

Reaktionen von Carbokationen mit π -Nucleophilen: polarer Mechanismus statt Outersphere-Elektronentransfer**

Matthias Patz, Herbert Mayr*, Junichi Maruta und Shunichi Fukuzumi*

Professor Paul von Ragué Schleyer zum 65. Geburtstag gewidmet

In vielen Bereichen der Organischen Chemie ist die Bedeutung von Elektronentransferprozessen erkannt worden. Zahlreiche Reaktionen, die früher durch „Verschiebungen von Elektronenpaaren“ nach der wohlbekannten „Curved-arrow“-Methode beschrieben worden sind, versteht man nun als Prozesse, bei denen zunächst durch einen Elektronentransferschritt ein Radikalionen-Paar entsteht, das dann unter Bildung einer neuen Bindung reagiert^[1].

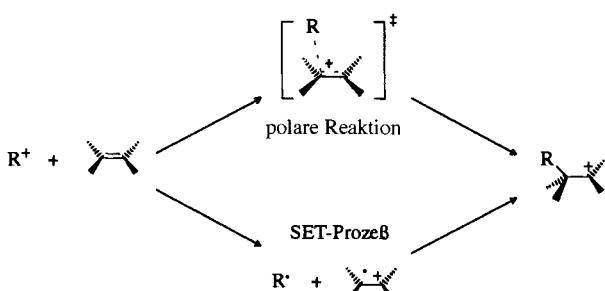
Infolgedessen müssen auch für die Reaktionen von kationischen Elektrophilen R^+ mit neutralen π -Nucleophilen zwei Mechanismen in Betracht gezogen werden. Beim polaren Mechanismus (Schema 1, oberer Weg) nähert sich das Carbokation

von Carbenium-Ionen mit Alkenen^[4] ausschließlich Markovnikov-Produkte gefunden worden sind, ist somit ein Argument gegen die Beteiligung von Elektronentransferprozessen. Wir wollen jetzt diese Vermutung mit Linearen Freien-Enthalpie-Beziehungen untermauern.

Wie wir (H. M. und M. P.) kürzlich zeigten, können die Geschwindigkeiten der Reaktionen kationischer Elektrophile mit neutralen Nucleophilen durch Gleichung (1) beschrieben werden, durch die die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung mit der nucleophilspezifischen Konstante s , dem Nucleophilieparameter N und dem Elektrophilieparameter E verknüpft wird^[2].

$$\lg k = s(E + N) \quad (1)$$

Abbildung 1 zeigt eine Korrelation zwischen den Einelektronen-Oxidationspotentialen einiger π -Nucleophile^[5] und deren



Schema 1. Polarer (oben) und Elektronentransfermechanismus (unten) der Reaktion von kationischen Elektrophilen R^+ mit neutralen π -Nucleophilen.

dem π -Elektronensystem des Nucleophils, und die Ladungsübertragung geht mit der Bildung der neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff- σ -Bindung einher. Beim alternativen Outer-Sphere-Elektronentransfermechanismus (Schema 1, unterer Weg) liefert der geschwindigkeitsbestimmende Einelektronen-Transfer (single electron transfer, SET) ein Radikal und ein Radikal-Kation, die unter Bildung des gleichen Kations wie im Fall des polaren Mechanismus kombinieren können. Beide Mechanismen müssen allerdings nicht notwendigerweise zu den gleichen Produkten führen. Wie aufgrund ihrer Reaktivitätsparameter zu erwarten^[2], reagieren Isobuten und das *N*-Methyl-acridinium-Ion **1** bei Zimmertemperatur nicht nach einem polaren Mechanismus [geschätzte Geschwindigkeitskonstante nach Gl. (1): $k = 2 \times 10^{-7} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]. Nach einem photochemisch induzierten Elektronentransfer wird ausschließlich das Anti-Markovnikov-Produkt **2** gebildet, während das für den polaren Mechanismus erwartete Produkt **3** nicht nachgewiesen werden konnte^[3]. Der Umstand, daß bei den vielen Reaktionen

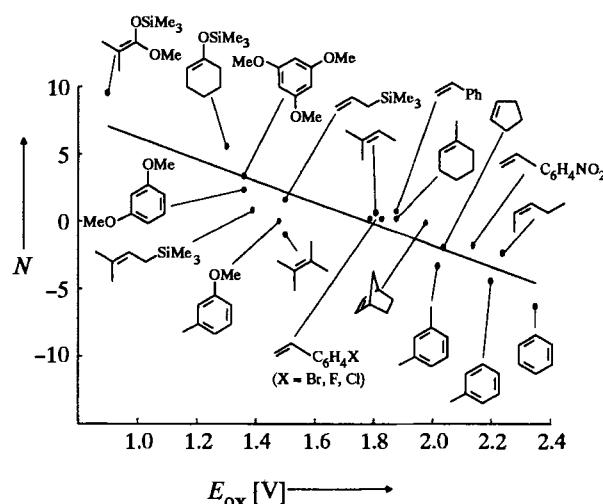
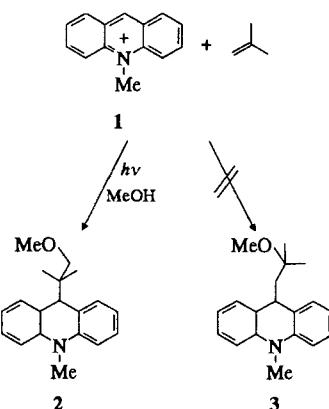


Abb. 1. Korrelation zwischen den Einelektronen-Oxidationspotentialen und den Nucleophilieparametern N von π -Nucleophilen.

Nucleophilieparametern N ^[2] (Tabelle 1): N nimmt mit abnehmendem Oxidationspotential E_{ox} zu [Gl. (2); Korrelationskoeffizient $r = 0.89$; Standardabweichung von N , $s_N = 1.6$; Zahl der Wertepaare, $n = 20$].

$$N = -8.0 E_{\text{ox}} + 14.2 \quad (2)$$

Abbildung 2 zeigt, daß auch die Reduktionspotentiale E_{red} ^[7] (vs. gesättigte Kalomelelektrode (SCE) in Acetonitril) von Kationen mit den zugehörigen Elektrophilieparametern E korrelieren [Gl. (3); Korrelationskoeffizient $r = 0.98$; Standardabweichung von E , $s_E = 1.7$; Zahl der Wertepaare, $n = 7$].

$$E = 12.1 E_{\text{red}} - 0.6 \quad (3)$$

* Prof. Dr. H. Mayr, Dr. M. Patz

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt
Telefax: Int. + 6151/165591

Prof. Dr. S. Fukuzumi, J. Maruta
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University
Suita Osaka 565 (Japan)
Telefax: Int. + 81/6876-4754

** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und dem Fonds der chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium (M. P.).

Tabelle 1. Einelektronen-Oxidationspotentiale E_{ox} und Nucleophilieparameter N von π -Nucleophilen.

Nucleophil	$E_{\text{ox}} [\text{a}]/[\text{V}]$	$N [\text{b}]$
<chem>*C(=O)[SiMe3]OMe</chem>	0.90 [c]	9.49
<chem>*C(=O)[SiMe3]c1ccccc1</chem>	1.30 [c]	5.58
1,3,5-(MeO) ₃ C ₆ H ₃	1.36	3.40
1,3-(MeO) ₂ C ₆ H ₄	1.36	2.40
<chem>*CC(=O)[SiMe3]</chem>	1.39 [c]	0.84
<chem>*Cc1ccc(OC)cc1</chem>	1.48	0.02
<chem>*CC[SiMe3]</chem>	1.50 [c]	1.62
<chem>*C(C)C</chem>	1.50	-0.96
<chem>*C=C(p-BrC6H4)</chem>	1.79	0.20
<chem>*C=C(p-FC6H4)</chem>	1.81	0.64
<chem>*C=C</chem>	1.81	0.71
<chem>*C=C(p-ClC6H4)</chem>	1.83	0.20
<chem>*Ph</chem>	1.88	0.78
<chem>*c1ccccc1</chem>	1.88	0.20
<chem>*C1CC1</chem>	1.98	-0.12
1,3-Me ₂ C ₆ H ₄	2.02	-3.31
<chem>*C1=CC=C1</chem>	2.04	-1.93
<chem>*C=C(m-NO2C6H4)</chem>	2.14	-1.82
<chem>*C=C</chem>	2.24	-2.39
MeC ₆ H ₅	2.20	-4.22
C ₆ H ₆	2.35	-6.29

[a] Vs. SCE (MeCN), bestimmt durch SHACV [5]. [b] Lit. [2]. [c] Lit. [6].

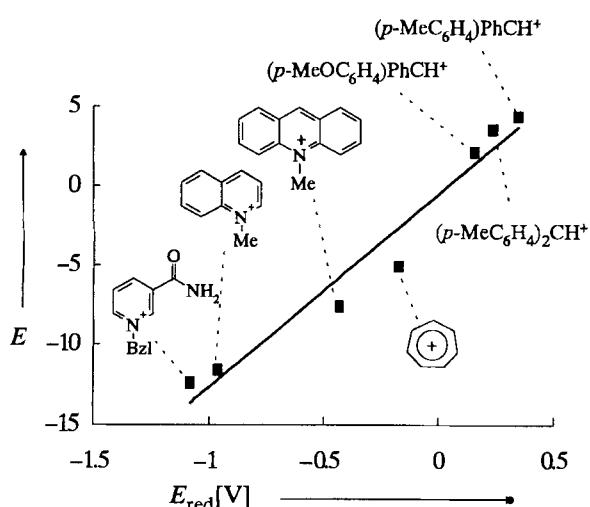


Abb. 2. Korrelation zwischen den Reduktionspotentialen [7] und den Elektrophilieparametern E von Elektrophilen.

Aus den Gleichungen (1) und (3) ergibt sich auch eine lineare Beziehung zwischen der aktivierungskontrollierten elektrophilen Reaktivität von Carbokationen und ihren Reduktionspotentialen E_{red} , wie am Beispiel der Reaktionen von Elektronenpaar-Acceptoren mit dem Silyketenacetal **4** in Abbildung 3 (linke Kurve, ■) gezeigt wird.

S. F. et al. haben die Kinetik von Elektronenübergängen von elektronenreichen π -Systemen auf Einelektronen-Oxidationsmittel untersucht^[16]. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von **4** mit Einelektronen-Oxidantien sind deutlich kleiner (Abb. 3, rechte Kurve, ▲) als die mit Elektronenpaar-Acceptoren gleichen Reduktionspotentiale (Abb. 3, linke Kurve, ■). Das Auftreten von zwei Korrelationen ist somit ein Argument dafür, daß die Reaktionen der Elektronenpaar-Acceptoren und die der Einelektronen-Oxidationsmittel nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen. Folglich können für die festgestellten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Elektronenpaar-Acceptoren nicht Outer-sphere-Elektronentransferprozesse verantwortlich sein. Die höhere

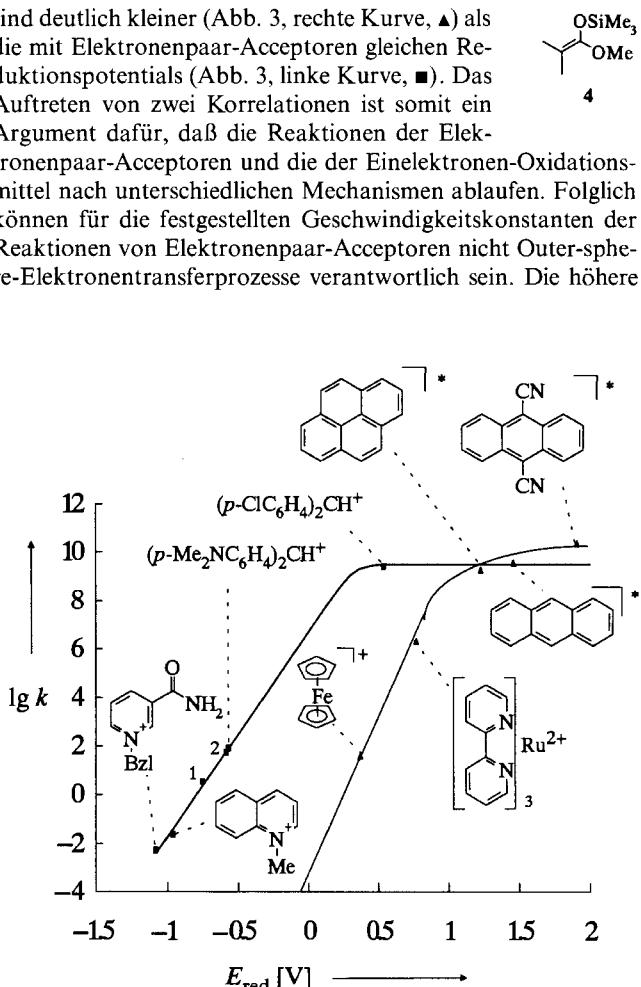


Abb. 3. Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Elektronenpaar-Acceptoren (■) und Einelektronen-Oxidantien (▲) mit dem Silyketenacetal **4** [2,6]. Die mit 1 und 2 gekennzeichneten Wertepaare entsprechen dem 3,6-Bis(dimethylamino)xanthylum- bzw. dem Acridinium-Ion. E_{red} wurde mit Gl. (3) berechnet, sofern nicht experimentell bestimmt.

Reaktivität (ca. 10 Zehnerpotenzen!) der Elektronenpaar-Acceptoren kann am einfachsten durch einen Mechanismus erklärt werden, bei dem der Elektronentransfer mit der Bildung einer σ -Bindung einhergeht und der sowohl als Inner-sphere-Elektronentransferprozeß als auch als polarer Mechanismus bezeichnet werden kann.

Eine ähnliche Schlußfolgerung kann für die Reaktionen mit anderen π -Nucleophilen abgeleitet werden. Die tatsächlichen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Elektrophilen mit Nucleophilen, k_{polar} , errechnen sich aus Gleichung (4), die sich aus den Gleichungen (1)–(3) ergibt.

$$\lg k_{\text{polar}} = s(13.6 + 12.1 E_{\text{red}} - 8.0 E_{\text{ox}}) \quad (4)$$

Mit den Beziehungen (5a) und (5b) sowie der Eyring-Gleichung erhält man die maximale Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransferprozeß, k_{ET} , aus Gleichung (6)^[8]. Unter der

$$\Delta G^0 = F(E_{ox} - E_{red}) \quad (5a)$$

$$\Delta G^{\ddagger} \geq \Delta G^0 \quad (5b)$$

$$\lg k_{ET} \leq \lg(k_B T/h) - F(E_{ox} - E_{red})/(2.303 RT) = \\ 12.8 - 17.2 E_{ox} + 17.2 E_{red} \quad (\text{bei } 20^\circ\text{C}) \quad (6)$$

Voraussetzung, daß keine der beiden Reaktionen diffusionkontrolliert ist, läßt sich aus den Gleichungen (4) und (6) das Verhältnis zwischen der tatsächlichen Geschwindigkeitskonstante der Elektrophil-Nucleophil-Kombination und der maximalen Geschwindigkeitskonstante für den Outer-Sphere-Elektronentransferprozeß, k_{polar}/k_{ET} , bestimmen. Mit $s = 1.1$, einem typischen Wert für die in Abbildung 1 gezeigten Nucleophile, wird die Differenz $\lg k_{polar} - \lg k_{ET}$ durch Gleichung (7) ausgedrückt.

$$\lg k_{polar} - \lg k_{ET} \geq 2.2 + 8.4 E_{ox} - 3.9 E_{red} \quad (7)$$

Für die Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen, die in diese Untersuchung einbezogen worden sind ($E_{ox} \geq 0.9$ V, $E_{red} \leq 0.4$ V), ist die Differenz $\lg k_{polar} - \lg k_{ET}$ demnach größer als 8.2. Somit sind die tatsächlichen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen kationischer Kohlenstoff-Elektrophile mit ungeladenen π -Nucleophilen um mehr als den Faktor 10^8 größer als die Maximalwerte bei Elektronentransferprozessen^[9].

Abgesehen von den Fällen, bei denen die polaren Mechanismen durch sterische Effekte verlangsamt werden, gibt es vor allem zwei Situationen, in denen Outer-Sphere-Elektronentransferprozesse mit polaren Reaktionen konkurrieren können. 1. Ist beispielsweise ein Ethylen durch starke Elektronendonoren in 1- und 2-Position oder ein Aren durch starke Elektronendonoren in *o*- oder *p*-Position substituiert, kann nur jeweils ein Substituent das bei der polaren Reaktion entstehende Carbeniumion stabilisieren und die polare Reaktion fördern, während beide Substituenten das Oxidationspotential herabsetzen und damit die Geschwindigkeit des Elektronentransferprozesses erhöhen. 2. Da die Diffusionsgrenzen für Elektronentransferprozesse höher sind als die für polare Reaktionen (Abb. 3), sollten auch Nucleophil-Elektrophil-Paare, bei denen $E_{ox} - E_{red}$ kleiner als -0.2 V ist, über einen SET-Prozeß reagieren können.

Eingegangen am 3. Februar 1995 [Z 7688]

Stichworte: Carbokationen · Elektronentransferreaktionen · Elektrophile Additionen · Lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen · Reaktionsmechanismen

- [4] H. Mayr, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1415–1428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1371–1384.

[5] Die Oxidationspotentiale wurden durch Second Harmonic AC Voltammetry (SHACV) in entgastem MeCN mit $0.10\text{ M }n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ als Grundeletrolyt bei 298 K bestimmt. Die erhaltenen SHACV-Kurven sind symmetrisch bezüglich der Potential-Achse. Aus den Schnittpunkten der Kurven mit dieser Achse werden die E_{ox} -Werte erhalten: E. Ahlberg, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. B* **1980**, *34*, 91–96. Einzelheiten dieser Messungen werden wir an anderer Stelle veröffentlichen.

[6] S. Fukuzumi, M. Fujita, J. Otera, Y. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10271–10278.

[7] E_{red} : a) H. Volz, W. Lotsch, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *27*, 2275–2278; b) S. Fukuzumi, S. Koumotsu, K. Hironaka, T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 305–316; c) B. A. Sim, P. H. Milne, D. Griller, D. D. M. Wayner, *ibid.* **1990**, *112*, 6635–6638.

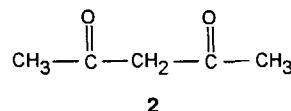
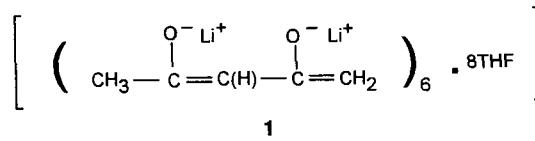
[8] Wegen der geringen Reorganisationsenergien sind hier die erwarteten k_{ET} -Werte nur wenig kleiner als die in unsere Berechnung eingesetzten Maximalwerte.

[9] Ähnlich wurde bei der Reaktion anionischer Nucleophile mit Alkyhalogeniden zwischen Elektronentransferprozessen und klassischen $S_{N}2$ -Mechanismen durch Vergleich der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten mit den für Elektronentransferprozesse erwarteten Werten unterschieden: a) T. Lund, H. Lund, *Acta Chem. Scand. B* **1986**, *40*, 470–485; b) *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 95–98; c) *Acta Chem. Scand. B* **1988**, *42*, 269–279.

Kristallstruktur von Dilithioacetylacetone: ein $(\text{LiO})_{12}$ -Käfigmolekül mit schwacher Li-C-Bindung und selektiver THF-Solvatation**

William Clegg, Lynne Horsburgh, Robert E. Mulvey* und Michael J. Ross

Dienolat-Anionen, die durch zweifache Metallierung eines β -Diketons mit Alkalimetallen hergestellt werden, sind wichtige Synthesebausteine in der Organischen Chemie^[1]. Tatsächlich handelt es sich hierbei aber um Dimetalloc-Zwischenstufen, deren Identität normalerweise wegen ihrer Verwendung *in situ* verborgen bleibt. Wir berichten hier über die Isolierung und kristallographische Charakterisierung des representativen Dilithiumdienolats **1**. Obwohl es aus dem einfachsten 1,3-Diketon, Acetylacetone (acac) **2**, hergestellt wurde, ist seine Struktur überraschend kompliziert: Zwölf Li^{+} -Ionen sind in einem ungewöhnlichen Käfig angeordnet, der sich völlig von denen der regulären di-, tetra- oder hexameren Aggregate unterscheidet, die gewöhnlich von Lithiumenolaten gebildet werden^[2].



- [*] Dr. R. E. Mulvey, M. J. Ross
Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde
GB-Glasgow, G11XL (Großbritannien)
Telefax: Int. +141/552-0876
Prof. W. Clegg, L. Horsburgh
Department of Chemistry, University of Newcastle (Großbritannien)
- [**] Diese Arbeit wurde vom britischen Engineering and Physical Science Research Council unterstützt.

- [1] a) E. C. Ashby, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 414–421; b) A. Pross, *ibid.* **1985**, *18*, 212–219; c) J.-M. Savéant, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 1–130; d) M. Chanon, M. L. Tobe, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 27–49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 1–23; e) F. G. Bordwell, J. A. Harrelson Jr., *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4893–4898; f) L. E. Eberson, *Electron transfer reactions in organic chemistry; Reactivity and structure*, Vol. 25, Springer, Heidelberg, 1987; g) J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1331–1372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1227–1258; h) S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7240–7252; h) E. M. Arnett, L. G. Whitesell Jr., K. Amarnath, J. P. Cheng, E. Marcho, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1988**, *13/14*, 21–31.
[2] a) H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938–957; b) H. Mayr, R. Pock, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2473–2496; c) R. Pock, H. Mayr, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2497–2509; H. Mayr, R. Schneider, B. Irrgang, C. Schade, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4454–4459.
[3] M. Fujita, S. Fukuzumi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1915–1921.