

## SUMMARY

Acids, such as *p*-toluenesulfonic acid, mediate the direct formation of optically active (–)- $\Delta^6,1-3,4$ -*trans*-tetrahydrocannabinol from (+)-*cis*- or (+)-*trans-p*-menthadiene-(2,8)-ol-(1) and olivetol.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. PETRZILKA, W. HAEFLIGER, C. SIKEMEIER, G. OHLOFF & A. ESCHENMOSER, *Helv.* 50, 719 (1967).
- [2] G. O. SCHENCK, K. GOLLNICK, G. BUCHWALD, S. SCHROETER & G. OHLOFF, *Liebigs Ann. Chem.* 674, 93 (1964).
- [3] R. L. HIVELY, W. A. MOSHER & F. W. HOFFMANN, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 1832 (1966).
- [4] K. ALDER & M. SCHUMACHER, *Chem. Ber.* 89, 2485 (1956).
- [5] R. MECHOULAM & Y. GAONI, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3273 (1965); E. C. TAYLOR, K. LENARD & Y. SHVO, *ibid.* 88, 367 (1966); K. E. FAHRENHOLTZ, M. LURIE & R. W. KIERSTEAD, *ibid.* 88, 2079 (1966).
- [6] U. CLAUSSEN, H.-W. FEHLHABER & F. KORTE, *Tetrahedron* 22, 3535 (1966).

## 144. Über die relative Reaktivität von Nucleophilen

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

von R. Scheffold

(27. V. 67)

In einer Arbeit über die Komplexchemie des Methylquecksilber-Kations vergleichen SCHWARZENBACH & SCHELLENBERG [1] das Proton mit dem Methylquecksilber-Kation. Sie stellten zusammenfassend fest, das bezüglich der Stöchiometrie und der Ligandauswahl das Proton als die einfachste *harte* Säure<sup>2)</sup>, das Methylquecksilber-Kation dagegen als die einfachste *weiche* Säure<sup>2)</sup> bezeichnet werden kann. Während die Frage nach der Stabilität von Proton-Ligand-Komplexen<sup>3)</sup> sowohl theoretisch als auch experimentell weitgehend bearbeitet ist, beschränkt sich die Kenntnis der Stabilität von Methylquecksilber-Ligand-Komplexen auf eine verhältnismässig geringe Anzahl Verbindungen<sup>4)</sup>.

Über die Anordnung der Bindungselektronen in Methylquecksilber-Komplexen geben deren Protonenresonanzspektren Auskunft. Wie HATTON, SCHNEIDER & SIEBRAND [7] gezeigt haben, hängt die Kern-Spin-Spin-Kopplung zwischen den Protonen der Methylgruppe und den <sup>199</sup>Hg-Kernen (Häufigkeit 16,86%) in einer Reihe von Methylquecksilber-Komplexen CH<sub>3</sub>HgL stark von der Elektronegativität der Liganden L

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mitteilung, die in dieser Zeitschrift erscheinen soll, ist in Vorbereitung.

<sup>2)</sup> Die Begriffe *hart* und *weich* sind im Sinne von PEARSON [2] verwendet und decken sich innerhalb dieser Diskussion mit den Begriffen *A-Metall* bzw. *B-Metall*, die von SCHWARZENBACH [3] sowie AHRLAND, CHATT & DAVIES [4] definiert wurden.

<sup>3)</sup> In wässriger Lösung normalerweise als BRÖNSTED-Azidität von Säuren bezeichnet.

<sup>4)</sup> Neben zwei Publikationen von SIMPSON [5, 6] bietet in dieser Hinsicht die Arbeit von SCHWARZENBACH & SCHELLENBERG [1] den umfassendsten Einblick.

ab. Ausgehend von der Annahme, dass beim Übergang vom rein kovalenten Grenzfall  $\text{CH}_3\text{Hg-L}$  (Valenzzustand  $\text{Hg } 6s6p$ )<sup>5)</sup> zum rein ionischen Grenzfall  $\text{CH}_3\text{Hg}^+\text{L}^-$  (Valenzzustand  $\text{Hg}^+ 6s$ ) der partielle  $s$ -Charakter der von Hg ausgehenden Bindungen von  $1/2$  nach  $1$  zunimmt und von der experimentell gefundenen Tatsache, dass mit zunehmender Elektronegativität von L die Kopplungskonstante  $J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}}$  zunimmt, kommen die Autoren zum Schluss, dass das Ausmass der Kopplung vorwiegend durch den partiellen  $s$ -Charakter der beteiligten Bindungen bestimmt ist.

In diesem Zusammenhang schien uns eine Gegenüberstellung der beiden für  $\text{CH}_3\text{HgL}$ -Komplexe charakteristischen Grössen, Stabilitätskonstante (gemessen in Wasser) und Kopplungskonstante  $J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}}$  (gemessen in Pyridin) sinnvoll (Tab. 1). Die Beziehung zwischen den beiden Grössen zeigt angenähert Linearität:

$$\log [\text{CH}_3\text{-HgL}]/[\text{CH}_3\text{Hg}] [\text{L}] \approx 48,0 - f \cdot J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}}$$

worin die Werte für  $f$  (s. Tab. 1) sich alle sehr dem Mittelwert  $0,200$  nähern.

Tabelle 1. Korrelation zwischen den Logarithmen der Stabilitätskonstanten von Methylquecksilber-Komplexen (gemessen in Wasser) und den Spin-Spin-Kopplungskonstanten  $J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}}$  der entsprechenden Verbindungen  $\text{CH}_3\text{HgL}$  (gemessen in Pyridin)

Nucleophil L	$\log \frac{[\text{CH}_3 \text{HgL}]}{[\text{CH}_3\text{Hg}] [\text{L}]}$	$J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}}$ <sup>a)</sup> in cps	$\Delta = 48,0 - \log \frac{[\text{CH}_3\text{HgL}]}{[\text{CH}_3\text{Hg}] [\text{L}]}$	$f = \frac{\Delta}{J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}}}$
$\text{CH}_3\text{HgS}^-$	16,3 <sup>b)</sup>	156,6 <sup>c)</sup>	31,7	0,202
$\text{PhS}^-$	14,67 <sup>d)</sup>	167	33,3	0,199
$\text{CN}^-$	14,1 <sup>b)</sup>	178,0 <sup>c)</sup>	33,9	0,190
$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	10,90 <sup>b)</sup>	178 <sup>e)</sup>	37,1	0,208
$\text{I}^-$	8,60 <sup>b)</sup>	200,0 <sup>c)</sup>	39,4	0,197
$\text{SCN}^-$	6,05 <sup>b)</sup>	208,0 <sup>c)</sup>	41,9	0,201
$\text{PhO}^-$	~ 6,5 <sup>f)</sup>	207	41,5	0,204
$\text{Br}^-$	6,62 <sup>b)</sup>	212,0 <sup>c)</sup>	41,4	0,195
$\text{Cl}^-$	5,25 <sup>b)</sup>	215,2 <sup>c)</sup>	42,7	0,199
$\text{AcO}^-$	~ 3,6 <sup>f)</sup>	220,8 <sup>c)</sup>	44,4	0,201

a) Konzentration  $0,05 \text{ Mol/l}$  in Pyridin.

b) Werte aus der Arbeit von SCHWARZENBACH & SCHELLENBERG [1] (gültig für  $20^\circ$ ,  $\mu = 0,1 \text{ KNO}_3$ ).

c) Werte aus der Arbeit von HATTON, SCHNEIDER & SIEBRAND [7].

d) Privatmitteilung von Prof. G. SCHWARZENBACH, ETH, Zürich.

e) Zur spektroskopischen Untersuchung gelangte  $\text{NaCH}_3\text{HgS}_2\text{O}_3$ .

f) Werte aus der Arbeit von SIMPSON [5].

Unseres Erachtens lassen sich aus dieser Korrelation die folgenden Schlüsse ziehen:

a) Die relative thermodynamische Stabilität von Methylquecksilber-Komplexen  $\text{CH}_3\text{HgL}$  ist, wie SCHWARZENBACH & SCHELLENBERG [1] auf anderem Wege zeigten, nahezu unabhängig vom Entropieterm  $\Delta S$ .

b) Die relative thermodynamische Stabilität von Methylquecksilber-Komplexen  $\text{CH}_3\text{HgL}$  nimmt zu mit abnehmendem  $s$ -Anteil in den  $\sigma_{\text{Hg-CH}_3}$ -Bindungen und ist somit ein Mass für die relative Kovalenz der Hg-L-Bindungen.

<sup>5)</sup> Die digonale Geometrie aller bis anhin untersuchten Alkylquecksilber-Komplexe (vgl. in diesem Zusammenhang die Übersichtsarbeit von GRDENIĆ [8]) wurde in der Weise interpretiert, dass Bindungen mehr oder weniger kovalenten Charakters zwischen einem  $6s6p$  [9] bzw.  $5d6s$  [10] hybridisierten Zentralatom vorliegen.

Es stellt sich nun die Frage, ob und in welchem Ausmass diese für das *weiche*<sup>2)</sup> Methylquecksilber-Kation charakteristischen Eigenschaften auch das elektrophile Verhalten anderer Kerne mitbestimmen. In diesem Zusammenhang schien uns vor allem ein Vergleich zwischen dem komplexchemischen Verhalten des Methylquecksilber-Kations und des Kohlenstoffs im  $S_N2$ -Übergangszustand angezeigt (Tab. 2). Die Gegenüberstellung der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von Nucleophilen L in  $S_N2$ -Reaktionen am gesättigten C-Atom<sup>6)</sup> mit den Kopplungskonstanten  $J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}}$

Tabelle 2. Korrelation zwischen den Logarithmen der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von Nucleophilen L in  $S_N2$ -Reaktionen am gesättigten Kohlenstoffatom<sup>6)</sup> und den Spin-Spin-Kopplungskonstanten  $J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}}$  der entsprechenden Verbindungen  $\text{CH}_3\text{HgL}$  (gemessen in Pyridin)

Nucleophil L	Nucleophiliekonstante <sup>6)</sup> $\log \frac{k_L}{k_{\text{H}_2\text{O}}}$	$J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}}$ <sup>a)</sup>	$\Delta = 20,6 - \log \frac{k_L}{k_{\text{H}_2\text{O}}}$	$g = \frac{\Delta}{J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}}}$
$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	6,36	178,0 <sup>b)</sup>	14,2	0,080
$\text{I}^-$	5,04	200,0 <sup>c)</sup>	15,6	0,078
$\text{SCN}^-$	4,77	208,0 <sup>c)</sup>	15,8	0,076
$\text{N}_3^-$	4,00	207	16,6	0,080
$\text{Br}^-$	3,89	212,0 <sup>c)</sup>	16,7	0,079
$\text{Cl}^-$	3,04	215,2 <sup>c)</sup>	17,6	0,082
$\text{AcO}^-$	2,72	220,8 <sup>c)</sup>	17,9	0,081
$\text{H}_2\text{O}$	0,00	259,6 <sup>d)</sup>	20,6	0,080

a) Konzentration 0,05 Mol/l in Pyridin.

b) Zur spektroskopischen Untersuchung gelangte  $\text{NaCH}_3\text{HgS}_2\text{O}_3$ .

c) Werte aus der Arbeit von HATTON, SCHNEIDER & SIEBRAND [7].

d) Dieser Wert entspricht der Kopplungskonstante einer 0,05 M Lösung von Methylquecksilberperchlorat in Deuteriumoxid [7].

der entsprechenden Methylquecksilber-Komplexe  $\text{CH}_3\text{HgL}$  zeigt eine eindeutige, nahezu lineare Wechselbeziehung:  $\log k_L/k_{\text{H}_2\text{O}} \approx 20,6 - g \cdot J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}}$ , worin sich die Werte für  $g$  (s. Tab. 2) alle dem Mittelwert 0,080 nähern.

Mit dieser Korrelation ist eine Möglichkeit gegeben, aus dem Protonenresonanzspektrum eines  $\text{CH}_3\text{HgL}$ -Komplexes<sup>7)</sup> einen Parameter zu gewinnen, der u. a. für die relative nucleophile Reaktivität<sup>8)</sup> von L in  $S_N2$ -Reaktionen am gesättigten C-Atom wesentlich mitbestimmend ist.

Ein spezieller Fall der diskutierten Zusammenhänge liegt vor beim Vergleich von strukturell ähnlichen Nucleophilen mit jeweils demselben bindenden Ligandatom. Innerhalb derartiger Reihen (z. B. Alkohole, Thiole, Amine, Amide etc.) wird *ceteris paribus* eine angenähert lineare Beziehung zwischen den nucleophilen Reaktivitäten<sup>8)</sup>,

<sup>6)</sup> Zu diesem Vergleich wurden die von SWAIN & SCOTT [11] publizierten relativen Nucleophiliewerte für L verwendet. Sie sind definiert als  $\log (k_L/k_{\text{H}_2\text{O}})$  mit  $k_{\text{H}_2\text{O}} \equiv 1$  und beziehen sich auf die  $S_N2$ -Reaktion zwischen dem Nucleophil L und dem Standard-Substrat  $\text{CH}_3\text{Br}$  in Wasser bei 25°.

<sup>7)</sup> Diese Verbindungen sind im allgemeinen präparativ sehr leicht zugänglich [7].

<sup>8)</sup> Unter dem Begriff *nucleophile Reaktivität* wird gemäss einem Vorschlag von SWAIN & SCOTT [11] und BUNNETT [13] die mit der Reaktionsgeschwindigkeit verbundene Affinität von L verstanden.

Protonen-Basizitäten<sup>9)</sup>, Methylquecksilber-Basizitäten<sup>9)</sup> von Nucleophilen L und damit auch den Kopplungskonstanten  $J_{\text{H}-^{199}\text{Hg}}$  der entsprechenden Methylquecksilber-Komplexe  $\text{CH}_3\text{HgL}$  erwartet<sup>10)</sup>. In diesem Zusammenhang ist die kürzlich von BELETSKAYA, FEDIN, FEDOROV, KVASOV & REUTOV [15] aufgezeigte lineare Beziehung zwischen den Aziditäten einiger Kohlenwasserstoffe  $\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}_2$  und den Kopplungskonstanten  $J_{\text{H}-^{199}\text{Hg}}$  der entsprechenden Verbindungen  $(\text{R}_1\text{R}_2\text{CH})_2\text{Hg}$  von grossem Interesse.

## SUMMARY

For a number of nucleophiles L an approximate linear correlation between the logarithms of the stability constants of methylmercury-complexes of L and the nuclear spin-spin-coupling constants  $J_{\text{H}-^{199}\text{Hg}}$  of  $\text{CH}_3\text{HgL}$  was found.

An approximate linear correlation was also found between the logarithms of the relative nucleophilic reactivities of L in  $S_N2$ -reactions at saturated carbon and the nuclear spin-spin-coupling constants  $J_{\text{H}-^{199}\text{Hg}}$  of  $\text{CH}_3\text{HgL}$ .

It is suggested that the coupling constant  $J_{\text{H}-^{199}\text{Hg}}$  of a  $\text{CH}_3\text{HgL}$ -complex provides a measure of the degree of covalency of bonds between L and *soft* electrophilic centres.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHWARZENBACH & M. SCHELLENBERG, *Helv.* **48**, 28 (1965).
- [2] R. G. PEARSON, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- [3] G. SCHWARZENBACH, XVth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Lisbon 1956, *Experientia*, Suppl. V.
- [4] S. AHRLAND, J. CHATT & N. R. DAVIES, *Quart. Reviews* **12**, 265 (1958).
- [5] R. B. SIMPSON, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4711 (1961).
- [6] R. B. SIMPSON, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2059 (1964).
- [7] J. V. HATTON, W. G. SCHNEIDER & W. SIEBRAND, *J. chem. Physics* **39**, 1330 (1963).
- [8] D. GRDENIĆ, *Quart. Reviews* **19**, 303 (1965).
- [9] R. S. NYHOLM, *Proc. chem. Soc.* **1967**, 273.
- [10] L. E. ORGEL, *J. chem. Soc.* **1958**, 4186.
- [11] C. G. SWAIN & C. B. SCOTT, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 141 (1953).
- [12] J. F. BUNNETT, *Ann. Reviews physic. Chemistry* **14**, 271 (1963).
- [13] A. J. PARKER, *Proc. chem. Soc.* **1967**, 371.
- [14] T. H. WIRTH & N. DAVIDSON, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4325 (1964).
- [15] I. P. BELETSKAYA, E. I. FEDIN, L. A. FEDOROV, A. B. KVASOV & O. A. REUTOV, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1967**, 221.

<sup>9)</sup> Gemäss einem Vorschlag von PARKER [13] wird unter *Basizität* die thermodynamische Affinität von Nucleophilen gegenüber beliebigen Kernen verstanden.

<sup>10)</sup> Als Beispiel einer derartigen Beziehung sei die von WIRTH & DAVIDSON [14] aufgefundene ungefähr lineare Korrelation zwischen der Protonen-Basizität<sup>9)</sup> und Quecksilber(II)-Basizität<sup>9)</sup> von Stickstoffbasen erwähnt.