

delt, das mit 7, wie 3a, über 4c in 6% Ausbeute in (–)-9 (85.2% ee, siehe Tabelle 1) überführt wurde. Physikalische Daten ausgewählter Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen 4b, 7, rac-8 und (–)-9.

<b>4b:</b> Farbloses, zersetzliches Öl; IR (Film): $\bar{\nu}$ = 1655 cm <sup>-1</sup> (C=C, Enolether); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 0.15, 0.92 (2s, 15H, –SiMe <sub>2</sub> tBu), 1.5–3.72 (m, 11H), 2.44 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 3.28, 3.81 (jeweils s, 9H, OCH <sub>3</sub> ), 4.24, 4.65 (2m, 2H), 5.02 (s, 2H, CH <sub>2</sub> Ph), 6.59, 6.60 (jeweils s, 2H, 5-, 8-H), 7.2–7.5 (m, 5H, Ph); MS (70 eV): $m/z$ 567 (1%, M <sup>+</sup> ), 282 (100%)
<b>7:</b> Dunkelgelbes Öl; IR (Film): $\bar{\nu}$ = 3025 (vinyl. H), 1655 cm <sup>-1</sup> (C=C, Enolether); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 0.15, 0.96 (jeweils s, 15H, SiMe <sub>2</sub> tBu), 2.2–2.45 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ), 2.37 (m, 1H, CH), 3.24 (m, 2H, CH <sub>2</sub> Br), 3.35 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> ), 4.72 (d, 1H, vinyl. H); MS (70 eV): $m/z$ 366 (0.5%, M <sup>+</sup> + 1), 75 (100%)
<b>rac-8:</b> Gelbes, viskoses Öl; UV (n-Hexan): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 247 nm (4.2); IR (Film): $\bar{\nu}$ = 1665 (C=O), 1655 cm <sup>-1</sup> (Enolether); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 0.13, 0.92 (jeweils s, 15H, SiMe <sub>2</sub> tBu), 1.4–3.4 (m, 13H), 2.42 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 3.43, 3.52 (jeweils s, 6H, OCH <sub>3</sub> ), 5.73 (s, 1H, 5-H), 6.24 (s, 1H, 8-H); MS (70 eV): $m/z$ 445 (68%, M <sup>+</sup> )
<b>(–)-9:</b> Fp = 197°C (Ether); UV (Methanol): $\lambda_{\max}$ (lg $\epsilon$ ) = 276 (3.76), 240 nm (4.24); IR (Film): $\bar{\nu}$ = 3555 (OH), 1670, 1645, 1622 cm <sup>-1</sup> (Cyclohexadienon); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) (Auswahl): $\delta$ = 2.44 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 3.75, 3.87 (jeweils s, 6H, OCH <sub>3</sub> ), 6.31 (s, 1H, 8-H), 6.69 (d, $J$ = 7.0 Hz, 1H, 1-H), 6.74 (d, $J$ = 7.0 Hz, 1H, 2-H), 7.54 (s, 1H, 5-H); MS (70 eV): $m/z$ 327 (100%, M <sup>+</sup> ); $[\alpha]_D^{20}$ –98° (c = 0.55 g/100 mL CH <sub>3</sub> OH), Lit. [14]: $[\alpha]_D^{20}$ –115° (c = 0.55 g/100 mL CH <sub>3</sub> OH) für optisch reines (–)-9

Eingegangen am 4. Juli,  
veränderte Fassung am 5. August 1986 [Z 1844]

#### CAS-Registry-Nummern:

3a: 81763-87-3 / 3b: 104779-65-9 / 3c: 104779-66-0 / 4a: 104779-63-7 / 4b: 104779-64-8 / 5: 120-47-8 / 6: 104779-68-2 / 7: 104779-67-1 / (±)-8: 104779-69-3 / (±)-9: 23979-21-7 / (–)-9: 4090-18-0.

- [1] G. Ehrhardt, H. Ruschig: *Arzneimittel*, Bd. 1, S. 316, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [2] a) R. Grewe, W. Friedrichsen, *Chem. Ber.* 100 (1967) 1550; b) T. S. Lie, L. Maat, H. C. Beyerman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 98 (1979) 419 und frühere Arbeiten; c) K. C. Rice, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3135.
- [3] a) D. H. R. Barton, D. S. Bhakuni, R. James, G. W. Kirby, *J. Chem. Soc. C1967*, 128; b) M. A. Schwartz, I. S. Mami, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1239; M. A. Schwartz, M. F. Zoda, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4625; c) C. Szántay, G. Blaskó, M. Bárczai-Beke, P. Péchy, G. Dörnyei, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3509.
- [4] a) L. L. Miller, R. F. Stewart, J. P. Gillespie, V. Ramachandran, Y. H. So, R. F. Stermitz, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1580 und frühere Arbeiten; b) E. Kotani, S. Tobinaga, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4759; c) H. Klünenberg, C. Schäffer, H. J. Schäfer, *ibid.* 23 (1982) 4581.
- [5] D. A. Evans, C. H. Mitch, R. C. Thomas, D. M. Zimmerman, R. L. Robey, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5955; D. A. Evans, C. H. Mitch, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 285.
- [6] a) M. Chandler, P. J. Parsons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 322; b) A. G. Schultz, R. D. Lucci, J. J. Napier, H. Kinoshita, R. Ravichandran, P. Shannon, Y. K. Yee, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 217.
- [7] H. Klünenberg, *Dissertation*, Universität Münster 1981.
- [8] Durch geeignete Substitution des 1-Benzylrestes mit Alkoxygruppen gelingt die Kupplung zu Morphinvorstufen. So läßt sich aus 1-(3,5-Dibenzoyloxybenzyl)-6,7-dimethoxy-2-trifluoracetyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin durch anodische Kupplung als Schlüsselschritt 2-Hydroxy-3-desoxythebain gewinnen; C. Schlegel, *Dissertation*, Universität Münster 1984.
- [9] D. A. Evans, D. J. Hart, P. M. Koelsch, P. A. Cain, *Pure Appl. Chem.* 51 (1979) 1285.
- [10] a) D. M. S. Wheeler, T. H. Kinstle, K. L. Rinehart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 4494; b) D. H. R. Barton, G. W. Kirby, W. Steglich, G. M. Thomas, A. R. Battersby, T. A. Dobson, H. Ramuz, *J. Chem. Soc.* 1965, 2423.
- [11] a) J. D. White, G. Caravatti, T. B. Kline, E. Edstrom, K. C. Rice, A. Brossi, *Tetrahedron* 39 (1983) 2393; b) K. C. Rice, *J. Med. Chem.* 20 (1977) 164.
- [12] K. W. Bentley in R. H. F. Manske (Hrsg.): *The Alkaloids*, Vol. 13, Academic Press, New York 1971, S. 126.
- [13] a) A. I. Meyers, M. Boes, D. A. Dickman, *Angew. Chem.* 96 (1984) 448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 458; b) A. I. Meyers, L. M. Fuentes, Y. Kubota, *Tetrahedron* 40 (1984) 1361.
- [14] T. Kametani, M. Ihara, K. Fukumoto, H. Yagi, *J. Chem. Soc. C* 1969, 2030.

## Direkte Messung der „isokinetischen Geschwindigkeitskonstanten“ bei Additionen von Diarylcarbenium-Ionen an 2-Methyl-2-buten\*\*

Von Reinhard Schneider und Herbert Mayr\*

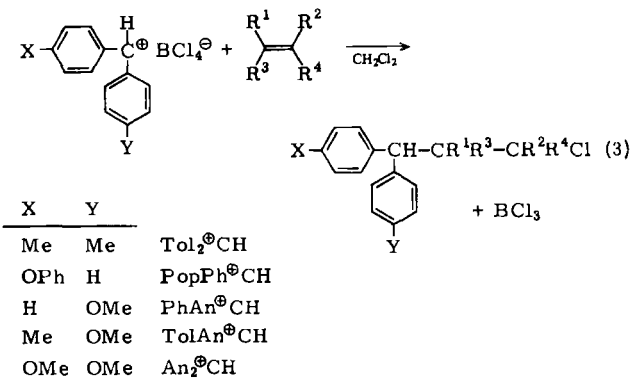
In einer Reaktionsserie, in der die Temperatur ( $T$ ) und die Struktur der Reaktionspartner ( $\sigma$ ) die einzigen Variablen sind, läßt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k$  als Funktion dieser beiden Parameter darstellen [Gl. (1)].

$$k = f(T, \sigma) \quad (1)$$

Es ist möglich, daß  $k$  von einem dieser Parameter unabhängig wird, wenn der zweite einen bestimmten Wert annimmt<sup>[1–4]</sup>. Unabhängigkeit von der Temperatur ist dann gegeben, wenn die Struktur ( $\sigma$ ) so gewählt wird, daß die Arrheniussche Aktivierungsenergie  $E_a = 0$  wird. Existiert eine isokinetische Beziehung [Gl. (2)], ist die Geschwindigkeitskonstante bei der isokinetischen Temperatur  $T_{iso} = \beta$  von der Struktur unabhängig, weil die durch strukturelle Variation verursachte Änderung  $\delta\Delta H^\ddagger$  durch das  $T\delta\Delta S^\ddagger$ -Glied exakt kompensiert wird<sup>[5]</sup>.

$$\delta\Delta H^\ddagger = \beta \cdot \delta\Delta S^\ddagger \quad (2)$$

Unabhängig davon, welche der Variablen ihren Einfluß auf  $k$  verliert, erhält man in beiden Fällen den gleichen Wert der durch Gleichung (1) ausgedrückten Funktion:  $k_{iso}$ , die isokinetische Geschwindigkeitskonstante, deren Logarithmus als isoparametrischer Wert<sup>[1]</sup> oder isokinetischer Punkt<sup>[2]</sup> bezeichnet worden ist.



Wir berichten hier über ein System, in dem sich  $k_{iso}$  direkt messen läßt. Kürzlich gelang es uns, die Kinetik der Additionsreaktionen von Diarylcarbenium-Ionen an Alkene zu verfolgen [Gl. (3)]<sup>[6]</sup>. Wir fanden, daß bei der Addition *p*-substituierter Diarylcarbenium-Ionen an 2-Methyl-1-penten eine Variation der Substituenten ausschließlich  $\Delta H^\ddagger$  beeinflusst, während  $\Delta S^\ddagger$  innerhalb der Meßgenauigkeit konstant bleibt ( $-121 \pm 4$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). Tabelle 1 zeigt, daß auch bei der Addition der Diarylcarbenium-Ionen an 2-Methyl-2-buten die Substituentenvariation lediglich  $\Delta H^\ddagger$  ändert, während  $\Delta S^\ddagger$  wiederum einen annähernd konstanten Wert einnimmt.

Wie früher berichtet<sup>[6]</sup>, ergeben die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten der Additionen von Diarylcar-

[\*] Prof. Dr. H. Mayr, Dipl.-Chem. R. Schneider  
Institut für Chemie der Medizinischen Universität  
Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Frau U. Grabis für die experimentelle Mitarbeit.

Tabelle 1. Aktivierungsparameter und Geschwindigkeitskonstanten der Addition von Diarylcarbenium-Ionen an 2-Methyl-2-buten. Abkürzungen siehe Legende zu Abb. 1.

Carbenium-Ion	$k_2$ $-70^\circ\text{C}$ [L mol $^{-1}$ s $^{-1}$ ]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol $^{-1}$ ]	$\Delta S^\ddagger$ [J K $^{-1}$ mol $^{-1}$ ]	$E_a$ [kJ mol $^{-1}$ ]	log A
Tol $^{\oplus}$ CH	$6.8 \cdot 10^4$	-1.6	-157	0.2	4.89
PopPh $^{\oplus}$ CH	$3.8 \cdot 10^3$	5.3	-147	7.1	5.42
PhAn $^{\oplus}$ CH	$2.5 \cdot 10^2$	7.5	-159	9.3	4.79
TolAn $^{\oplus}$ CH	$1.8 \cdot 10^1$	13.6	-151	15.5	5.24
An $^{\oplus}$ CH [a]	$8.7 \cdot 10^{-2}$	22.0	-154	23.7	5.02

[a] Messungen in Gegenwart von PhCH $_2$ NEt $_3^{\oplus}$ BCl $_4^-$ ; vermutlich wegen der Reversibilität des Additionsschritts werden die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion durch einen Zusatz von BCl $_4^-$ -Ionen vergrößert.

benium-Ionen an Alkene keine lineare Korrelation gegenüber  $\Sigma\sigma^+$ . Aus sterischen Gründen können die beiden Arylreste nicht vollständig in einer Ebene liegen; die jeweilige Verdrehung wird von der relativen Donorfähigkeit beider  $p$ -Substituenten abhängen, so daß die Additivität der  $\sigma^+$ -Werte nicht gegeben ist. Abbildung 1b zeigt jedoch, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten der Addition von Diarylcarbenium-Ionen an 2-Methyl-1-penten (Abszisse) und 2-Methyl-2-buten (Ordinate) durch eine lineare Freie-Enthalpie-Beziehung (Korrelationskoeffizienten 0.9995 bis 0.99990) verknüpft sind.

Abbildung 1b entspricht einer Hammett-Auftragung, bei der die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung mit 2-Methyl-1-penten bei  $-70^\circ\text{C}$  als die Temperatur-unabhängigen Substituentenkonstanten  $\sigma$  definiert werden. Die Steigung dieser Geraden entspricht der Reaktionskonstante  $\rho$ , die mit zunehmender Temperatur abnimmt und bei der isokinetischen Temperatur Null wird (extrapolierte Horizontale).

Die Geraden schneiden sich beim Ditolyicarbenium-Ion, dessen Additionsgeschwindigkeit durch Temperatur-

änderung<sup>[7]</sup> nicht beeinflusst wird. Das Ditolyicarbenium-Ion entspricht somit dem kritischen Wert von  $\sigma^{[1,2]}$ . Dieses System mit dem isokinetischen Substituenten<sup>[3]</sup> reagiert unabhängig von der Temperatur mit der isokinetischen Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{iso}} = 6.9 \cdot 10^4$  L mol $^{-1}$  s $^{-1} \pm 4\%$ . Wie die Hammett-Auftragung zeigt, ist dies diejenige Geschwindigkeitskonstante, bei der alle Kationen dieser Serie bei der isokinetischen Temperatur reagieren sollten.

Derselbe experimentelle Datensatz ist in Abbildung 1a in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur dargestellt<sup>[3]</sup> (Arrhenius-Plot). Mit zunehmender Reaktivität der Carbenium-Ionen nimmt die Steigung der Geraden ( $E_a$ ) ab und erreicht beim Ditolyicarbenium-Ion, dem System mit dem isokinetischen Substituenten, den Wert 0 ( $E_a = 0$ ).

Wie in der Hammett-Auftragung (Abb. 1b) ist auch hier erkennbar, daß der Reaktivitätsunterschied der Carbenium-Ionen mit zunehmender Temperatur abnimmt. Läge eine ideale isokinetische Beziehung vor, müßten sich alle Geraden in einem Punkt, der isokinetischen Temperatur, schneiden, bei der die Reaktivitätsunterschiede der Carbenium-Ionen verschwunden wären. Sowohl ein Abweichen von der idealen isokinetischen Beziehung als auch die erforderliche Extrapolation über einen großen Temperaturbereich können dafür maßgeblich sein, daß die Schnittpunkte der Geraden nicht exakt aufeinanderfallen. Es ist jedoch offensichtlich, daß die Schnittpunkte die gleiche Größenordnung von  $k_{\text{iso}}$  erkennen lassen, die aus der Hammett-Auftragung entnommen wurde<sup>[3]</sup>.

Das Ditolyicarbenium-Ion ist das reaktivste Carbenium-Ion dieser Serie, das mit unseren derzeitigen Methoden kinetisch vermessen werden kann. Es stellt sich die Frage, ob die hier beschriebenen linearen Freie-Enthalpie-Beziehungen auch jenseits des isokinetischen Substituenten, d. h. im Bereich eventueller negativer Aktivierungsenergien<sup>[8]</sup>, noch gültig sind.

Eingegangen am 10. Juli,  
veränderte Fassung am 1. September 1986 [Z 1854]

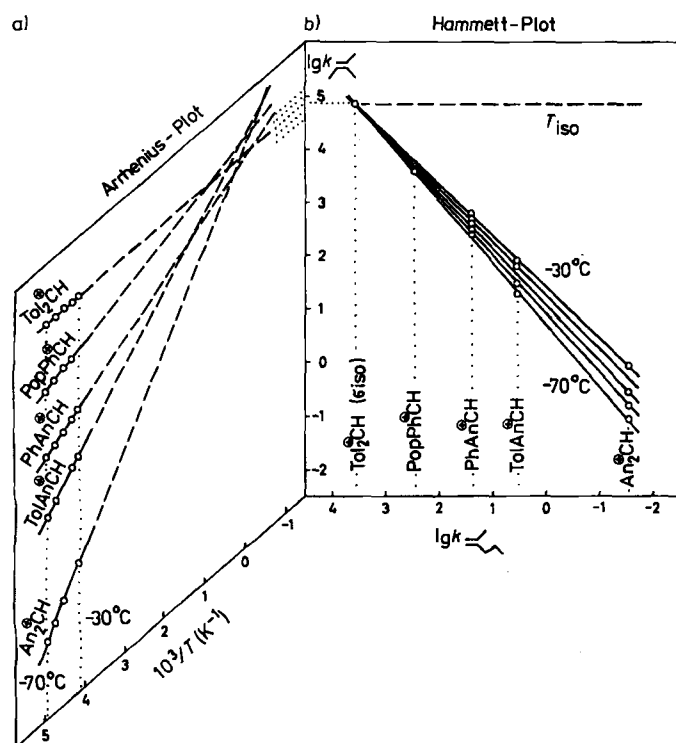


Abb. 1. Reaktivität von Diarylcarbenium-Ionen gegenüber 2-Methyl-2-buten in Abhängigkeit von a) der reziproken Temperatur und b) der Reaktivität gegenüber 2-Methyl-1-penten bei  $-70^\circ\text{C}$  (Ph = C $_6$ H $_5$ , Tol =  $p$ -CH $_3$ -C $_6$ H $_4$ , An =  $p$ -CH $_3$ O-C $_6$ H $_4$ , Pop =  $p$ -(C $_6$ H $_5$ O-C $_6$ H $_4$ )).

- [1] V. A. Palm, B. I. Istomin, *Reak. Spisobn. Org. Soedin.* 6 (1969) 427.
- [2] a) O. Exner, *Prog. Phys. Org. Chem.* 10 (1973) 411; b) *Collect. Czech. Chem. Commun.* 39 (1974) 515.
- [3] a) R. Schmid, R. W. Soukup, V. N. Sapunov, W. Linert, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 126 (1981) 25; b) R. Schmid, V. N. Sapunov: *Non-Formal Kinetics*, Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 174f.
- [4] W. Linert, *Aust. J. Chem.* 39 (1986) 199.
- [5] J. E. Leffler, *J. Org. Chem.* 20 (1955) 1202.
- [6] R. Schneider, U. Grabis, H. Mayr, *Angew. Chem.* 98 (1986) 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 89.
- [7] Die Temperaturabhängigkeit der Additionsgeschwindigkeiten wurde im Bereich von  $-70$  bis  $-30^\circ\text{C}$ , in einigen Fällen bis  $-20^\circ\text{C}$  untersucht.
- [8] Zum Problem negativer  $\Delta H^\ddagger$ -Werte: a) S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York 1976, S. 15ff.; b) I. A. Leenson, G. B. Sergeev, *Russ. Chem. Rev.* 53 (1984) 417.

## Lineare Reaktivitäts-Selektivitäts-Korrelationen bei Additionen von Diarylcarbenium-Ionen an Alkene; eine Widerlegung des Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzips\*\*

Von Herbert Mayr\*, Reinhard Schneider und Ute Grabis

Die Selektivität eines Teilchens, einst vielfach zur Klassifizierung der relativen Lebensdauer reaktiver Zwischen-

[\*] Prof. Dr. H. Mayr, Dipl.-Chem. R. Schneider, U. Grabis  
Institut für Chemie der Medizinischen Universität  
Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.