

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

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

[a] Messungen in Gegenwart von $\text{PhCH}_2\text{NEt}_3\text{BCl}_3$; vermutlich wegen der Reversibilität des Additionsschritts werden die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion durch einen Zusatz von BCl_3 -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 Verdrillung wird von der relativen Donorfähigkeit beider *p*-Substituenten abhängen, so daß die Additivität der σ^+ -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-but-en (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°C als die Temperatur-unabhängigen Substituentenkonstanten σ definiert werden. Die Steigung dieser Geraden entspricht der Reaktionskonstante ρ , die mit zunehmender Temperatur abnimmt und bei der isokinetischen Temperatur Null wird (extrapolierte Horizontale).

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

änderung^[7] nicht beeinflußt wird. Das Ditolylcarbenium-Ion entspricht somit dem kritischen Wert von $\sigma^{[1,2]}$. Dieses System mit dem isokinetischen Substituenten^[3] reagiert unabhängig von der Temperatur mit der isokinetischen Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{iso}} = 6.9 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \pm 4\%$. 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^[3] (Arrhenius-Plot). Mit zunehmender Reaktivität der Carbenium-Ionen nimmt die Steigung der Geraden (E_a) ab und erreicht beim Ditolylcarbenium-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_{iso} erkennen lassen, die aus der Hammett-Auftragung entnommen wurde^[3].

Das Ditolylcarbenium-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^[8], noch gültig sind.

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

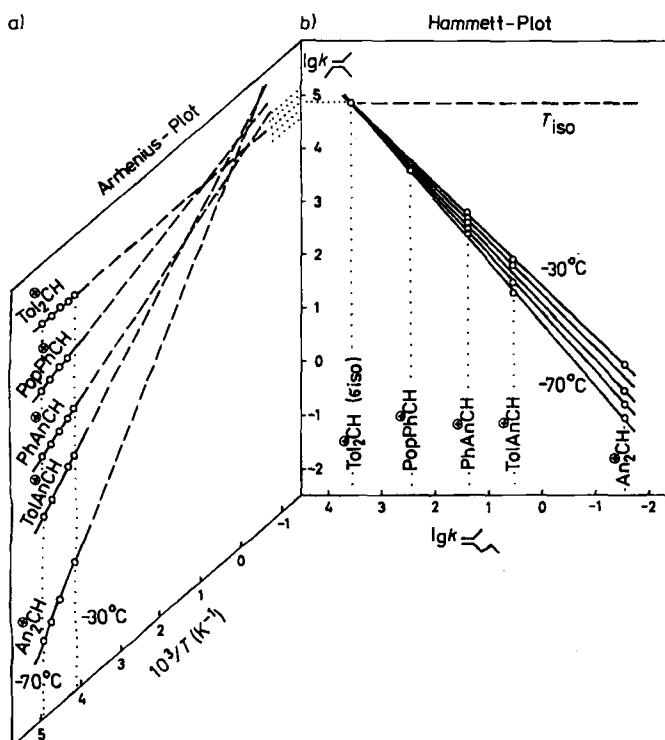


Abb. 1. Reaktivität von Diarylcarbenium-Ionen gegenüber 2-Methyl-2-but-en in Abhängigkeit von a) der reziproken Temperatur und b) der Reaktivität gegenüber 2-Methyl-1-penten bei -70°C ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Tol} = p\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{An} = p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$,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

- [1] V. A. Palm, B. I. Istomin, *Reakc. Sposobn. 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°C , in einigen Fällen bis -20°C untersucht.
- [8] Zum Problem negativer ΔH^+ -Werte: a) S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York 1976, S. 15ff.; b) I. A. Levenson, 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

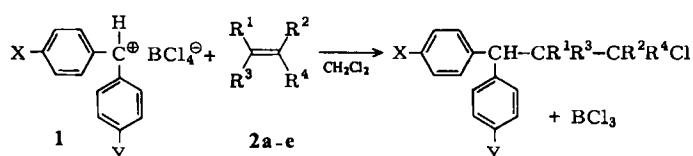
Die Selektivität eines Teilchens, einst vielfach zur Klassifizierung der relativen Lebensdauer reaktiver Zwischen-

[*] 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.

stufen genutzt^[1], ist als mechanistische Sonde zur Bestimmung der Reaktivität mehrfach widerlegt worden^[2-4]. *Ritchie* zeigte, daß die intuitive Regel, nach der eine Zunahme der Reaktivität mit einer Abnahme der Selektivität verbunden sei, für viele Kation-Anion-Kombinationsreaktionen nicht zutrifft. Zahlreiche Kationen unterschiedlicher Reaktivität zeigen gegenüber Paaren von n-Nucleophilen die gleiche Selektivität^[2]. Bei Grenzorbital-kontrollierten Reaktionen wurde schließlich eine Zunahme der Selektivität mit steigender Reaktivität festgestellt^[3]. Damit entstand der Eindruck, daß bestimmte Reaktionsklassen mit einem für sie typischen Reaktivitäts-Selektivitäts-Verhalten korreliert sind, das sich umkehrt, wenn die isoselektive Temperatur^[3] in den Meßbereich fällt.

Wir berichten hier über Additionen von Diarylcarbenium-Ionen an Alkene, einen Reaktionstyp, bei dem erstmals konstantes, proportionales und umgekehrt proportionales Reaktivitäts-Selektivitäts-Verhalten nebeneinander beobachtet wird.



In der vorstehenden Mitteilung demonstrierten wir die Existenz einer linearen Freie-Enthalpie-Beziehung zwischen den Additionen der Diarylcarbenium-Ionen **1** an 2-Methyl-1-penten **2a** und 2-Methyl-2-buten **2b**^[5]. Abbildung 1 zeigt, daß auch die entsprechenden Additionen an Methylencyclopantan **2c**, Isopren **2d** und Styrol **2e** mit $\log k(2a)$ linear korreliert sind.

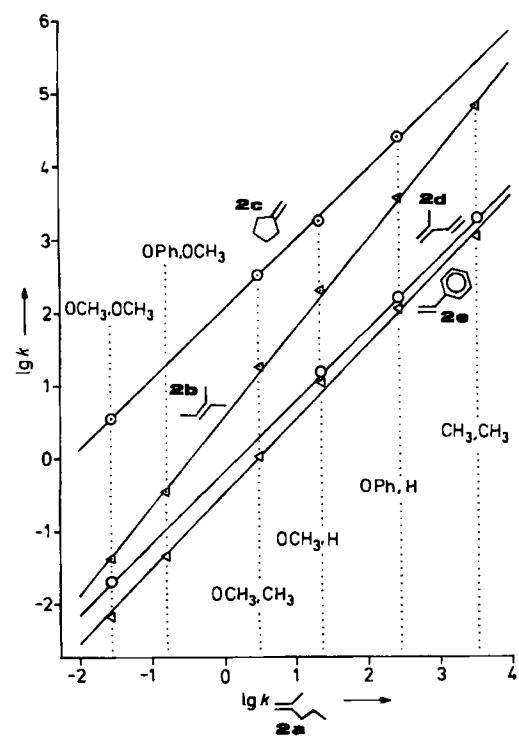


Abb. 1. Lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen bei den Additionen *p*-substituierter Diarylcarbenium-Ionen 1 an Alkene 2 bei -70°C in CH_2Cl_2 .

Abbildung 1 stellt eine lineare Reaktivitäts-Reaktivitäts-Beziehung dar. Da die Selektivität aus zwei Reaktivitäten hervorgeht ($S = \log k_1/k_2 = \log k_1 - \log k_2$), führt die Kombination zweier linearer Reaktivitäts-Reaktivitäts-Beziehungen zwangsläufig zu einer linearen Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehung. Wegen der für die Darstellung notwendigen Spreizung der Selektivitätsachse bewirken bereits unbedeutende Abweichungen von der linearen Reaktivitäts-Reaktivitäts-Beziehung eine merkliche Abweichung von der im Idealfall linearen Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehung (Abb. 2).

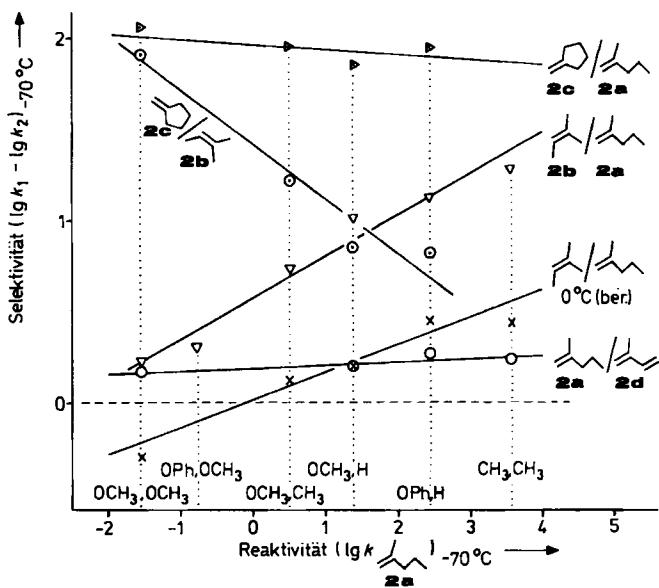


Abb. 2. Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehungen bei den Additionen *p*-substituierter Diarylcarbenium-Ionen **1** an Alkene **2** bei -70°C in CH_2Cl_2 .

Betrachtet man das Konkurrenzpaar **2c/2b**, erkennt man eine Abnahme der Selektivität mit zunehmender Reaktivität. Die Paare **2c/2a** sowie **2a/2d** lassen annähernd konstante Selektivität bei variabler Reaktivität erkennen, und am Paar **2b/2a** zeigt sich sogar eine Zunahme der Selektivität mit steigender Reaktivität. Betrachtet man schließlich das Konkurrenzpaar **2b/2a** bei 0°C, läuft die Korrelationslinie von links unten kommend zunächst auf die gestrichelte Null-Linie zu, d.h. im Bereich der wenig reaktiven Carbenium-Ionen nimmt die Selektivität mit zunehmender Reaktivität ab^[6] und wird bei der Methoxyphenyl-tolyl-Verbindung annähernd Null. Im Bereich der reaktiveren Carbenium-Ionen nimmt nun die Selektivität mit der Reaktivität zu, wobei jedoch die relative Reaktivität von **2b** und **2a** umgekehrt ist wie im linken Teil der Korrelationslinie.

Da es von der willkürlichen Wahl eines Konkurrenzpaars abhängt, ob konstantes, proportionales oder umgekehrt proportionales Reaktivitäts-Selektivitäts-Verhalten beobachtet wird, halten wir es für prinzipiell unmöglich, aus Konkurrenzexperimenten allein Rückschlüsse auf Reaktivitätsabstufungen zu ziehen. Unsere Beobachtung, daß innerhalb eines Satzes sehr ähnlicher Reaktionen alle denkbaren Typen linearer Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehungen realisiert sind, zeigt weiterhin, daß ein bestimmtes Reaktivitäts-Selektivitäts-Verhalten nicht als Beweis für einen bestimmten Wechselwirkungsmechanismus angesehen werden kann.

Die Verschiedenheit der Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehungen in diesem System kommt dadurch zustande, daß in der Reaktivitäts-Reaktivitäts-Korrelation (Abb. 1) die steilere Kurve von **2b** zwischen den annähernd parallelen Geraden der übrigen Alkene liegt. Weitere Versuche müssen nun klären, ob sich der bisher abzeichnende Trend eines Zusammenhangs zwischen ΔS^+ und den Steigungen in Abbildung 1 bestätigen läßt.

Eingegangen am 10. Juli,
veränderte Fassung am 1. September 1986 [Z 1855]

- [1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 82 (1970) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 751.
- [2] C. D. Ritchie, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 348.
- [3] a) B. Giese, *Angew. Chem.* 89 (1977) 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 125; b) *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 438.
- [4] a) A. Pross, *Adv. Phys. Org. Chem.* 14 (1977) 69; b) C. D. Johnson, *Tetrahedron* 36 (1980) 3461; c) Z. Rappoport, R. Ta-Shma, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6082; d) E. M. Arnett, K. E. Molter, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 339.
- [5] R. Schneider, H. Mayr, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1033; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 11.
- [6] Da die Definition einer negativen Selektivität nicht sinnvoll ist, ist hierbei der Absolutwert gemeint.

NEUE BÜCHER

Organometallchemie im Überblick

Noch vor wenigen Jahren suchte man auf dem Büchermarkt vergebens nach einer lehrbuchartigen, umfassenden Darstellung der Organometallchemie. Über diesen Mangel mag man sich gewundert haben, doch ist er wegen der stürmischen Aufwärtsentwicklung und thematischen Ausweitung dieses wichtigen Gebiets der Chemie in den vergangenen vier Jahrzehnten durchaus verständlich: Fachkollegen, die wesentlich zur Entwicklung der Organometallchemie beigetragen hatten und deshalb als Buchautoren vorrangig in Frage kamen, mußten zögern, weil jede Darstellung des Wissensstandes überholt zu sein drohte, wenn der Druck fertig und das Buch gebunden war. Immer klarer aber zeichneten sich in den vergangenen Jahren Prinzipien ab: Substanzklassen, Reaktivitätsmuster, strukturelle Besonderheiten sowie Anwendungsmöglichkeiten traten deutlicher zutage und ließen sich besser verstehen. So liegen nun gleich mehrere Bücher vor, die im Titel eine mehr oder minder umfassende Abhandlung der Organometallchemie versprechen:

Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry. Von C. M. Lukehart. Brooks/Cole Publishing Company, Monterey, CA 1985. XIV, 447 S., geb. \$ 28.00. – ISBN 0-534-03801-8.

Metallo-organic Chemistry. Von A. J. Pearson. John Wiley, Chichester 1985. XI, 398 S., Paperback £ 9.95. – ISBN 0-471-90446-5.

Basic Organometallic Chemistry. Von I. Haiduc und J. J. Zuckerman. Walter de Gruyter, Berlin 1985. XXVIII, 376 S., geb. DM 169.00. – ISBN 3-11-007184-3.

Von Nutzen war für mich vor allem das Buch von *Haiduc* und *Zuckerman*, weil es, didaktisch im allgemeinen recht geschickt, einen nicht zu sehr ins Detail gehenden Überblick über die Organometallchemie der Haupt- und Nebengruppenmetalle gibt. Die Ausführungen über Laboratoriumstechniken sind leider nicht auf dem allerneuesten Stand, doch macht das Buch, das die wichtigsten Verbindungsklassen – geordnet nach Elementgruppen bei den Hauptgruppenmetallen, nach der Elektronenbilanz der Komplexliganden bei den Übergangsmetallen – übersichtlich vorstellt, im übrigen einen guten Eindruck. Für den fortgeschrittenen Chemiestudenten wird der Teil über „Organometallic Compounds of Non-Transition Elements“ eine Wohltat sein, weil in ihm die Informationen ballastfrei und stets an Prinzipien orientiert präsentiert werden (S. 45–222); eine begleitende Spezialvorlesung zu diesem

Thema halte ich allerdings für ebenso notwendig wie eine zu den inhaltsreichen Kapiteln über „Organometallic Compounds of Transition Metals“ (S. 223–376), denn die Bedeutung der verschiedenen Substanzklassen für die derzeitige Hochschul- und Industriechemie wird selten gründlich genug herausgearbeitet. Didaktisch ist dieses Buch auch deshalb wertvoll, weil es durch übersichtliche Formelschemata das Einprägen der Sachverhalte erleichtert. Der Preis des Buches ist seinem Inhalt durchaus angemessen.

Vergleichen wir den „Haiduc-Zuckerman“ mit dem Buch von *Lukehart*, so wird auf den ersten Blick klar, daß wir nun ein deutlich spezielleres Werk vor uns haben: Dem Titel des Buches entsprechend werden nur die Übergangsmetalle berücksichtigt, dafür aber auf einer etwa gleichen Zahl von Druckseiten entsprechend gründlicher und vertiefter. Für die Gliederung fand *Lukehart* einen geschickten Kompromiß zwischen wichtigen Substanzklassen, Reaktivitätsprinzipien und – für den Industriechemiker besonders wertvoll – technischen Anwendungen der modernen Organometallchemie. Präparative, spektroskopische und strukturchemische Klassifizierungskriterien werden verständlich und übergreifend präsentiert und vielerorts durch aufschlußreiche tabellarische Vergleiche ergänzt. Der Hang des Autors zum Detail stört allerdings den Lesefluß stellenweise nicht unerheblich, vor allem wenn Reaktionsgleichungen mit Daten unterlegt sind, die man sich durchaus sparen könnte (z. B. S. 95, 97, 143, 145...). Andererseits präsentiert *Lukehart* zu jedem Kapitel ausgewählte Literatur für ein vertieftes Studium der Materie. Das Buch ist eher eine gelungene Monographie für den Forschungchemiker als ein Lehrbuch; der fortgeschrittenen Chemiestudenten nämlich muß die Vielfalt der besprochenen Einzelsubstanzen und Darstellungsmethoden als Zumutung empfinden. Da würde ich schon lieber auf den (im Moment leider vergriffenen) „Collman-Hegedus“^[*] verweisen, dessen Inhalt für Studenten viel leichter nachvollziehbar ist. Dem auf dem Gebiet der Organometallchemie tätigen Doktoranden, Postdoktoranden oder Dozenten hingegen wird *Lukeharts* Buch vor allem dann nutzen, wenn er sich rasch einen Überblick über ein spezielles Thema verschaffen möchte. Vor mir auf dem Schreibtisch liegt dieses Buch nicht, aber es steht hinter mir im Bücherregal.

Weniger konnte ich bisher mit dem 400-Seiten-Werk von A. J. Pearson anfangen. Obwohl das Buch sehr viel Grund-

[*] J. P. Collman, L. G. Hegedus: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Oxford University Press, Oxford 1982.