

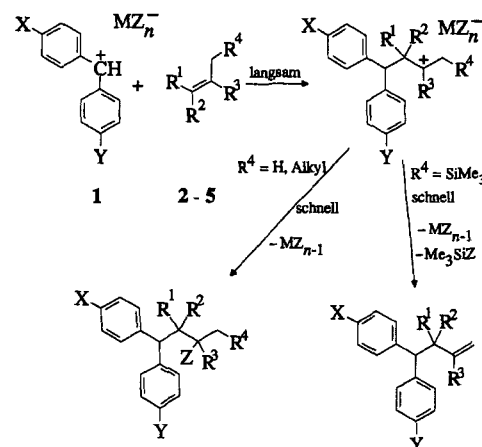
Gemeinsame Ursache enthalpischer und entropischer Substituenteneffekte bei Reaktionen von Benzhydryl-Kationen mit Nucleophilen**

Matthias Patz, Herbert Mayr*, Jörg Bartl und Steen Steenken

Professor Christoph Rüchardt zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Untersuchung von Substituenteneffekten ist eine der wichtigsten Methoden zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Während die Einflüsse von Substituenten auf das Gleichgewicht und die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen meist auf Enthalpieunterschiede zurückgeführt werden, wurden vor allem bei Reaktionen von reaktiven Zwischenstufen (schnelle Reaktionen) Änderungen der Aktivierungsentropie als Ursache der beobachteten Substituenteneffekte erkannt^[1-3]. Am Beispiel der Reaktionen *para*-substituierter Benzhydryl-Kationen mit π -Nucleophilen zeigen wir nun, daß sich ein Wechsel von enthalpischen zu entropischen Substituenteneffekten innerhalb einer Reaktionsserie beim Übergang von langsamen zu schnellen Reaktionen vollzieht, so daß es von der Reaktivität des Nucleophils abhängt, ob sich ein Substituentenwechsel im Elektrophil auf ΔH^\ddagger oder ΔS^\ddagger auswirkt.

Eingehende mechanistische Untersuchungen der Reaktionen von Benzhydryl-Kationen mit Alkenen^[4] und anderen π -Systemen^[5] haben gezeigt, daß im allgemeinen die C-C-Verknüpfung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der in Schema 1 gezeigten Reaktionsfolge ist, so daß die gemessene Geschwindigkeitskonstante den Angriff des Carbenium-Ions auf das π -System wiedergibt.



Schema 1. Die Reaktion von Benzhydryl-Kationen mit π -Systemen. 2, $R^1 = R^3 = \text{CH}_3$, $R^2 = R^4 = \text{H}$; 3, $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CH}_3$, $R^4 = \text{C}_2\text{H}_5$; 4, $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; 5, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Verringert man den Elektronenschub der Substituenten X und Y im Carbenium-Ion 1, kommt es zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, die nach Abbildung 1 ausschließlich

* Prof. Dr. H. Mayr, Dr. M. Patz, Dr. J. Bartl
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt
Telefax: Int. + 6151/16-5591

Prof. Dr. S. Steenken
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim

** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeiten und dem Fonds der chemischen Industrie für die Gewährung eines Kekulé-Stipendiums (M. P.).

- [1] Beispielsweise G. L. Larson in *The Chemistry of Organosilicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, 1989, S. 789 ff.
- [2] W. J. Middleton, US-A 3940 402, 1976; *Org. Synth.* 1985, 64, 221–225.
- [3] D. A. Dixon, W. B. Farnham, W. Heilemann, R. Mews, M. Noltemeyer, *Heteroat. Chem.* 1993, 4, 287–295.
- [4] R. Mews, *Inorganic Fluorine Chemistry Toward the 21st Century* (Hrsg.: J. Thrasher, S. Strauss) (ACS Symp. Ser. 1994, 555, 148–166).
- [5] Die rötliche Färbung wird wahrscheinlich durch geringe Mengen, spektroskopisch nicht nachweisbarer Verunreinigungen hervorgerufen.
- [6] C. P. Casey, J. M. O'Connor, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 1241–1246.
- [7] A. K. Kakkar, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Organometallics* 1989, 8, 1765–1768.
- [8] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* 1990, 400, 1–17.
- [9] Beispielsweise P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* 1987, 99, 563–564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 584–585.
- [10] Beispielsweise T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, *J. Organomet. Chem.* 1979, 175, 21–31.
- [11] W. B. Farnham, R. L. Harlow, J. F. Whitney, G. A. Jones, L. J. Guggenberger, D. A. Dixon, W. J. Middleton, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 476–483.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von 3 ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}$), $M = 229.4$; Kristallgröße $1.0 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 776.5(2)$, $b = 800.7(2)$, $c = 1218.9(2) \text{ pm}$, $\alpha = 88.69(3)$, $\beta = 85.22(3)$, $\gamma = 62.90(3)^\circ$, $V = 0.6722(3) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.133 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.218 \text{ mm}^{-1}$. Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer bei -100° C vermessen. Mit graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung wurden im $\omega/2\theta$ -Scan 3369 Intensitäten gesammelt ($2.9^\circ < \theta < 27.5^\circ$). Nach Mittelung verblieben 3081 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Dabei zeigte sich, daß die beiden symmetrieunabhängigen Cp-Einheiten fast auf Symmetriezentren der Raumgruppe liegen, also fehlgeordnet sind. Die Cp-Ringe wurden deshalb als ideale Fünfecke verfeinert. Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei $wR2 = 0.178$ (Verfeinerung gegen F^2) für alle 3081 Reflexe und 175 Variable ($R_1 = 0.068$ für 2277 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; Schweratome bekamen individuelle anisotrope Auslenkungsparameter, H-Atome wurden berechnet mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor). Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb $+0.74$ und -0.92 e Å^{-3} keine Restelektronendichte. Sämtliche Rechnungen (außer Verfeinerungen) wurden mit dem SHELXTL-Programmsystem [18], Verfeinerungen mit dem SHELXL-Programm [19] durchgeführt, Zeichnungen mit SCHAKAL [20, 26].
- [13] In $[\text{Li}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2][\text{Li}_2(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2(\mu-\eta^5-\eta^5-\text{MeC}_5\text{H}_4)]$ ($[\eta^5-\text{MeC}_5\text{H}_4]_2$, U_2 ($\mu\text{-Me}$))₂: S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 4507–4508. Darüber hinaus sind uns zwei Beispiele aus der $\text{C}_8\text{H}_8\text{Sm}$ -Chemie (H. Schumann, J. Winterfeld, L. Esser, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1208; H. Schumann, J. Winterfeld, F. H. Görlitz, J. Pickardt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 623) sowie aus der Aren-Bi-Chemie bekannt (A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 1986, 98, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 757).
- [14] C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1187–1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1129–1140.
- [15] Wegen der Fehlordnung beider Cp-Ringe im Kristall können die hier bestimmten C-C-Bindungslängen mit einem zusätzlichen systematischen Fehler behaftet sein.
- [16] S. Alexandratos, A. Streitwieser, Jr., H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 7959–7962.
- [17] Beispielsweise P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect B* 1979, 35, 2020–2032; P. J. Fitzpatrick, Y. Le Page, J. Sedman, I. S. Butler, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 2852–2861.
- [18] Siemens SHELXTL PLUS: Release for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, 1989.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.
- [20] E. Keller, SCHAKAL-92, Universität Freiburg, 1992.
- [21] Röntgenstrukturanalyse von 7 ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}$), $M = 230.38$, Kristallgröße $0.7 \times 0.5 \times 0.4 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 770.1(2)$, $b = 793.6(2)$, $c = 1197.2(3) \text{ pm}$, $\alpha = 87.07(2)$, $\beta = 84.11(2)$, $\gamma = 63.51(2)^\circ$, $V = 0.6514(3) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.175 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.227 \text{ mm}^{-1}$. 7 wurde unter den gleichen Bedingungen vermessen wie 3. Im $\omega/2\theta$ -Scan wurden 5046 Intensitäten gesammelt ($2.87^\circ < \theta < 27.56^\circ$), nach Mittelung verblieben 3014 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei $wR2 = 0.1465$ (Verfeinerung gegen F^2) für alle 3014 Reflexe und 174 Variable ($R_1 = 0.0517$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb $+0.58$ und -0.61 e Å^{-3} keine Restelektronendichte [26].
- [22] G. J. Palenik, *Acta Crystallogr.* 1963, 16, 596–600.
- [23] Alle Strukturuntersuchungen wurden bei -110° C durchgeführt.
- [24] C. S. Kraihanzel, M. L. Losee, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 90, 4701–4705.
- [25] L. Birkhofer, P. Richter, A. Ritter, *Chem. Ber.* 1960, 93, 2804–2809.
- [26] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58690 angefordert werden.

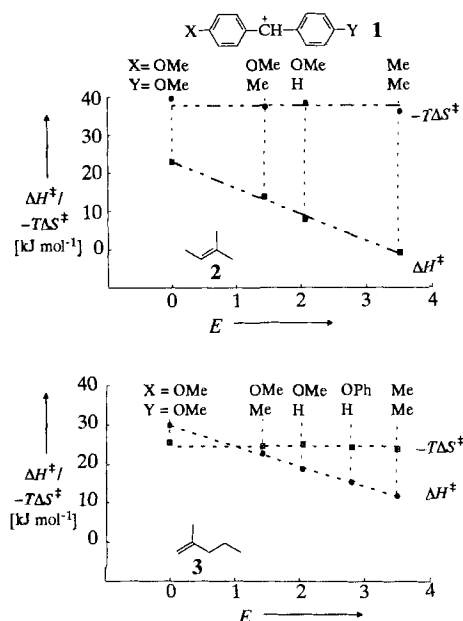


Abb. 1. Abhängigkeit der Aktivierungsparameter der Reaktionen von **2** (oben) und **3** (unten) mit Benzhydryl-Kationen von deren Elektrophilie. ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger stammen aus Geschwindigkeitsmessungen bei -70 bis -30°C [6], der Elektrophilie-Parameter E aus Lit. [7].

auf eine Erniedrigung der Aktivierungsenthalpie zurückzuführen ist, während die Aktivierungsentropie im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant bleibt. Ein analoges Verhalten wurde bei zahlreichen Reaktionsserien mit $k < 5 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beobachtet^[6].

Bei der Umsetzung des Bis(*p*-tolyl)carbenium-Ions **1**, $X = Y = \text{CH}_3$, mit 2-Methyl-2-buten **2** in CH_2Cl_2 beobachtete man eine von der Temperatur (-70 bis -40°C) nahezu unabhängige Geschwindigkeitskonstante k von $(6.9 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, woraus sich die Aktivierungsenergie E_a zu $(0.4 \pm 0.6) \text{ kJ mol}^{-1}$ und die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger zu $(-1.4 \pm 0.6) \text{ kJ mol}^{-1}$ errechnet (vgl. Abb. 1 oben). Obwohl keine Enthalpiebarriere mehr vorhanden ist, ist die Geschwindigkeitskonstante, bedingt durch den großen Entropieterm $-T\Delta S^\ddagger$, noch um fünf Zehnerpotenzen vom Diffusionsgrenzwert entfernt. Wie verhalten sich Carbenium-Ionen, die durch Substituenten noch weniger stabilisiert sind als **1**, $X = Y = \text{CH}_3$?

Um die Reaktionen noch elektrophilerer Benzhydryl-Kationen **1** mit den Nucleophilen **2**–**5** untersuchen zu können, verwendeten wir die Laserpuls-Methode, wobei als Solvens Acetonitril verwendet wurde, da die Photolyse von Benzhydrylchloriden in Dichlormethan fast ausschließlich zur homolytischen C-Cl-Spaltung führt^[8]. Da ein Wechsel des Lösungsmittels nur einen geringen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktionen von Carbenium-Ionen mit neutralen Nucleophilen hat^[7,9], belegt die für die Reaktion des Bis(*p*-chlorphenyl)carbenium-Ions **1**, $X = Y = \text{Cl}$, mit **2** gemessene Geschwindigkeitskonstante ($k = 7.4 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, CH_3CN , 20°C), daß der Ersatz von CH_3 durch Cl für X und Y in **1** eine Erhöhung der Reaktivität um annähernd drei Zehnerpotenzen bewirkt^[10]. Da bereits bei der Reaktion des deutlich weniger reaktiven Carbenium-Ions $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$, $X = Y = \text{CH}_3$, mit **2** keine Enthalpiebarriere mehr vorhanden ist, muß die weitere Reaktivitätssteigerung durch negative Werte von ΔH^\ddagger oder einen Anstieg von ΔS^\ddagger zustande kommen. Zwei Grenzfälle sind denkbar: Die Aktivierungsentropie bleibt weiterhin konstant, und ΔH^\ddagger nimmt entsprechend negativere Werte an, oder ΔH^\ddagger

bleibt bei Null, und die in Abbildung 1 gezeigte Konstanz von ΔS^\ddagger trifft für die Reaktionen mit elektrophileren Carbenium-Ionen nicht mehr zu. In der Arrhenius-Theorie entspricht die zweite Möglichkeit einem Ansteigen des präexponentiellen Faktors bei konstant bleibender Aktivierungsenergie.

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten entscheiden zu können, haben wir die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von **1**, $X = Y = \text{Cl}$, mit **2** in Acetonitril verfolgt, wobei die Carbenium-Ionen Laserpuls-photolytisch erzeugt wurden^[8]. Bei acht Messungen im Bereich von -18 bis $+21^\circ\text{C}$ erhielten wir eine von der Temperatur unabhängige Geschwindigkeitskonstante von $(7.4 \pm 0.5) \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, woraus sich die Arrhenius-Parameter $E_a = (-0.6 \pm 1.2) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\lg A = 7.54 \pm 0.22$ sowie die Eyring-Parameter $\Delta H^\ddagger = (-2.9 \pm 1.1) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = (-104 \pm 4) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ errechnen.

Die Erhöhung der Reaktivität um drei Zehnerpotenzen beim Wechsel vom dimethyl- zum dichlorsubstituierten Benzhydryl-Kation kommt somit durch eine Änderung des Entropieterms zustande, während ΔH^\ddagger annähernd bei Null bleibt. Wenngleich damit die zuvor gestellte Frage beantwortet ist, leidet die Argumentation unter dem aus methodischen Gründen notwendigen Solvenswechsel, so daß wir unsere Schlußfolgerung durch ein weiteres Experiment abgesichert haben.

Wie die Alkene **2** und **3** reagieren auch die Allylsilane **4** und **5** mit *para*-Methoxy- und *para*-Phenoxy-substituierten Benzhydryl-Kationen **1** bei -70°C in CH_2Cl_2 mit Geschwindigkeitskonstanten von 10^{-1} bis $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, wobei die Reaktivitätsänderung wiederum ausschließlich durch eine Änderung von ΔH^\ddagger zustande kommt, während ΔS^\ddagger innerhalb der beiden Reaktionsserien mit $(-118.5 \pm 5.6) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (**4**) und $(-163.9 \pm 2.8) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (**5**) konstant bleibt. Extrapolation der in Abbildung 2 gezeigten Geraden ergibt für die Reaktion

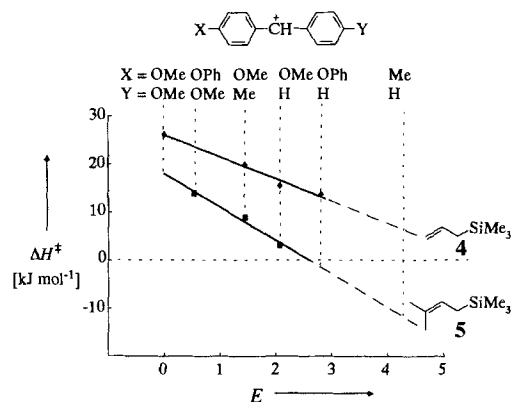
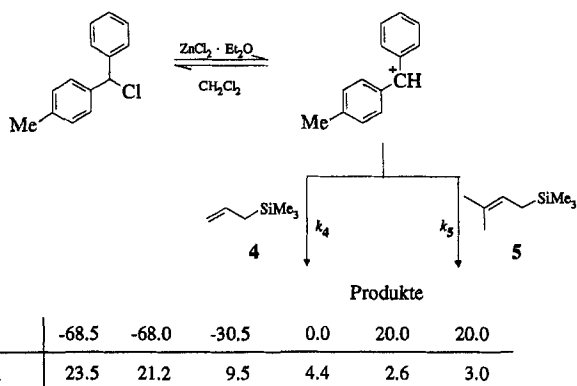


Abb. 2. Abhängigkeit der Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger der Reaktionen von **4** [5] und **5** [5] mit Benzhydryl-Kationen von deren Elektrophilie.

des Benzhydryl-Kations **1**, $X = \text{CH}_3$, $Y = \text{H}$, mit **4** eine positive Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger von $(6.2 \pm 2.9) \text{ kJ mol}^{-1}$, für die mit **5** dagegen einen negativen Wert von $\Delta H^\ddagger = (-12.0 \pm 1.7) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Bestimmt man die relative Reaktivität der beiden Allylsilane gegenüber **1**, $X = \text{CH}_3$, $Y = \text{H}$, durch Konkurrenzexperimente (Schema 2), zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Konkurrenzkonstante ($= k_5/k_4$) von der Temperatur. Durch Auftragung von $\lg(k_5/k_4)$ gegen $1/T$ ermittelt man $\Delta\Delta H^\ddagger = (11.7 \pm 0.6) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta\Delta S^\ddagger = (30.8 \pm 2.5) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Da nach Abbildung 2 für den ΔH^\ddagger -Wert der Reaktionen von **1**, $X = \text{CH}_3$, $Y = \text{H}$, mit **4** ein positiver Wert extrapoliert wird, kann in Anlehnung an zahlreiche analoge Reaktionsserien^[5,6]



Schema 2. Konkurrenzexperimente mit 4 und 5.

gefolgert werden, daß diese Reaktion noch in den isentropischen Bereich fällt [$\Delta S^{\ddagger} = (-118.5 \pm 5.6) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]. Die merkliche Abnahme der Entropiedifferenz von $\Delta S^{\ddagger}(4) - \Delta S^{\ddagger}(5) = (45.4 \pm 6.4) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für die MeO- und PhO-substituierten Kationen 1 auf $(30.8 \pm 2.5) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für 1, $X = \text{CH}_3$, $Y = \text{H}$, d. h. für das reaktivste Kation, muß deshalb dadurch bedingt sein, daß die Aktivierungsentropie der Reaktion von 5 mit 1, $X = \text{CH}_3$, $Y = \text{H}$, um $15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ weniger negativ ist als die der Reaktionen von 5 mit den methoxy- und phenoxy-substituierten Benzhydryl-Kationen. Wie bei den oben diskutierten Reaktionen mit 2 und 3 zeigt sich somit auch bei diesen Reaktionsserien, daß eine Erhöhung der Elektrophilie der Carbenium-Ionen so lange mit konstanter Aktivierungsentropie und einer Verkleinerung von ΔH^{\ddagger} einhergeht, wie eine enthalpische Barriere vorhanden ist. Wenn diese verschwunden ist, äußert sich eine Erhöhung der Elektrophilie überwiegend in einem Anstieg von ΔS^{\ddagger} (bzw. eine Vergrößerung des präexponentiellen Faktors in der Arrhenius-Gleichung).

Wie ist das unstetige Verhalten von ΔS^{\ddagger} zu erklären? Da ΔS^{\ddagger} ein Maß für die Lage des Übergangszustands ist^[11], folgern wir, daß dieser innerhalb der von uns untersuchten Reaktionsserien unverändert bleibt, solange eine enthalpische Barriere vorhanden ist. Erst wenn diese verschwunden ist, führt eine Erhöhung der Elektrophilie der Carbenium-Ionen zu einer Verschiebung des Übergangszustands (ÜZ, definiert als Maximum der Gibbs-Energie^[12]) in Richtung der Reaktanten. Unter Beibehaltung desselben Reaktionspfades läßt sich somit das Ansteigen von ΔS^{\ddagger} dadurch erklären, daß an einem früheren Ort auf der Reaktionskoordinate weniger Freiheitsgrade eingeschränkt sind. Wie Houk et al. am Beispiel der Addition von Carbenen an Alkene diskutiert haben^[11], fällt nun wegen des großen Entropiebeitrags das Maximum der Gibbs-Energie (ÜZ) in einen Bereich, in dem die Enthalpie des aktivierten Komplexes bereits unterhalb der der Reaktanten liegt.

Alternativ läßt sich das Ansteigen der Aktivierungsentropie dadurch erklären, daß nach dem Verschwinden der Enthalpiebarriere kein diskreter Reaktionspfad mehr beschränkt wird. Eine Anhebung der Energieniveaus der Reaktanten führt nun zu einer Verbreiterung des Reaktionskanals und damit zu mehr ohne Enthalpiezunahme beschreibbaren Reaktionspfaden.

Der an zwei Beispielen experimentell demonstrierte Übergang von isentropischen Bereichen in Bereiche mit variabler Entropie dürfte ein allgemeines Phänomen sein. Da die Aktivierungsentropien bimolekularer Reaktionen typischerweise zwischen -80 und $-180 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ liegen und somit bei 20°C einen Beitrag von 23 bis 53 kJ mol^{-1} zu ΔG^{\ddagger} leisten, sollten sich Substituenteneffekte generell überwiegend als entropische Effekte äußern, wenn die Geschwindigkeitskonstante k 2×10^3 bis

$4 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (aus $\Delta H^{\ddagger} = 0$ und $\Delta S^{\ddagger} = -180$ bzw. $-80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) übersteigt.

In Übereinstimmung damit berichteten Scaiano, Berson et al.^[13], daß die von Sauer et al.^[14] ermittelte, durch unterschiedliche ΔH^{\ddagger} -Werte zustandekommende Reaktivitätsabstufung der Dienophile gegenüber 9,10-Dimethylantracen und Cyclopentadien (isentropische Serien) auch gegenüber 3,4-Dimethylenfuran gilt, obwohl alle Reaktionen mit diesem Singulett-Diradikal den annähernd gleichen (schwach negativen) ΔH^{\ddagger} -Wert aufweisen und die Reaktivitätsunterschiede durch Unterschiede in den Aktivierungsentropien bedingt sind. Je nach Reaktionspartner äußern sich elektronische Substituenteneffekte somit entweder in ΔH^{\ddagger} oder in ΔS^{\ddagger} .

Eingegangen am 27. August.
veränderte Fassung am 12. Oktober 1994 [Z 7273]

Stichworte: Carbokationen · Lineare Freie-Enthalpie-Beziehung · Reaktionsmechanismen · Substituenteneffekte

- [1] Allgemeines: a) B. Giese, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 162–173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 125–136; b) *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 438–442.
- [2] Radikale: a) C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **1985**, 130, 1–22; b) P. I. Abell in *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 18 (Hrsg.: C. H. Bamford, C. F. H. Tipper), Elsevier, Amsterdam, **1976**, S. 111–165; c) *Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*, Bd. 13 (Hrsg.: H. Fischer), Neue Serie, Gruppe II, **1984**.
- [3] Carbene: a) R. A. Moss, W. Lawrynowicz, N. J. Turro, I. R. Gould, Y. Cha, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7028–7032; b) N. Soundararajan, M. S. Platz, J. E. Jackson, M. P. Doyle, S.-M. Oon, M. T. H. Liu, S. M. Anand, *ibid.* **1988**, 110, 7143–7152; c) J. E. Jackson, N. Soundararajan, M. S. Platz, M. P. Doyle, M. T. H. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1335–1338.
- [4] a) H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4446–4454; b) H. Mayr, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1415–1428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1371–1384.
- [5] a) G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4954–4961; b) H. Mayr, J. Bartl, G. Hagen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1689–1691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1613–1615.
- [6] H. Mayr, R. Schneider, U. Grabis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4460–4467.
- [7] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 938–957.
- [8] J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6918–6928.
- [9] Für die Reaktion des Bis(*p*-anisyl)methyl-Kations 1, $X = Y = \text{OCH}_3$, mit 3 wurde bei -20°C ein Reaktivitätsverhältnis $k_{\text{CH}_3\text{CN}}/k_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ von 3.2 bestimmt: M. Patz, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1994**.
- [10] J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7710–7716.
- [11] K. N. Houk, N. G. Rondan, J. Mareda, *Tetrahedron* **1985**, 41, 1555–1563.
- [12] a) D. G. Truhlar, W. L. Hase, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 2664–2682; b) J. F. Blake, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1919–1920, zit. Lit.
- [13] J. C. Scaiano, V. Wintgens, K. Haider, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8732–8733.
- [14] J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, *Z. Naturforsch. B* **1962**, 17, 203–204.