] Die bei **5** \odot **2** und **5** \odot **3** beobachtete Entropie-Enthalpie-Kompensation kann durch eine Umorganisation des Lösungsmittels entlang der Reaktionskoordinate erklärt werden. Derartige Effekte wurden von uns bei einer anderen Innerphasenreaktion beobachtet.^[5b]
- [19] a) M. T. H. Liu, K. Toriyama, *Int. J. Chem. Kinet.* **1972**, *4*, 229; b) M. T. H. Liu, D. H. T. Chien, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 247.
- [20] Die auf *n*BuOH bezogenen relativen Zersetzungsgeschwindigkeiten von **1** bei 38.5 °C betragen: CH₃OH (1.06), CH₃CN (1.11), CHCl₃ (1.16), PhBr (1.20), PhH (1.22), TCE (1.33), Ph₂O (1.33), CHBr₃ (1.62).
- [21] a) I. D. R. Stevens, M. T. H. Liu, N. Soundarajan, N. Paik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 661; b) M. T. H. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *11*, 127.
- [22] a) A. E. Keating, M. A. Garcia-Garibay, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10805; b) D. M. Miller, P. R. Schreiner, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4137; c) B. Bigot, R. Ponc, A. Sevin, A. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6575.
- [23] C. Sheu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8056.
- [24] Die Molecular-Mechanics-Rechnungen wurden, wie bei Sheu and Houk beschrieben,^[23] für Vakuum mit dem Programm Macromodel und dem implementierten MM2-Kraftfeld durchgeführt (W. C. Still, A. Tempczyk, R. C. Hawley, T. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6127).
- [25] a) A. McCurdy, L. Jimenez, D. A. Stauffer, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10314; b) S. M. Ngola, D. A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4355.
- [26] Diese Vorstellung entstammt einer genaueren Betrachtung der Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von **1** von der Polarisierbarkeit des Mediums. Extrapoliert man auf ein Medium mit unendlichem Brechungsindex *n*, so ergibt sich eine maximale Geschwindigkeitserhöhung von lediglich $k_{IP}/k_{BP} = 5$ (siehe Hintergrundinformationen).
- [27] M. K. Diedrich, D. Hochstrate, F.-G. Klärner, B. Zimny, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1079.

Supramolekulare Clusterkatalyse: Hydrierung von Benzol an einem kationischen Trirutheniumcluster unter Zweiphasenbedingungen**

Georg Süss-Fink,* Matthieu Faure und Thomas R. Ward

Professor Lord Lewis of Newnham gewidmet

Die metallorganische Katalyse verläuft in der Regel über einen Katalysezyklus bestehend aus der Koordination des Substrats durch Ligandensubstitution oder durch oxidative Addition, der Umwandlung des koordinierten Substrats sowie der Ablösung des Produkts durch Dissoziation oder durch reduktive Eliminierung.^[1] Klassische, gut untersuchte Systeme sind die Hydrierung von Olefinen durch den Wilkinson-Katalysator^[2] und die Carbonylierung von Methanol mit Rhodiumiodid nach dem Monsanto-Verfahren.^[3] Die vollständige Charakterisierung der Zwischenstufen bei letzterem Verfahren und der davon abgeleitete Katalysezyklus stellen eine Glanzleistung der metallorganischen Chemie dar.^[4]

Bei all diesen Reaktionen wird angenommen, dass die Elementarschritte des katalytischen Prozesses in der 1. Koordinationssphäre des metallorganischen Katalysators ablaufen.^[5] Wir haben jetzt gute Gründe zu glauben, dass metallorganische Katalysatoren ein Substrat ohne vorherige Koordination umwandeln können, wobei die Wechselwirkungen zwischen beiden Partnern ausschließlich auf zwischenmolekularen Kontakten beruhen. Obwohl eine Wasserstoffübertragung von einem Katalysatormolekül auf ein Substrat über einen rein auf Wasserstoffbrückenbindungen beruhenden Katalysator-Substrat-Komplex bereits als Mechanismus für Transferhydrierungen vorgeschlagen wurde,^[6] sind katalytische Umwandlungen auf der Basis von Wirt-Gast-Wechselwirkungen und von molekularer Erkennung nur in der enzymatischen Katalyse allgemein anerkannt.^[7]

Das wasserlösliche metallorganische Clusterkation **1** (siehe Schema 1), das aus $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ in wässriger Lösung zugänglich ist und als BF₄[−]-Salz isoliert wird,^[8] katalysiert die Hydrierung von aromatischen Substraten unter Zweiphasenbedingungen. Eine besonders hohe Aktivität von **1** wird bei der Hydrierung von Ethylbenzol beobachtet. Aus dem Reaktionsgemisch konnte das Clusterkation **2** als BF₄[−]-Salz isoliert werden (Schema 1).^[9]

2, gelöst in Wasser, katalysiert die Hydrierung von Arenderivaten mit höherer Aktivität als **1**: Die Reaktion verläuft mit einem Katalysator/Substrat-Verhältnis von 1:1000 bei 110 °C unter Wasserstoffdruck (60 bar) und kräftigem Rühren des Zweiphasengemischs. Benzol ist nach 15 min fast voll-

[*] Prof. Dr. G. Süss-Fink, M. Faure, Prof. Dr. T. R. Ward
Institut de Chimie, Université de Neuchâtel
Case postale 2, 2007 Neuchâtel (Schweiz)
Fax: (+41) 32-718-2511
E-mail: georg.suess-fink@unine.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Dem Johnson Matthey Technology Centre danken wir für eine Spende von Rutheniumchlorid.