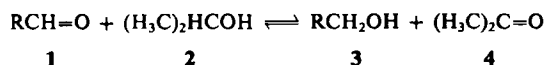


Thermisch induzierte Redoxreaktion von Carbonylverbindungen und Alkoholen in einer Radikalkettenreaktion: Komproportionierung zu zwei Hydroxyalkylradikalen

Von Dietmar Malwitz und Jürgen O. Metzger*

Die Reduktion von Carbonylverbindungen zu Alkoholen ist eine sehr wichtige Reaktion in der Organischen Chemie^[1]. Umsetzungen mit Alkoholen als Reduktionsmittel spielen dabei eine große Rolle und existieren beginnend mit der Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion in zahllosen Varianten^[2]. Ponndorf wies in seiner grundlegenden Arbeit^[3] auf die Möglichkeit einer thermisch induzierten Redoxreaktion hin, doch wurde bisher noch kein Mechanismus für diese Reaktion beschrieben. Zwei Wege sind vorstellbar: eine Komproportionierung von Carbonylverbindung und Alkohol zu zwei Hydroxyalkylradikalen und deren Weiterreaktion zu den Produkten oder eine pericyclische Reaktion, bei der in einem Schritt zwei Wasserstoffatome vom Alkohol auf die Carbonylgruppe übertragen werden.

Wir haben gefunden, daß Aldehyd 1 in einer thermischen Reaktion durch 2-Propanol 2 zu Alkoholen 3 reduziert werden, wobei 2 zu Aceton 4 oxidiert wird^[4]. Statt 2 können auch Methanol, primäre Alkylalkohole und Benzylalkohole^[3] eingesetzt werden, während tertiäre Alkohole nicht reduzierend wirken.



a, R = 4-*i*Pr-C₆H₄; b, R = C₆H₅

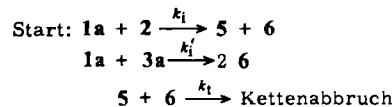
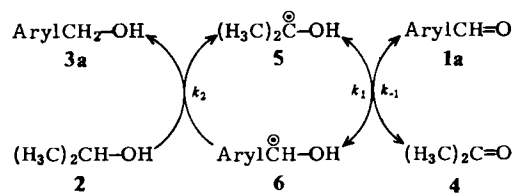
Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus untersuchten wir die Kinetik der Reaktion von 2 mit 4-Isopropylbenzaldehyd 1a. Vorversuche zeigten, daß die Reaktion als Radikalkettenreaktion abläuft: Aktivkohle als Radikalfänger inhibiert sie vollständig, und Radikalbildner wie Di-*tert*-butylperoxid^[5] oder Luftsauerstoff beschleunigen sie; sobald die Radikalbildner verbraucht sind, ist die Geschwindigkeit die gleiche wie für die Reaktion ohne Radikalbildner. Unter den für die kinetischen Messungen verwendeten Bedingungen^[6] werden keine Nebenreaktionen beobachtet. Das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion wird durch Gleichung (1) beschrieben, und die Arrhenius-Gleichung ist im untersuchten Temperaturbereich gut erfüllt (Gl. (2), $\Theta = 2.303RT$ [kJ mol⁻¹]).

$$-\frac{d[1a]}{dt} = \frac{d[3a]}{dt} k_{\text{exp}} [1a][2] \quad (1)$$

$$\lg k_{\text{exp}} = 7.56 \pm 0.05 - (125 \pm 1)/\Theta \quad (2)$$

Ein praktisch temperaturunabhängiger kinetischer Isotopeneffekt tritt auf, wenn 2 O- oder C-deutert ist ($k_H/k_D = 2.06$ bzw. 2.61). Für perdeutertiertes 2 erhält man $k_H/k_D = 5.34$ ^[7]. Aus einer Hammett-Korrelation ergab sich die Reaktionskonstante ρ zu -0.62 ^[8].

Alle Ergebnisse sind vereinbar mit einer Radikalkettenreaktion gemäß Schema 1: Kettenstart ist zunächst die Bildung der Hydroxyalkylradikale 5 und 6 aus 1a und 2. Das Radikal 5 geht durch H-Übertragung auf 1a in das



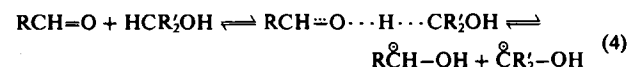
Aryl = 4-*i*Pr-C₆H₄

Schema 1.

$$-\frac{d[1a]}{dt} = \frac{d[3a]}{dt} = (k_1'/k_1)^{1/2} \cdot (k_1/k_{-1})^{1/2} \cdot k_2 [1a][2] \quad (3)$$

Oxidationsprodukt 4 über, eine Reaktion, die von den analogen photochemischen^[10] und radikalinduzierten^[5] Umsetzungen her bekannt und hier thermodynamisch kontrolliert ist; die Weiterreaktion des Radikals 6 zum Produkt 3a durch H-Abstraktion aus 2 ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Radikalkette; Reaktion der beiden kettentragenden Radikale 5 und 6 miteinander führt zum Kettenabbruch. Nach einem relativ geringen Umsatz von ca. 5% dominiert als Startreaktion die Komproportionierung von 3a und 1a, da diese Reaktion wegen der Bildung zweier Hydroxybenzylradikale 6 eine um 45 kJ mol⁻¹ geringere Aktivierungsenergie erfordert als die ursprüngliche Startreaktion^[11].

Mit diesem Mechanismus ist das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz sowohl bezüglich der Reaktionsordnung [Gl. (1)] als auch der Arrhenius-Parameter [Gl. (2)] gemäß Gleichung (3) gut zu simulieren^[13]. Auch der Isotopeneffekt^[14] und die Reaktionskonstante^[15] stimmen mit diesem Mechanismus überein, an dem zweierlei bemerkenswert ist: 1. Er beschreibt eine Radikalkettenreaktion mit einer „kinetischen Kettenlänge“ von ca. 10⁷ bei 200°C^[16]. Dagegen sind die analogen photochemischen^[10] und die radikalinduzierte^[5] Reduktion keine Kettenreaktionen. 2. Die Startreaktion ist die Rückreaktion der bekannten Disproportionierung von Hydroxyalkylradikalen und damit analog der Komproportionierung von Alkanen und Alkenen zu Alkylradikalen^[17]. Entscheidend ist die „molekülinduzierte“ Homolyse^[18] einer C-H-Bindung [Gl. (4)], mit einer im Vergleich zur monomolekularen Bindungsspaltung stark erniedrigten Aktivierungsenergie. Unsere Ergebnisse machen Gleichung (4) als Startreaktion der Radikalkette sehr wahrscheinlich.



Die pericyclische Übertragung zweier H-Atome wäre dagegen wesentlich langsamer^[19] und wird wegen der Resultate der kinetischen Untersuchungen völlig unwahrscheinlich.

Eingegangen am 11. April,
veränderte Fassung am 10. Mai 1986 [Z 1730]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 122-03-2 / 1b: 100-52-7 / 2: 67-63-0 / D₂: 7782.39-0.

[*] Priv.-Doz. Dr. J. O. Metzger
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9-11, D-2900 Oldenburg
Dipl.-Chem. D. Malwitz
Meistermarken-Werke GmbH
Rembertiring 39, D-2800 Bremen 1

[1] Houben-Weyl-Müller: *Methoden der organischen Chemie*, Band VI, 1b, Thieme, Stuttgart 1984.

[2] a) K. Krohn in [1], S. 289; b) P. Margaretha, *ibid.* S. 432.

[3] W. Ponndorf, *Angew. Chem.* 39 (1926) 138.

[4] Typische Reaktionsbedingungen: 2:1 = 100:1; 200°C; 24-72 h; Ausbeuten an 3 ca. 90%; Temperaturerhöhung beschleunigt die Reaktionen. Bis 350°C treten praktisch keine Nebenreaktionen auf.

- [5] E. S. Huyser, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3641.
 [6] Duranglasampullen; Ausschluß von Luftsauerstoff; Analyse: GC mit Einspritzung auf die Säule, die Massenbilanz bezogen auf eingesetztes **1a** ist größer 98%. a) Bestimmung der Reaktionsordnung bei 200°C bezüglich **1a**: 0.02–0.24 mol/L **1a** bei 8.74 mol/L **2**; bezüglich **2**: 8.74–1.7 mol/L **2** (Variation durch Zusatz von *t*BuOH) bei 0.02–0.05 mol/L **1a**. Auswertung nach pseudo-erster Ordnung ergab $k'_{\text{exp}}/[2] = k_{\text{exp}}$; b) Temperaturabhängigkeit: $2/[1a] = 250:1$; 175–230°C (Schritte von 5°C).
 [7] Die Kinetik der Reaktionen von **2a** mit $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HCO}_2$, $(\text{D}_3\text{C})_2\text{DCOH}$ und $(\text{D}_3\text{C})_2\text{DCOD}$ wurde im Temperaturbereich von 175–225°C wie bei [6] beschrieben untersucht.
 [8] Folgende substituierte Benzaldehyde $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ (**X-1b**) wurden zur Bestimmung der Hammett-Korrelation [9] in einer Konkurrenzreaktion mit **1b** bei 160°C umgesetzt: $\text{X} = p\text{-CN}, p\text{-Cl}, p\text{-Ph}, p\text{-iPr}, p\text{-CH}_3\text{O}$. Umsätze $< 5\text{ mol-\%}$; $\lg([X\text{-}3b]/[3b]) = -0.62\sigma$ ($r = 0.999$).
 [9] L. P. Hammett: *Physikalische Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1973, S. 352.
 [10] D. I. Schuster, P. B. Karp, *J. Photochem.* **12** (1980) 333.
 [11] $\lg(k_1/k_2) = \pm 0.217/\Theta$; $\lg(k_1/k_2) = -0.7-172/\Theta$; $\lg(k_1/k_{-1}) = -1.4 + 52/\Theta$. Berechnet für **1b** aus thermochemischen Daten nach Benson [12]. Einsetzen in Gleichung (3) ergibt $\lg k_2 \approx 8.6-65/\Theta$. Die Werte des A-Faktors und der Aktivierungsenergie sind in der erwarteten Größenordnung.
 [12] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York 1976.
 [13] Andere denkbare Reaktionssequenzen stimmen nicht zugleich mit dem beobachteten Geschwindigkeitsgesetz [Gl. (1)] und den experimentellen Arrhenius-Parametern [Gl. (2)] überein.
 [14] Die Ergebnisse beweisen zwei unterschiedliche H-Übertragungen: a) Die Spaltung der O–H-Bindung wirkt sich nur auf k_1/k_{-1} aus; b) die Spaltung der C–H-Bindung nur auf k_2 .
 [15] Bei der Konkurrenzreaktion wird die Konkurrenzkonstante

$$k = \frac{k_1^x}{k_{-1}^x} \cdot k_2^x \left/ \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_2 \right) \right.$$

gemessen. Für k_1/k_{-1} ist $p_1 > 0$ und für k_2 $p_2 < 0$ zu erwarten, da elektronenziehende Substituenten X im Arylrest des Radikal **6** stabilisieren. Da $p_{\text{exp}} < 0$ folgt: $|p_1| < |p_2|$.

- [16] Kinetische Kettenlänge $= v_{\text{exp}}/v_i = k_{\text{exp}}/[2]/(k_1/[3a])$; $\lg k_1 \approx 8.3-172/\Theta$; geschätzt aus Daten von [11] mit $\lg k_1 \approx 9.0 \pm 0/\Theta$ [12].
 [17] a) J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 889; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1256; b) J. Hartmanns, K. Klenke, J. O. Metzger, *Chem. Ber.* **119** (1986) 488.
 [18] J. A. K. Harmony, *Methods Free-Radical Chem.* **5** (1974) 101.
 [19] D. F. Feller, M. W. Schmidt, K. Ruedenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 960.

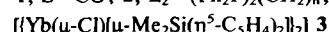
Dimeres Chloro[dicyclopentadienyl(dimethyl)silyl]ytterbium(III), ein seltenes Beispiel für Komplexe mit metallverbrückenden statt chelatisierenden $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]_2$ -Liganden**

Von Nils Höck, Wolfgang Oroschin, Gino Paolucci* und R. Dieter Fischer*

Die Liganden $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4)]^{2-}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) liegen in Komplexen von frühen d-Übergangsmetallen^[1] sowie von Lanthanoiden^[2] und Actinoiden^[3] ausschließlich chelatisierend vor; metallverbrückend sind sie z. B. in den dimeren Eisenkomplexen **1**^[4] und **2**^[5]. Wir berichten hier über Synthese und Struktur des ersten entsprechend verbrückten Lanthanoid(III)-Komplexes **3**.



1, $\text{L} = \text{CO}$; **2**, $\text{L}_2 = (\text{Ph}_2\text{P})_2(\text{CH}_2)_n$, $n = 1-3$



Bei der Umsetzung von YbCl_3 mit $\text{Na}_2[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ (**1:1**) in Tetrahydrofuran (THF) entsteht primär ein THF-

haltiges Produktgemisch, aus dessen weinroter, gesättigter Lösung in Toluol/Cyclohexan bei -30°C langsam einheitlich gebaute, rote Kristallnadeln ausfallen^[6]. Die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse^[7] beweist die selektive Kristallisation des THF-freien Dimers **3** (vgl. Abb. 1); das Isomer mit chelatisierenden Dicyclopentadienylsilyl-Liganden ist nicht nachzuweisen.

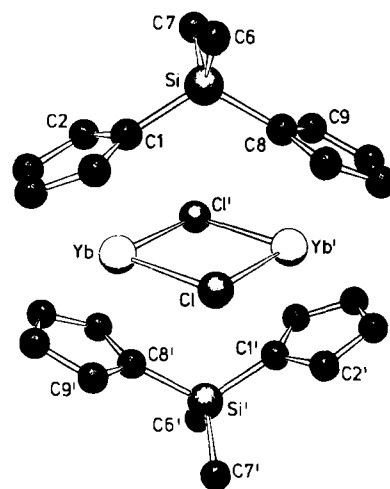


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung der Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Winkel: C(Me)-Si-C(Me) 106.6° ; C(Ring)-Si-C(Me) 111.4° ; Cent-Yb-Cent' 135.3° (Cent und Cent': Zentren nicht verbrückter $\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}$ -Ringe; siehe auch [10], [11] und Text).

Das Yb_2Cl_2 -Gerüst von **3** ist praktisch quadratisch (Winkel Cl-Yb-Cl' 89.3° ; Yb-Cl-Yb' 90.8°) und der $\text{Yb}\cdots\text{Yb'}$ -Abstand mit 3.750 \AA gegenüber dem in zwei $[\{\text{Yb}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}'_2\}_2]$ -Systemen^[8] mit rautenförmigem Yb_2Cl_2 -Gerüst deutlich verkürzt. Bemerkenswert sind ferner die stark aufgeweiteten $\text{C(Ring)-Si-C(Ring')}$ -Winkel von 118.7° ($1: 105.7^\circ$ ^[4b]), die Si-C(Ring)-Cent -Winkel (Cent: Ringzentrum) von $174 \pm 0.5^\circ$ mit vom Yb-Atom jeweils wegweisenden Si-Atomen und die etwas außerhalb der $\text{Yb}_2(\text{Cent})_4$ -Ebene platzierten $\text{C(Ring)-Si-C(Ring')}$ -„Bügel“, so daß mit der $\text{Yb}_2(\text{Cent})_4$ -Ebene keine zweite Spiegelebene^[9] zusammenfällt^[10]. Die Yb-C -, Yb-Cl - und C-C -Abstände^[11] ähneln den entsprechenden in verwandten Komplexen^[8].

Obwohl **3** aus dem primär entstehenden Produktgemisch nur in sehr kleiner Ausbeute erhalten wurde, deuten massenspektrometrische Befunde^[12,13] auf die bevorzugte Bildung von **3** bei der Umsetzung von YbCl_3 und $\text{Na}_2[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ in Toluol hin^[14]. Während in den Massenspektren von nur Cl-verbrückten Dimeren $[\{\text{Yb}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}'_2\}_2]$ ^[15] die Signale einkerniger Fragmente ($m/z < 450$) dominieren^[16], enthält das Massenspektrum von in Toluol dargestelltem **3** eine Vielzahl von Signalen bei $m/z > 600$, doch kaum Signale im Einkernfragmentbereich. Der B/E-Scan^[17] des Ions mit $m/z = 790$ bestätigt dessen Zuordnung zum intensivsten M^\oplus -Signal (M^\oplus mit zwei ^{35}Cl -Atomen)^[18]; aus diesem M^\oplus -Signal gehen die beiden zweikernigen Primärfragmente $M^\oplus - \text{CH}_3$ (m/z 775) und $M^\oplus - ^{35}\text{Cl}_2$ (m/z 720) hervor^[19], jedoch keines der gleichfalls denkbaren Fragmente $M^\oplus - ^{35}\text{Cl}$, $M^\oplus/2$, $M^\oplus/2 - \text{CH}_3$ und $M^\oplus/2 - ^{35}\text{Cl}$.

Trotz seiner somit wenig ausgeprägten Neigung zur thermischen Gasphasen-Isomerisierung lagert **3** – vermutlich unter Modifizierung seiner Gerüstbindungen – in Toluol leicht $[\text{D}_8]\text{THF}$ an (IR-Nachweis).

Eingegangen am 14. April,
veränderte Fassung am 30. Mai 1986 [Z 1732]