

Temperaturabhängigkeit der linearen Freie-Energie-Beziehung bei Carben-Cycloadditionen

Bernd Giese* und Woo-Bung Lee

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

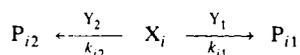
Eingegangen am 16. Februar 1981

Die Cycloadditionen der Carbene **1** mit den Alkenen **2–5** bei 293 K werden durch die Gleichung (a) beschrieben. Selektivitätsmessungen bei 333 und 393 K (Tab. 1) zeigen, daß diese lineare Freie-Energie-Beziehung temperaturabhängig ist. Dabei übt die Temperaturänderung keinen Einfluß auf die mesomeren, wohl aber auf die induktiven Wechselwirkungen aus. Aus den Gleichungen (a), (b) und (c) geht hervor, daß die Selektivität von Carbenen mit schwach elektronenziehenden Substituenten mit steigender Temperatur zunimmt.

Temperature Dependence of Linear Free Energy Relationship of Carbene Cycloadditions

Cycloadditions of carbenes **1** with alkenes **2–5** at 293 K are described by equation (a). Measurements of selectivities at 333 and 393 K (Table 1) show that this linear free energy relationship depends upon temperature. A variation of the reaction temperature has no influence on mesomeric interactions, but influences the inductive effects. From equations (a), (b) and (c) it can be concluded that the selectivity of carbenes with substituents of weak electron withdrawing ability increases with increasing temperature.

Einblick in den Mechanismus von Reaktionen der Moleküle X_i und Y_i kann der Vergleich der Substituenteneffekte mit der Reaktionsserie $X_i + Y_2$ eröffnen.



Eine lineare Korrelation zwischen $\log k_{i1}$ und $\log k_{i2}$ wird lineare Freie-Energie-Beziehung¹⁾ genannt. Ihr Auftreten zeigt, daß die Substituenten gleichartige Effekte auf die beiden Reaktionsserien ausüben. Die Steigung der Geraden beschreibt die unterschiedliche Bedeutung der Substituenten für die beiden Reaktionen. Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktionen können jedoch zu völlig falschen Ergebnissen führen, wenn die Temperaturabhängigkeit dieser linearen Freie-Energie-Beziehung vernachlässigt wird. Ein gut untersuchtes Beispiel für diesen Temperatureffekt ist die radikalische Halogenabstraktion²⁾, bei der die niedrige isoselektive Temperatureffekt die Korrelation mit sterischen Parametern drastisch beeinflusst³⁾.

Mit den Cycloadditionen von Dihalogencarbenen **1** an unterschiedlich methylierte Alkene **2–5** ist eine weitere Reaktion mit niedriger isoselektiver Temperatur gefunden worden⁴⁾. Die lineare Freie-Energie-Beziehung, die diese Cycloadditionen beschreibt, ist die auf Untersuchungen von Skell⁵⁾ aufbauende, von Moss⁶⁾ abgeleitete Gleichung (a).

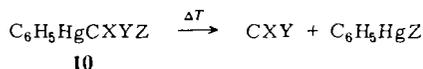
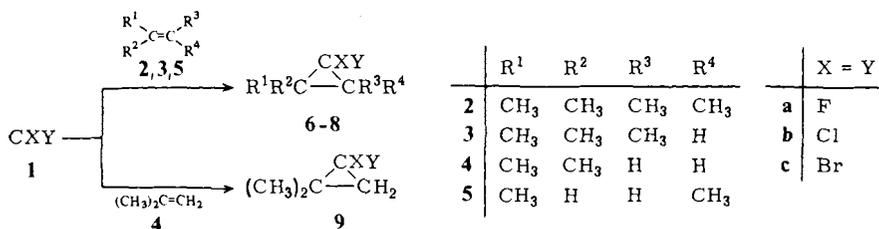
$$293 \text{ K: } m_{\text{CXY}} = -1.10 \sum_{\text{XY}} \sigma_{\text{R}}^+ + 0.53 \sum_{\text{XY}} \sigma_{\text{I}} - 0.31 \quad (\text{a})$$

Dabei ist m_{CXY} die Steigung der Geraden, die bei Vergleich der rel. Reaktivitäten der Carbene CXY mit der von CCl_2 in ihren Cycloadditionen an Alkene erhalten wird.

Diese Arbeit soll zeigen, welchen Einfluß die Reaktionstemperatur auf diese Skell-Moss-Beziehung ausübt.

Konkurrenzkinetische Messungen

Die Temperaturabhängigkeit der Carben- und Alken-Substituenteneffekte wurde durch konkurrenzkinetische Messungen bestimmt. Dabei setzte man Alkenpaare mit jeweils 2-Methylpropen als einem der Alkene ein. Das mit den Carbenen CXY schneller reagierende Alken lag in mindestens 10fachem Überschuß vor, so daß sich die konkurrenzkinetischen Experimente nach pseudoerster Ordnung auswerten ließen.



Wie kürzlich ausführlich beschrieben⁷⁾, wurden die konkurrenzkinetischen Experimente unter N_2 in abgeschmolzenen Ampullen vorgenommen, wobei wir als Carbenquellen die von Seyferth⁸⁾ eingeführten Phenyl(trihalo-genmethyl)quecksilber-Verbindungen **10** verwendeten. Die bei 293, 333 und 393 K gemessenen Konkurrenzkonstanten (rel. Geschwindigkeitskonstanten) sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Konkurrenzkonstanten (rel. Reaktivitäten) der Cycloadditionen der Carbene **1a-c** mit den Alkenen **2-5** (Meßfehler $\pm 10\%$)

Alken	293 K			333 K			393 K		
	CF ₂	CCl ₂	CBr ₂	CF ₂	CCl ₂	CBr ₂	CF ₂	CCl ₂	CBr ₂
2 (CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	25	7.7	4.0	12.5	9.1	7.1	5.6	9.1	12.5
3 (CH ₃) ₂ C=CHCH ₃ ^{a)}	5.0	3.1	2.0	3.9	3.1	2.6	2.4	3.2	4.0
4 (CH ₃) ₂ C=CH ₂	≡1.0	≡1.0	≡1.0	≡1.0	≡1.0	≡1.0	≡1.0	≡1.0	≡1.0
5 CH ₃ CH=CHCH ₃	0.08	0.17	0.34	0.12	0.17	0.26	0.25	0.20	0.15

^{a)} Die Messungen am 2-Methyl-2-buten (**3**)/2-Methylpropen (**4**)-Konkurrenzpaar wurden Lit.⁷⁾ entnommen.

Beim Auftragen der rel. Reaktivitäten der Carbene CF₂ und CBr₂ gegen die von CCl₂ wurden Geraden erhalten, deren Steigungen die m_{CXY} -Werte sind (Abb. 1).

Die bei 293, 333 und 393 K so bestimmten Geradensteigungen m_{CXY} sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Geradensteigungen m_{CXY} der Korrelation zwischen den rel. Reaktivitäten der Carbene CF_2 bzw. CBr_2 und denen von CCl_2 für die Cycloadditionen mit den Alkenen 2–5

T [K]	m_{CF_2}	m_{CCl_2}	m_{CBr_2}
293	1.40	$\equiv 1.00$	0.62
333	1.19	$\equiv 1.00$	0.91
393	0.83	$\equiv 1.00$	1.17

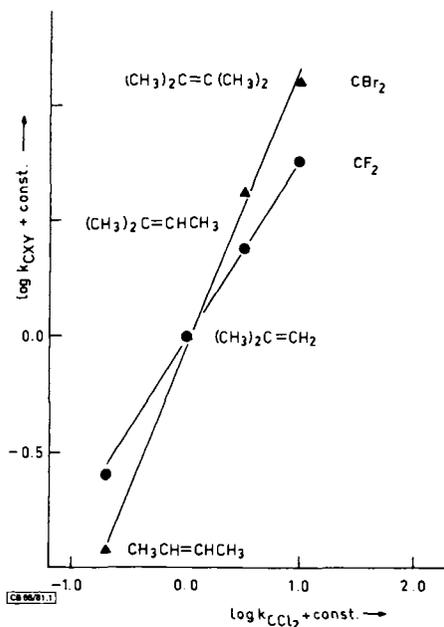


Abb. 1. Korrelation zwischen den rel. Reaktivitäten ($\log k_{\text{CXY}}$) von CF_2 bzw. CBr_2 und denen von CCl_2 in Cycloadditionen mit den Alkenen 2–5 bei 393 K. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten für die Cycloadditionen mit 2-Methylpropen wurden für jedes Carben zu 1.00 festgelegt

Diskussion

Die Daten der Tab. 1 zeigen, daß bei 293 K eine Substituentenvariation am Alken die Reaktivität der Carbene CXY in der Reihenfolge $\text{CBr}_2 < \text{CCl}_2 < \text{CF}_2$ in zunehmendem Maße beeinflusst. So erhöht der Wechsel vom *trans*-2-Buten (5) über 2-Methylpropen (4) und 2-Methyl-2-buten (3) zum 2,3-Dimethyl-2-buten (2) die Reaktionsgeschwindigkeit von CBr_2 nur um den Faktor 12, von CCl_2 um 45, dagegen von CF_2 um den Faktor 310.

Bei 393 K ist die Reihenfolge völlig umgekehrt. Hier wirkt sich der Übergang von *trans*-2-Buten (5) zum 2,3-Dimethyl-2-buten (2) auf die Reaktionsgeschwindigkeit von CBr_2 mit dem Faktor 83 deutlich stärker aus als auf die des CCl_2 (45) und CF_2 (22). Dieser Temperatureinfluß auf die Substituenteneffekte spiegelt sich auch in den Geraden-

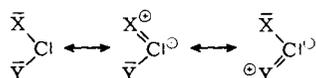
steigungen m_{CXY} wider. Bei 293 K stimmen unsere Messungen mit $m_{\text{CF}_2} = 1.40$ und $m_{\text{CBr}_2} = 0.62$ mit den von Moss⁶⁾ ermittelten Werten überein (Tab. 2). Bei 393 K ist dagegen die Steigung von CF_2 ($m_{\text{CF}_2} = 0.83$) kleiner, von CBr_2 ($m_{\text{CBr}_2} = 1.17$) größer als Eins. Ursache für diese Selektivitätsumkehr ist das Überschreiten der isoselektiven Temperatur, die bei etwa 360 K liegt⁴⁾.

Unter der Annahme, daß die Carbenreaktionen nicht nur bei 293 K⁶⁾ sondern auch bei 333 und 393 K von σ_{R}^+ - und σ_{I} -Parametern der Carbensubstituenten X und Y abhängen, lassen sich aus den m_{CXY} -Werten der Tab. 2 die für 333 bzw. 393 K gültigen Gleichungen (b) bzw. (c) berechnen.

$$333 \text{ K: } m_{\text{CXY}} = -1.1 \sum_{\text{XY}} \sigma_{\text{R}}^+ - 2.6 \sum_{\text{XY}} \sigma_{\text{I}} + 2.8 \quad (\text{b})$$

$$393 \text{ K: } m_{\text{CXY}} = -1.0 \sum_{\text{XY}} \sigma_{\text{R}}^+ - 7.4 \sum_{\text{XY}} \sigma_{\text{I}} + 7.1 \quad (\text{c})$$

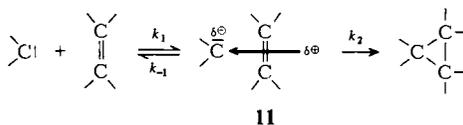
Der Vergleich der linearen Freie-Energie-Beziehungen (a) – (c) zeigt, daß mit zunehmender Temperatur der Einfluß der induktiven Substituenteneffekte (σ_{I}) steigt, während die mesomeren Effekte (σ_{R}^+) zwischen 293 und 393 K nahezu konstant bleiben. Mesomer elektronenspendende Carbensubstituenten X und Y erhöhen demnach die Selektivität bei den unterschiedlichen Temperaturen in etwa dem gleichen Maße. Diese Selektivitätserhöhung beruht auf dem stabilisierenden Effekt, den mesomer elektronenspendende Substituenten X und Y am Carben ausüben⁶⁾.



Im Gegensatz zu diesem Grundzustandseffekt beschreibt der Einfluß der induktiven Substituentenparameter im wesentlichen die Änderung der Ladungstrennung auf dem Weg zum Cycloaddukt. Nach Gl. (a) – (c) wirken sich mit steigender Temperatur induktiv elektronenziehende Substituenten zunehmend selektivitätsmindernd aus. So nimmt die Konkurrenzkonstante von CF_2 im 2,3-Dimethyl-2-buten (2)/*trans*-2-Buten (5)-Konkurrenzsystem von 310 bei 293 K auf 22 bei 393 K ab (Tab. 1).

Gegenläufig hierzu wirkt sich der Temperaturgang des von den Carbensubstituenten unabhängigen Summanden in den Gl. (a) – (c) aus. Er vergrößert sich von -0.31 bei 293 K auf 7.1 bei 393 K. Dies hat zur Folge, daß Carbene mit induktiv nur schwach elektronenziehenden Substituenten X und Y mit steigender Temperatur selektiver werden. Für CBr_2 steigt deshalb die Konkurrenzkonstante im 2,3-Dimethyl-2-buten(2)/*trans*-2-Buten(5)-Alkenpaar von 12 bei 293 K auf 83 bei 393 K an.

Diese verblüffende Selektivitätszunahme von CBr_2 mit steigender Temperatur hat eine Entsprechung in der Reaktivitätsabnahme mit steigender Temperatur, die Turro⁹⁾ für einige Cycloadditionen des Carbens $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}$ beobachtet hat. Zur Deutung dieser Reaktivitätsabnahme schlug Turro einen Mechanismus vor, nach dem die Bildung der Cyclopropane über einen Charge-Transfer-Carben-Alkenkomplex **11** abläuft, wie er auch bei Diels-Alder-Reaktionen diskutiert wird¹⁰⁾.



Die beobachtete Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{\text{exp}}^{\ddagger}$ setzt sich dann zusammen aus der Reaktionsenthalpie ΔH° für die Bildung des Komplexes **11** sowie der Aktivierungsenthalpie ΔH_2^{\ddagger} für die Reaktion des Komplexes **11** zum Cycloaddukt.

$$\Delta H_{\text{exp}}^{\ddagger} = \Delta H^{\circ} + \Delta H_2^{\ddagger} \quad (\text{d})$$

Abnehmende Reaktivität mit steigender Temperatur wird durch einen negativen Wert von $\Delta H_{\text{exp}}^{\ddagger}$ charakterisiert. Dies ist möglich, wenn die Reaktionsenthalpie ΔH° negativ und vom Betrag her größer als die Aktivierungsenthalpie ΔH_2^{\ddagger} ist. Bei negativer Reaktionsenthalpie ΔH° besitzt der Komplex **11** eine kleinere (günstigere) Enthalpie als die Ausgangssubstanzen, was beim Einsatz energiereicher Singulett-Carbene plausibel ist.

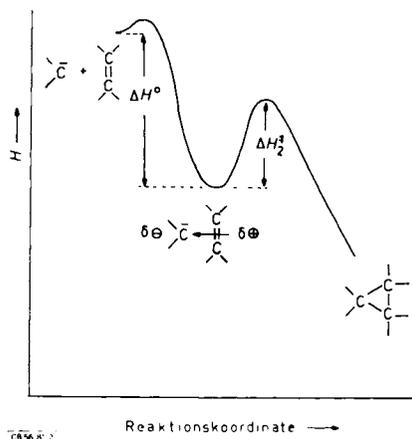


Abb. 2. Mögliches Reaktionsprofil-Diagramm für die Cycloaddition einiger Singulett-Carbene

Die Ladungstrennung im Komplex **11** erklärt die zunehmende Reaktivität von Alkenen mit steigender Anzahl von Methylsubstituenten (Tab. 1)¹¹⁾. Je größer die Ladungstrennung ist, desto stärker sollte sich der Substituenteneffekt auf die Reaktionsenthalpie ΔH° und damit auch auf die beobachtete Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{\text{exp}}^{\ddagger}$ auswirken. Dies ist der Fall mit Carbenen, deren Substituenten die negative Ladung im Komplex **11** gut stabilisieren können. Bei kleinen induktiven Effekten der Carbensubstituenten macht sich der stabilisierende Effekt der Methylgruppen schwächer bemerkbar, die abstoßenden sterischen Effekte können immer bedeutsamer werden. Dies führt dazu, daß die Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{\text{exp}}^{\ddagger}$ der Cycloaddition von CBr_2 mit 2,3-Dimethyl-2-buten (**2**) größer ist als mit den weniger substituierten Alkenen. In diesen Konkurrenzsystemen steigt deswegen die Selektivität mit zunehmender Temperatur.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. W. B. Lee ist dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Promotionsstipendium zu besonderem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Phenyl(trihalogenmethyl)quecksilber-Verbindungen¹²⁾ **10** und die Dihalogenacyclopropane¹³⁾ **6–9** wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Analog der für das 2-Methyl-2-buten(3)/2-Methylpropen(4)-Paar beschriebenen Methode⁷⁾ ließen sich die konkurrenzkinetischen Messungen mit den Alkengemischen 2,3-Dimethyl-2-buten(2)/2-Methylpropen(4) und *trans*-2-Buten(5)/2-Methylpropen (4) durchführen.

2,3-Dimethyl-2-buten (2)/2-Methylpropen (4)-Konkurrenzpaar: 11.5 g (206 mmol) 2-Methylpropen wurden mit Lösungsmittel (Tab. 3)¹⁴⁾ auf 100 ml Lösung verdünnt. Zu 5.00 ml (10.3 mmol) dieser Lösung gab man 433 mg (5.15 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten. Die so erhaltene 1:2-Mischung der Alkene 2/4 besaß bei 293 K ein Volumen von 5.6 ml. Von dieser Lösung wurden 2.0 ml mit 20 mg der Phenyl(trihalogenmethyl)quecksilber-Verbindung **10** und gegebenenfalls 40 mg Natriumiodid (Tab. 3) unter Stickstoff bei etwa 100 K in einer Ampulle eingeschmolzen und bei 293, 333 und 393 K thermostatisiert. Nach Beendigung der Reaktion im Thermostaten (Temperaturkonstanz $\pm 0.5^\circ\text{C}$) erfolgte die quantitative Produktanalyse durch Gaschromatographie (Perkin-Elmer Sigma 3).

1:4 bzw. 1:6-Alkengemische wurden durch Einwaage von 433 mg (5.15 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten zu 10.0 ml (20.6 mmol) bzw. 15.0 ml (30.9 mmol) der 2-Methylpropen-Lösung hergestellt. Analog zu den Reaktionen der 1:2-Alkenmischung erfolgten die konkurrenzkinetischen Messungen ebenfalls mit 2.0 ml dieser Lösungen, 20 mg der Phenyl(trihalogenmethyl)quecksilber-Verbindung **10** und gegebenenfalls 40 mg Natriumiodid (Tab. 3). Die Konkurrenzkonstanten (Tab. 1) wurden, wie am Beispiel des 2-Methyl-2-buten (3)/2-Methylpropen(4)-Paares ausführlich beschrieben⁷⁾, graphisch bestimmt.

Tab. 3. Lösungsmittel und Natriumiodid-Zusatz bei den konkurrenzkinetischen Messungen

Carbenquelle	(Carben)	Lösungsmittel ¹⁴⁾	Zusatz von 40 mg NaI
10a	(CF ₂)	Toluol	im gesamten Temperaturbereich
10b	(CCl ₂)	Petrolether (Sdp. 60–70°C)	bei 293 K
10c	(CBr ₂)	1,2-Dimethoxyethan	bei 293 K

trans-2-Buten (5)/2-Methylpropen (4)-Konkurrenzpaar: 2.32 g (41.4 mmol) 2-Methylpropen wurden mit Lösungsmittel (Tab. 3)¹⁴⁾ auf 100 ml verdünnt. Zu 5.00 ml (2.07 mmol) dieser Lösung gab man 580 mg (10.3 mmol) *trans*-2-Buten. Die so erhaltene 5:1-Mischung der Alkene 5/4 besaß bei 293 K ein Volumen von 5.3 ml. Von dieser Lösung wurden 2.0 ml mit 20 mg der Phenyl(trihalogenmethyl)quecksilber-Verbindung **10** und gegebenenfalls 40 mg Natriumiodid (Tab. 3) unter Stickstoff bei etwa 100 K in einer Ampulle eingeschmolzen und bei 293, 333 oder 393 K thermostatisiert. Nach Beendigung der Reaktion erfolgte ohne weitere Aufarbeitung die quantitative Produktanalyse durch Gaschromatographie (Perkin-Elmer Sigma 3).

10:1- bzw. 15:1-Alkengemische wurden durch Einwaage von 1.16 g (20.7 mmol) bzw. 1.74 g (31.0 mmol) *trans*-2-Buten zu 5.0 ml (2.07 mmol) der 2-Methylpropen-Lösung hergestellt. Analog zu den Reaktionen der 5:1-Alkenmischung erfolgten die konkurrenzkinetischen Messungen ebenfalls mit 2.0 ml dieser Lösungen, 20 mg der Phenyl(trihalogenmethyl)quecksilber-Verbindung **10**

und gegebenenfalls 40 mg Natriumiodid (Tab. 3). Die Konkurrenzkonstanten (Tab. 1) wurden, wie am Beispiel des 2-Methyl-2-buten(3)/2-Methylpropen(4)-Paares ausführlich beschrieben⁷⁾, graphisch bestimmt.

-
- ¹⁾ J. E. Leffler und E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Wiley, New York 1963.
 - ²⁾ B. Giese, *Angew. Chem.* **88**, 159 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 173 (1976); B. Giese und K. Keller, *Chem. Ber.* **112**, 1743 (1979); B. Giese und J. Stellmach, *ebenda* **113**, 3294 (1980).
 - ³⁾ B. Giese, *Angew. Chem.* **88**, 723 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 688 (1976).
 - ⁴⁾ ^{4a)} B. Giese und J. Meister, *Angew. Chem.* **90**, 636 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 595 (1978). – ^{4b)} B. Giese und W. B. Lee, *Angew. Chem.* **92**, 864 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 835 (1980).
 - ⁵⁾ P. S. Skell und M. S. Cholod, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7131 (1969).
 - ⁶⁾ R. A. Moss und C. B. Mallon, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 344 (1975); R. A. Moss, C. B. Mallon und C. T. Ho, *ebenda* **99**, 4105 (1977).
 - ⁷⁾ B. Giese, W. B. Lee und J. Meister, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 725.
 - ⁸⁾ D. Seyferth, *Acc. Chem. Res.* **5**, 65 (1972).
 - ⁹⁾ N. J. Turro, private Mitteilung s. a.: J. J. Zutancic, P. B. Grasse und G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2423 (1981).
 - ¹⁰⁾ L. J. Andrews und R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6284 (1955); V. D. Kiselev und J. G. Miller, *ebenda* **97**, 4036 (1975).
 - ¹¹⁾ Die Anwendung der Störungstheorie führt zu den gleichen Aussagen über die Substituenteneffekte: N. G. Rondan, K. N. Houk und R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1770 (1980).
 - ¹²⁾ D. Seyferth, in *Carbenes* (M. Jones und R. A. Moss), Bd. 2, S. 101, Wiley, New York 1975.
 - ¹³⁾ R. A. Moss, in *Carbenes* (M. Jones und R. A. Moss), Bd. 1, S. 153, Wiley, New York 1973.
 - ¹⁴⁾ Die Lösungsmittel wurden so gewählt, daß die gaschromatographische Analyse für die Reaktionen jeweils eines Carbens **1a** – c mit den unterschiedlichen Alkenen **2** – **5** in demselben Solvens durchgeführt werden konnte. Ein Lösungsmittelleffekt auf die Selektivität der Carbene war innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 10\%$ nicht feststellbar.

[56/81]