

HAMMETT-KORRELATION VON PHENYLCHLORCARBEN — TEMPERATURABHÄNGIGKEIT, SELEKTIVITÄT **

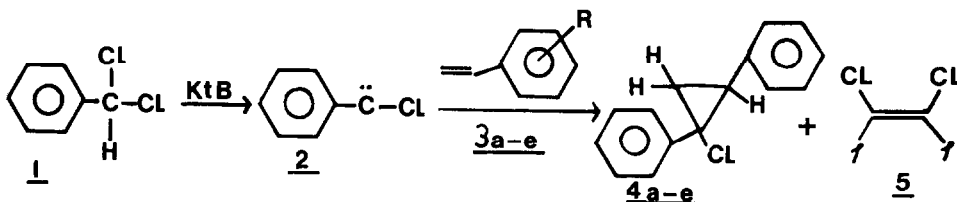
Wolfgang Bruck und Heinz Durr*

FB 14 Organische Chemie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Summary: Phenylchlorcarbene 2 reacts as an electrophile as deduced from a Hammett-plot; the ρ -values in the addition reaction with styrenes are clearly temperature dependent.

Die quantitative Bestimmung von Carbenreaktivitäten, insbesondere die Frage, ob ein Carben sich elektrophil, nucleophil oder ambiphil verhält^{1a)}, erlangte in letzter Zeit besondere Bedeutung, da inzwischen Vertreter aller drei Klassen bekannt sind^{1b)}. Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Selektivität eines Carbens zu bestimmen, die allerdings alle auf Singulettcarbene beschränkt bleiben. Die Addition von Singulettcarbensen an verschiedene alkylierte Olefine und die Bestimmung der relativen Geschwindigkeitskonstanten der [1+2]-Cycloaddition liefert den "m-Wert" nach Moss¹⁾. Mit Dichlorcarben als Standard ($m = 1$) erhält man eine Skala, die von elektrophil: $m = 0,4 - 1,5$, ambiphil: $m = 1,5 - 2$ bis nucleophil: $m > 2$ reicht. Mit diesen experimentellen m-Werten wurde eine Gleichung aufgestellt, die es ermöglicht, den m-Wert eines Carbens der allgemeinen Form CXY mit Hilfe der Hammett-Parameter ρ_I^- und ρ_R^+ zu berechnen²⁾. Die Methode versagte jedoch bei $m > 1,5$, da Carbene mit höherer Selektivität, also nucleophile Carbene, nicht mehr an alle Olefine addieren. Aus diesem Grunde verwenden wir vorzugsweise eine zweite Methode zur Bestimmung von Carbenselektivitäten, die von der Hammett-Beziehung (Gl. 1) ausgeht: $\lg k_{rel} = \rho \phi(1)$. Durch Addition an verschiedene substituierte Styrole erhält man so den ρ -Wert der Reaktion. Das Vorzeichen des ρ -Wertes gibt direkt an, ob es sich um eine nucleophile (positiv) oder elektrophile (negativ) Reaktion handelt. Über die Cyclopropanbildung mit Styrolen wurde sowohl bei elektrophilen³⁾ als auch bei nucleophilen⁴⁾ Carbensen berichtet⁵⁾. Da beide Verfahren eine lineare freie Energiebeziehung darstellen, sollte auch ein linearer Zusammenhang zwischen ρ und m bestehen. Unser Interesse galt daher der Bestimmung von ρ -Werten von Carbensen, deren m-Wert bekannt ist oder berechnet wurde. Die in der Literatur zugänglichen Werte sind nur sehr beschränkt verwendbar, da die Untersuchungen von Giese⁶⁾ gezeigt haben, daß die Selektivität von Carbensen stark temperaturabhängig sein kann und daher nur Messungen bei identischen Temperaturen vergleichbar sind.

In dieser Arbeit beschreiben wir: 1) Die [1+2]-Cycloaddition von Phenylchlorcarben 2 an Styrole, 2) Die Bestimmung von Konkurrenzkonstanten k_{rel} an aquimolare Styrolgemische und 3) Die Temperaturabhängigkeit der mit Hilfe der Hammett- ρ -Werte ermittelten Reaktionskonstanten ρ von 2. Phenylchlorcarben 2 ist durch α -Eliminierung aus Benzalchlorid leicht zugänglich⁷⁾. Durch Zusatz von aquimolaren Mengen Kronenether (18 Krone-6) wird die Bildung des freien Carbens erreicht⁸⁾.



Die Umsetzung von 1 mit 3a-e ergab nach saulenchromatographischer Reinigung die Gemische der syn- und anti-Isomeren 4a-e, die nicht weiter aufgetrennt wurden (Tab.1). Daneben entstand in allen Fällen das Dimere 5. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte durch ¹H-NMR-Spektroskopie (ABX-System), Massenspektrometrie und Verbrennungsanalyse.

Tab.1: Cyclopropane 4a-e aus Phenylchlorcarben und substituierten Styrolen

R	Ausb. % ^{a)}	Schmp. °C	Isomerenverh. ^{b)} Syn/anti
H	4	81	1.0
p-CH ₃	1,3	58	0.66
p-OCH ₃	2,2	50	0.45
p-Cl	1,8	56	0.40
m-Br	3	28	0.80

a) reine Substanz (Umsatz nach GC ca. 8 - 10%) c) m-Br-Styrol wird durch KOtBu merk-

b) NMR-spektroskopisch

lich zersetzt

Zur Messung der Konkurrenzkonstanzen wurde das Dichlorid 1 unter N₂ in einem 10-fachen Überschuß eines aquimolaren Gemisches aus Styrol und substituiertem Styrol mit KOtBu umgesetzt. Die Base wurde im Verlauf einer Stunde zugegeben und das Gemisch 24 h bei konstanter Temperatur gerührt. Nach Hydrolyse und Vorreinigung durch DC gelangte das Produktgemisch direkt zu GC-Analyse⁹⁾. Die Auswertung erfolgte nach Gleichung (4) zu der sich Gleichung (3) unter den Reaktionsbedingungen vereinfacht.

$$K_{rel} = \frac{K}{K_A} = \lg \frac{B_o / B}{A_o / A} \quad (3); \quad K_{rel} = \frac{B}{A} \quad (4)$$

A = Styrol 3a

B = Styrol 3b-d

Durch Kontrollversuche wurde sichergestellt, daß sich das Verhältnis von Produkt und Styrolkonzentration im Verlauf der Reaktion nicht ändert.

Tab. 2: Relative Geschwindigkeitskonstanten der Cyclopropanbildung bei versch. Temperaturen sowie ρ -Werte

	280 K	300 K	K_{rel}	$\pm 0,03$	
				300 K	320 K
ohne 18 Cr 6					
p-CH ₃	1.18	1.38		1.32	1.46
p-OCH ₃	1.44	1.65		1.84	2.22
H	1.00	1.00		1.00	1.00
p-Cl	0.65	0.61		0.89	0.54
ρ	- 0.58	- 0.76		- 0.56	- 1.06

Durch Kreuzungs-Experimente wurden die gemessenen Werte innerhalb der Fehlergrenze bestätigt. Aus den Geschwindigkeitskonstanten ergaben sich beim Auftragen gegen die Hammett- ρ -Werte¹⁰⁾ die ρ -Werte (Korrelationskoeffizienten: 0.97 - 0.95). Die Korrelation mit den ρ^+ -Werten nach Brown¹¹⁾ ergab in keinem Falle bessere Korrelationskoeffizienten. Die Resultate dieser Messungen sind folgende:

- 1) Der ρ -Wert weist Phenylchlorcarben als Elektrophil aus, wobei die Selektivität geringer ist als die des Dichlorcarbens ($\rho = -0.37$ ¹²⁾), was mit den Ergebnissen von Moss^{1b)} ($m_{CCl_2} = 1$; $m_{PhCCl} = 0.83$) in Einklang steht.
- 2) Die Untersuchungen über den Einfluß des Kronenethers zeigen, daß auch bei der Addition an Styrole das Carbenoid 2' weniger selektiv reagiert als das freie Carben 2.
- 3) Bei Temperaturerhöhung wird eine Selektivitätssteigerung für 2 festgestellt ($CCl_2/80^\circ = -0.62$ ¹³⁾); (s. Abb. 1).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für finanzielle Unterstützung gedankt.

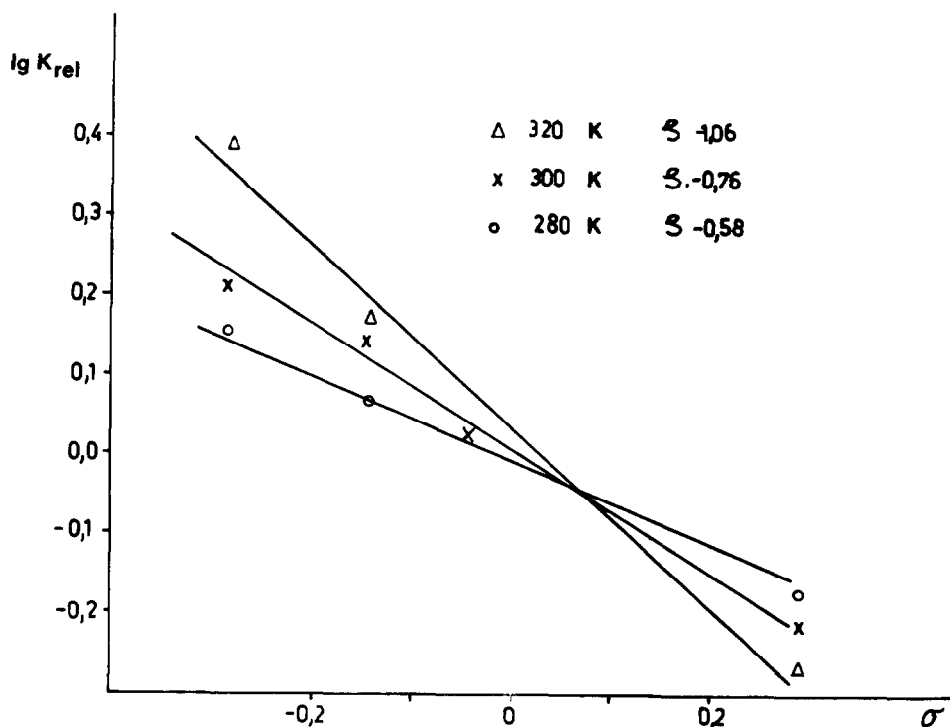


Abb. 1 Hammett-Korrelationen von Phenylchlorcarben bei verschiedenen Temperaturen.

**) 2o. Mitteilung: Cyclocarbene; 19. Mitteilung: M. Kausch und H. Durr, J. Chem.Res., im Druck.

- 1) (a) R. A. Moss, M. Jones, Carbenes, Wiley Interscience, New York 1973; (b) R. A. Moss, Acc. Chem. Res. 1980, 58.
- 2) (a) R. A. Moss, A. Mamantov, J. Am. Chem. Soc. 92, 6951 (1970); (b) R. A. Moss, C. B. Mallon, C. T. Ho, J. Am. Chem. Soc. 99, 4105 (1977).
- 3) H. Durr, F. Werndorf, Angew. Chem. 86, 413 (1974).
- 4) D. C. Duell, W. M. Jones, J. Org. Chem. 43, 4901 (1978).
- 5) D. Seyferth, R. Damrauer, J. P. Mui, T. F. Julia, J. Am. Chem. Soc. 90, 2944 (1968).
- 6) B. Giese, W. B. Lee, Angew. Chem. 92, 864 (1980).
- 7) R. Breslow, P. Gal, H. W. Chang, L. J. Altmann, J. Am. Chem. Soc. 87, 5139 (1963).
- 8) R. A. Moss, F. G. Pillkiewicz, J. Am. Chem. Soc. 96, 5632 (1974).
- 9) Zur Abtrennung von Dameren und Polymeren werden DC eingesetzt; GC: Siliconol DC 20., 10% auf Chromosorb PAW 60-80 mesh, 1,5 m T = 190°C.
- 10) C. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, Mc Graw Hill, New York 1970.
- 11) H. C. Brown, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc. 80, 4979 (1958).
- 12) I. H. Sadler, J. Chem. Soc. B, 1024 (1969).
- 13) D. Seyferth, J. P. Mui, R. Damrauer, J. Am. Chem. Soc. 90, 6182 (1968).

(Received in Germany 29 January 1982)