

Struktur und Stereochemie von Übergangszuständen und Zwischenprodukten heterolytischer aromatischer Substitutionen^[**]

Von Paul Rys, Peter Skrabal und Heinrich Zollinger^[*]

Dem Andenken an Sir Christopher Ingold (1893–1970) gewidmet

Im vorliegenden Fortschrittsbericht behandeln wir aktuelle Probleme der Struktur von Übergangszuständen und Zwischenprodukten heterolytischer aromatischer Substitutionen. Dies veranlaßt uns, eine kritische Diskussion von Methoden voranzustellen, die es erlauben, die Existenz eines oder mehrerer Zwischenprodukte eindeutig nachzuweisen. Energiebeziehungen können Aufschluß über die Struktur des Zwischenproduktes geben, sofern die Kinetik der Reaktion nicht durch Diffusionseffekte maskiert ist. Die wenigen zur Zeit zugänglichen Untersuchungen der Stereochemie von Zwischenprodukten weisen darauf hin, daß diese – im Gegensatz zur Whelandschen Vorstellung von symmetrischen σ -Komplexen – in Konformationsgleichgewichten stehen können.

1. Einleitung

Die klassischen Untersuchungen *vorgelagerter* Gleichgewichte in elektrophilen aromatischen Substitutionen durch Ingold et al.^[1] ermöglichten genaue Aussagen über die Konstitution derjenigen Partikeln, die in die eigentliche Substitution eintreten. Angeregt durch ein Postulat von Dewar^[2] und grundlegende Arbeiten von Mulliken^[3] diskutiert man heute π -^[4] und σ -Komplexe als *Zwischenprodukte* heterolytischer aromatischer Substitutionen. Weitere Fortschritte in der Aufklärung von Reaktionsmechanismen bedingen genaue Strukturuntersuchungen dieser Zwischenprodukte. Der Nachweis des einen oder anderen Komplextyps ist nur unter gewissen Voraussetzungen ein eindeutiger Beweis für seinen Charakter als Zwischenprodukt – eine Erkenntnis, die sich erst in den letzten Jahren Bahn bricht.

Diese Gesichtspunkte werden im folgenden an Reaktionen des S_E2 -Typs für elektrophile Reaktionen und an Additions-Eliminations-Reaktionen für nucleophile Substitutionen diskutiert.

2. Methoden zum Nachweis von Reaktionszwischenprodukten

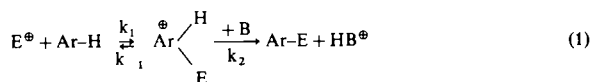
Huisgen^[5] hat vor kurzem zusammenfassend diskutiert, wie Zwischenprodukte eindeutig nachgewiesen werden können. Wir gehen daher nur auf diejenigen Methoden nochmals kurz ein, die den eindeutigen Nachweis auch *mehrerer* (konsekutiver) Zwischenprodukte erlauben.

2.1. Nachweis quasistationärer Zwischenprodukte

Der Beweis eines sich nicht anreichernden Zwischenproduktes basiert auf der von Bodenstein bereits 1913 entwickelten

Auswertung von Reaktionen, in denen das Zwischenprodukt Z während des gesamten Reaktionsablaufes in kleiner, quasistationärer Konzentration vorliegt (steady-state-Kinetik: $d[Z]/dt \approx 0$)^[6].

Bei *elektrophilen* aromatischen Substitutionen dieses Typs, in denen im zweiten Schritt ein Proton mit Hilfe der Base B abgespalten wird [Reaktion (1)], führt diese Auswertung zur kinetischen Gl. (2).



$$\frac{d[\text{Ar-E}]}{dt} = [E^{\oplus}] [Ar-H] \frac{k_1 k_2 [B]}{k_{-1} + k_2 [B]} \quad (2)$$

Der Nachweis eines quasistationären Zwischenproduktes ist dann eindeutig, wenn die gemessene Geschwindigkeitskonstante eine nichtlineare Abhängigkeit von der Basenkonzentration $[B]$ zeigt ($k_2[B] \approx k_{-1}$). Findet man eine lineare Abhängigkeit von der Basenkonzentration ($k_2[B] \ll k_{-1}$), ist jedoch formalkinetisch ein synchroner, zwischenproduktfreier Reaktionsablauf nicht auszuschließen.

Dieselben Kriterien gelten auch für *nucleophile* aromatische Substitutionen mit quasistationärem Zwischenprodukt. Ihr Additions-Eliminations-Mechanismus sowie die Existenz des Zwischenproduktes konnten an Reaktionen nitro-aktivierter Arylhalogenide mit Aminen bewiesen werden^[7].

Geschwindigkeitslimitierende Protonenübertragungen führen zu einem *kinetischen Wasserstoffisotopeneffekt* (k_H/k_D). Dieser wurde 1955 für Azokupplungsreaktionen nachgewiesen^[8]. Nicht der Isotopeneffekt selbst – wie fälschlicherweise häufig angenommen wird – sondern einzig die Abnahme seines numerischen Wertes mit zunehmender Basenkonzentration beweist die Existenz eines quasistationären Zwischenproduktes und gestattet es, einen Zweistufen- von einem synchronen Einstufenmechanismus zu unterscheiden.

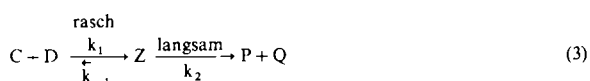
[*] Prof. Dr. P. Rys, Dr. P. Skrabal und Prof. Dr. H. Zollinger
Technisch-Chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH)
CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6 (Schweiz)

[**] Erweiterte Fassung von Vorträgen bei den Farbenfabriken Bayer AG in Leverkusen (14. Januar 1971) und in der Società Chimica Italiana in Mailand (3. März 1971).

2.2. Nachweis eines Zwischenproduktes in Reaktionen mit sich anreichernden Addukten

Sich anreichernde Addukte können im Gegensatz zu quasistationären Zwischenprodukten instrumentalanalytisch nachgewiesen werden.

Entspricht das Spektrum (z. B. UV, NMR) einer Reaktionsmischung nicht der Summe der Spektren der einzelnen Reaktionskomponenten, ist die Bildung eines Adduktes sichergestellt. Dieses muß nicht immer ein echtes Reaktionszwischenprodukt Z [Gl. (3)], sondern kann auch ein Nebengleichgewichtsprodukt N [Gl. (4)] sein. Die beiden Möglichkeiten können dann kinetisch nicht unterschieden werden, wenn sich das Zwischen- bzw. Nebengleichgewicht rasch einstellt^[9] eine Tatsache, die bei reaktionsmechanistischen Untersuchungen häufig nicht beachtet wird.



Zur Differenzierung von (3) und (4) sei zunächst ein Näherungsverfahren diskutiert, das wir als „Methode der kleinen Analogieschritte“ bezeichnen: Reichert sich in einer Reaktion ein Addukt an, so versucht man, seine Konzentration durch geringe Änderung der Reaktionsbedingungen oder kleine strukturelle Abwandlungen an einem der Reaktionspartner schrittweise zu erniedrigen. Nur dann, wenn das Addukt ein Reaktionszwischenprodukt ist, kann es schließlich mit Hilfe der Bodenstein-Gleichung (2) als quasistationäres Zwischenprodukt nachgewiesen werden.

Diese Methode wurde beispielsweise bei elektrophilen Substitutionen an 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure angewendet^[10, 11]. In jenen Fällen, in denen sie nicht zum Ziel führt, müssen andere Kriterien herangezogen werden^[5]. So konnten *Orvik* und *Bunnett*^[12] ein sich in nucleophilen aromatischen Substitutionen an 2,4-Dinitro-1-naphthyläthyläthern anreicherndes Addukt als Zwischenprodukt identifizieren. Bei der Hydrolyse von Cyanurchlorid hingegen reichert sich ein Addukt an, das nach *Rys*, *Schmitz* und *Zollinger*^[13] in einem Nebengleichgewicht mit einem Reaktionszwischenprodukt steht. Das Nebengleichgewicht darf als wahrscheinlich betrachtet werden, da es als Säure-Basen-Gleichgewicht dem Brønstedtschen Gesetz der allgemeinen Säure-Basen-Katalyse folgt und die Summe der Brønstedtschen Exponenten $\alpha + \beta = 1$ ist. Diese Beobachtungen stützen den bereits früher postulierten Reaktionsmechanismus der Hydrolyse und Alkoholyse von Chlortriazin-Reaktivfarbstoffen^[14].

2.3. Zwei und mehr konsekutive Zwischenprodukte

Für den Nachweis von zwei oder mehreren konsekutiven Zwischenprodukten gelten ebenfalls die Kriterien, die in den Abschnitten 2.1. und 2.2. diskutiert wurden.

Liegen ausschließlich quasistationäre Zwischenprodukte vor, so muß sich ihre Existenz in einer nichtlinearen Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten von der Konzentration bestimmter Reaktionsteilnehmer manifestieren, die an der Zerfallsreaktion des jeweiligen Zwischenproduktes beteiligt sind. Als Beispiel seien die Halogenierungen von Polymethylbenzolen genannt^[15].

Reichert sich hingegen in einer Reaktionsfolge ein Zwischenprodukt an und kann die gemessene Geschwindigkeitskonstante seiner Bildung nach *Bodenstein* ausgewertet werden (vgl. Abschnitt 2.1.), so muß dem angereicherten mindestens ein quasistationäres Zwischenprodukt vorgelegt sein. Solchen Situationen begegnet man beispielsweise bei nucleophilen aromatischen Substitutionen^[12].

Von grundsätzlicher Bedeutung ist der Nachweis konsequativer Zwischenprodukte für die Frage, ob bei aromatischen Substitutionen die postulierte^[2] Sequenz Edukte \rightarrow erster π -Komplex \rightarrow σ -Komplex \rightarrow zweiter π -Komplex \rightarrow Produkte auftritt. Entgegen der Ansicht, die wir früher^[10] selbst äußerten, darf das Auftreten von π -Komplexen unter den ursprünglichen und von σ -Komplexen unter wenig veränderten Reaktionsbedingungen^[16] nur als Anhaltspunkt, nicht jedoch als Beweis für eine Folge dieser beiden Komplexe in ein und derselben Reaktion aufgefaßt werden. Schon *Melander*^[17] hat darauf hingewiesen, daß je nach Reaktionsbedingungen Zwischenprodukte umgangen werden können^[8].

3. Strukturinformationen aus Energiebeziehungen

H. C. Brown^[19] hat beobachtet, daß zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten zahlreicher elektrophiler Substitutionen an Benzol-Derivaten und der Solvolysengeschwindigkeit von substituierten 2'-Cumylchloriden in Wasser/Aceton-Gemischen die lineare Beziehung (5) der freien Energien besteht^[20].

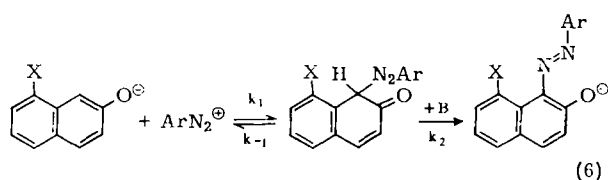
$$\log(k_1/k_0) = \rho \sigma_x^+ \quad (5)$$

Die aus der Solvolysenkinetik bestimmten Substituentenkonstanten werden mit σ_x^+ , die Reaktionskonstante wird mit ρ bezeichnet; definitionsgemäß ist für die Solvolyse $\rho = 1.00$. *H. C. Brown* postuliert, daß elektrophile Substitutionen an Benzol-Derivaten, auf die Gl. (5) anwendbar ist, über einen σ -komplexartigen, geschwindigkeitslimitierenden Übergangszustand verlaufen.

Eine interessante Erweiterung erfährt die Brownsche Hypothese durch Ergebnisse der Azokupplung 8-substituierter 2-Naphthol-Derivate [Reaktion (6)]^[21]. Diese Reaktionen sind allgemein basenkatalysiert und verlaufen über ein quasistationäres Zwischenprodukt. Kinetisch folgen sie deshalb der Bodensteinschen Gleichung (2). Die 8-Stellung dieser 2-Naphthol-Derivate erweist sich als eine pseudo-*m*-Stellung in bezug auf das reagierende Kohlenstoffatom, da $\log k_1$ proportional zur $(m-\sigma_x^+)$ -Konstan-

[*] Neuerdings steht bei nucleophilen aromatischen Substitutionen zur Diskussion, ob der σ -(Meisenheimer-)Komplex über ein Radikalanion als erstes Zwischenprodukt entsteht oder ob neben dem Weg über den Meisenheimer-Komplex ein paralleler Mechanismus über ein oder mehrere radikalartige Zwischenprodukte führt [18].

ten des Substituenten X ist. Es ist bemerkenswert, daß k_1 – und infolge des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität auch k_{-1} – unabhängig vom Volumen des Substituenten X ist. Da sich die sterischen Einflüsse von X jedoch auf den Quotienten k_2/k_{-1} auswirken, folgt, daß das Volumen des Substituenten X nur die zweite Reaktionsstufe (k_2) beeinflusst. Wir werden in Abschnitt 4 auf Schlüsse aus diesem Befund zurückkommen.



Da sowohl die Solvolyse von Cumyl-Derivaten in Wasser/Aceton-Gemischen als auch die Pyrolysegeschwindigkeit substituierter 1-Phenyläthylacetate in der Gasphase (300–400 °C)^[22], eine elektrophile Substitution durch ein Diazonium-Ion in Wasser^[21] sowie das Protonierungsgleichgewicht von Benzol-Derivaten in Flußsäure^[23] gut mit den σ^+ -Werten korreliert werden können, werden diese Reaktionen durch Substituenten offensichtlich in gleicher Weise beeinflusst.

Olah belegt seine Hypothese einerseits durch die Isomerenverhältnisse der Reaktionsprodukte, die durch Benzylie- rung von Toluol mit kernsubstituierten Benzylchloriden nach *Friedel-Crafts* entstehen^[25]: Je stärker elektronen- anziehend die Substituenten des Benzylchlorides sind, desto elektrophiler ist das mit dem Katalysator als Reagens gebildete Carboniumionenpaar, und desto „früher“ liegt der Übergangszustand auf der Reaktionskoordinate.

Andererseits vergleicht *Olah* für eine Reihe von elektro- philen Substitutionen die relativen Reaktivitäten methy- lierter Benzol-Derivate mit den Gleichgewichtskonstanten ihrer σ - und π -Komplexe mit Halogenwasserstoffen (vgl. Tabelle 1).

Zwischen den relativen Geschwindigkeiten der Bromierung und den Gleichgewichtskonstanten der Addition von Fluor- wasserstoff – bei der die Bildung des σ -Komplexes [Benzol- enium-Ion^[29]] sichergestellt ist^[23] – besteht eine sehr gute Korrelation. Außerdem spiegelt sich nach *Olah* der geringe Substituenteneinfluß von Methylgruppen auf die Nitrie- rung von Benzol-Derivaten mit Nitrylsalzen in den π - Komplex-Gleichgewichtskonstanten wider.

Unsere Auswertung der Daten aus Tabelle 1 ergibt jedoch, daß nur der eine Teil des Postulates von *Olah* gesichert ist:

Tabelle 1. Relative Geschwindigkeiten elektrophiler Reaktionen von Polymethylbenzolen sowie relative Stabilität ihrer σ - und π -Komplexe (nach *Olah* [24]).

Verbindung	Rel. Bromierungs- geschwindigkeit [a]	Rel. σ -Komplex- Stabilität [b]	Nitrierungs- produkteverhältnis [c]	Rel. π -Komplex- Stabilität [d]
Benzol	1	1	1.00	1.00
Toluol	605	790	1.67	1.51
1,2-Xylol	5300	7900	1.75	1.81
1,3-Xylol	514000	1000000	1.65	2.06
1,4-Xylol	2500	3200	1.96	1.65
1,2,3-Trimethylbenzol	1670000	2000000		2.40
1,2,4-Trimethylbenzol	1520000	2000000		2.23
1,3,5-Trimethylbenzol	189000000	630000000	2.71	2.60
1,2,3,4-Tetramethylbenzol	11000000	20000000		2.68
1,2,3,5-Tetramethylbenzol	420000000	200000000		2.74
1,2,4,5-Tetramethylbenzol	2830000	10000000		2.86
Pentamethylbenzol	810000000	200000000		

[a] Mit $\text{Br}_2/85\text{-proz. CH}_3\text{COOH}$ [26].

[b] Mit HF/BF_3 [23].

[c] $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-/\text{Sulfolan}$ [27].

[d] HCl [28].

In jüngster Zeit hat *Olah*^[24, 25] ein neues Postulat auf- gestellt, das *H. C. Browns* Hypothese erweitert. Es lautet: Elektrophile Substitutionen an Benzol-Derivaten haben einen „frühen“ geschwindigkeitslimitierenden Übergangs- zustand auf der Potentialenergiefläche der Reaktion, wenn ihre relativen Geschwindigkeiten proportional zu π - Komplex-Gleichgewichtskonstanten der betreffenden Ben- zol-Derivate sind. Der Übergangszustand hat in diesen Fällen eine π -komplexähnliche Struktur. Die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Substitutionen mit „späten“ geschwindigkeitslimitierenden Übergangs- zuständen stehen in einer linearen Beziehung der freien Energien zu den entsprechenden σ -Komplex-Gleichge- wichtskonstanten; der Übergangszustand hat demnach eine σ -komplexähnliche Struktur.

Die relativen Bromierungsgeschwindigkeiten und das Verhältnis der Nitrierungsprodukte sind in den Abbildun- gen 1 und 2 gegen die σ - bzw. π -Basizitätskonstanten auf- getragen. Man erkennt in Abbildung 1 die hervorragend gute Korrelation der Bromierungsgeschwindigkeits- mit den σ -Basizitätskonstanten^[26] (r = Korrelationskoeffi- zient, a, b = Neigung bzw. Achsenabschnitt der Regres- sionsgeraden $Y = aX + b$). Zwischen dem Verhältnis der Nitrierungsprodukte bei Konkurrenzreaktionen und den π -Komplex-Stabilitäten ist jedoch nur eine mäßige Korrela- tion vorhanden (Abb. 2). Aus Abbildung 3 ergibt sich sogar, daß die Nitrierungsdaten „optisch“ nicht wesentlich schlech- ter mit den σ -Basizitäten in Beziehung stehen! Die Pro- dukteverhältnisse aus Mischsäure-Nitrierungen^[30] geben eine noch schlechtere Korrelation mit den π -Komplex-

Stabilitäten als jene aus den Nitrierungen mit Nitrylsalz (Abb. 4).

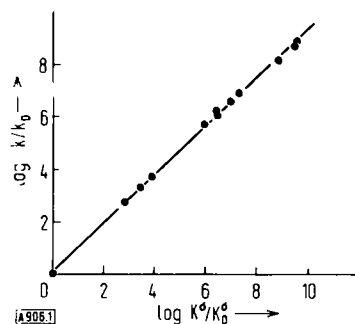


Abb. 1. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Bromierung von Polymethylbenzolen [26] als Funktion der relativen σ -Komplex-Stabilitäten [23] (siehe Tabelle 1). Korrelationsdaten: $r=0.9988$, $a=0.9398$, $b=0.0804$.

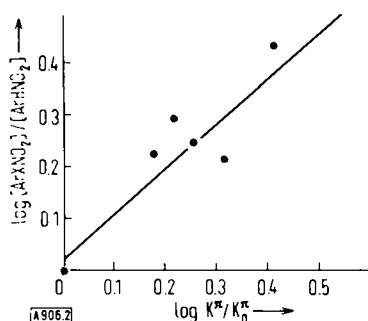


Abb. 2. Nitrierungsprodukteverhältnis von Polymethylbenzolen ($\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-/\text{Sulfolan}$) [27] als Funktion der relativen π -Komplex-Stabilitäten [28] (siehe Tabelle 1). Korrelationsdaten: $r=0.9121$, $a=0.9146$, $b=0.0239$.

Augenfälliger zeigt dies die Berechnung von Korrelationskoeffizienten: Tabelle 2 enthält die Resultate einer Regressionsauswertung von 18 elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen gegen die σ^+ -Werte von Brown^[19]. Mit Ausnahme der Nitrierungen und der Destannylierungen liegen die Korrelationskoeffizienten zwischen $r = -0.9988$ und -0.9807 ; der Mittelwert ist $\bar{r} = -0.9878$ ^[31].

Wie Tabelle 3 jedoch zeigt, korrelieren die Daten aus Konkurrenznitrierungen auch schlecht mit den Gleichgewichtskonstanten von 15 π -Komplexen^[32] mit Polymethylbenzolen.

Unseres Erachtens ist durch die guten Korrelationskoeffizienten der Reaktionen in Tabelle 2 sichergestellt, daß die Übergangszustände eine σ -komplexartige Struktur besitzen. Anstelle der Solvolysengeschwindigkeitskonstanten von Cumylchlorid-Derivaten könnten für die Bromierung der Polymethylbenzole als Standard ebenso gut die Protonierungsgleichgewichtskonstanten der Polymethylbenzole in HF nach Mackor et al.^[23] verwendet werden: Die Struktur der dabei entstehenden Benzolenium-Ionen ist durch ihre NMR-Spektren gesichert^[23].

Die Neigung der Regressionsgeraden (Konstante a , Tab. 2) ist ein Maß für die „Nähe“ des Übergangszustandes zum σ -Komplex auf der Potentialenergieoberfläche eines (drei-

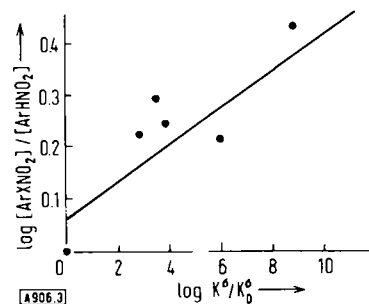


Abb. 3. Nitrierungsprodukteverhältnis von Polymethylbenzolen ($\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-/\text{Sulfolan}$) [27] als Funktion der relativen σ -Komplex-Stabilitäten [23] (siehe Tabelle 1). Korrelationsdaten: $r=0.8820$, $a=0.0415$, $b=0.0610$.

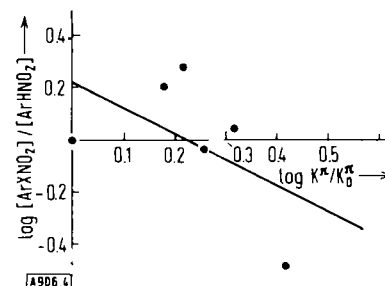


Abb. 4. Nitrierungsprodukteverhältnis von Polymethylbenzolen (Mischsäure/Sulfolan) [30] als Funktion der relativen π -Komplex-Stabilitäten [28]. Korrelationsdaten: $r = -0.5493$, $a = -1.0284$, $b = 0.2326$.

dimensionalen) Energiediagrammes: Je kleiner (negativer) der Wert a ist, desto produktähnlicher (σ -komplexartiger) ist der Übergangszustand im Sinne des Hammond-Postulates^[49]. Die Bromierung in wäßriger Essigsäure ($a = -13.14$) führt demnach über einen Übergangszustand, der energetisch sehr nahe dem σ -Komplex liegt. Hingegen ist der Übergangszustand bei Alkylierungen (Friedel-Crafts-Reaktionen) energetisch nahe bei den Edukten, da a groß (wenig negativ) ist; der Übergangszustand liegt daher „früh“ auf der Reaktionskoordinate. Aus der in Betracht der großen Zahl von Meßwerten ($n=11$) guten Korrelation ($r = -0.9823$) schließen wir jedoch, daß der Übergangszustand strukturell dem σ -Komplex ähnlich ist.

Im Gegensatz dazu würde Olah^[24] aus den Tatsachen, daß Toluol bei diesen Alkylierungen nur 6.0-mal (Äthylie- rung) rascher reagiert als Benzol, auf einen „frühen“ Übergangszustand mit π -komplexartiger Struktur schließen. Wir können uns, wie erwähnt, dieser Interpretation wegen der guten linearen Korrelation zu den Stabilitäten der σ -Komplexe nicht anschließen. Den von Olah et al. in neuesten Arbeiten^[49a] betonten Zusammenhang zwischen Stellungsselektivität (o/p -Verhältnis) und „frühem“ oder „spätem“ Übergangszustand erachten wir hingegen grundsätzlich als richtig. Beim Kriterium der Stellungsselektivität ist aber Vorsicht bei der Interpretation geboten: Myhre^[49b] zeigte kürzlich, daß o -Substitutionsprodukte nicht nur über den klassischen $\text{S}_\text{E}2$ -Mechanismus (1), sondern auch durch eine 1,2-Umlagerung eines primär entstandenen *ipso*-Additionsproduktes gebildet werden können^[49c].

Wie läßt sich jedoch der fehlende Zusammenhang von Substrat-Selektivität und Nucleophilie der Substrate bei

Tabelle 2. Korrelation zwischen relativen Substitutionsgeschwindigkeiten und σ^+ -Konstanten von Benzol-Derivaten.

Reaktion, Reagens, Lösungsmittel	Korrelationsauswertung [a]				Lit.
	n	r	a	b	
1. Nicht basenkatalysierte, deprotonierende Substitutionen					
Bromierung, Br ₂ , HOAc/H ₂ O	16	-0.9807	-13.14	0.343	[19]
Chlorierung, Cl ₂ , CH ₃ NO ₂	3	-0.9988	-13.02	0.020	[33]
Chlorierung, Cl ₂ , CH ₃ CN	3	-0.9953	-12.66	0.039	[33]
Polymethylbenzobromierung, Br ₂ , HOAc/CH ₃ NO ₂	13	-0.9886	-8.931	0.088	[19]
Chlorierung, Cl ₂ , HOAc/H ₂ O	18	-0.9900	-8.774	0.604	[19]
Detritierung, H ₂ SO ₄ , CF ₃ COOH/H ₂ O	15	-0.9834	-8.617	0.395	[19]
Acetylierung, CH ₃ COCl, AlCl ₃ , C ₂ H ₄ Cl ₂	16	-0.9876	-8.591	0.249	[19]
Nitrierung, CH ₃ COONO ₂ , Ac ₂ O	19	-0.9751	-6.719	0.034	[19]
Nitrierung, HNO ₃ /H ₂ SO ₄	9	-0.9561	-6.419	-0.073	[34]
Chlorierung, HOCl, HClO ₄ /H ₂ O	2	—	-6.154	—	[33]
Bromierung, HOBr, Dioxan/H ₂ O	9	-0.9969	-6.127	0.031	[19]
Äthylierung, C ₂ H ₅ Br, GaBr ₃	11	-0.9823	-2.417	-0.034	[19]
2. Basenkatalysierte, deprotonierende Substitutionen [b]					
Sulfonierung, H ₃ SO ₄ [®]	2	—	-9.3	—	[35]
Sulfonierung, H ₂ S ₂ O ₇	2	—	-6.1	—	[35]
Mercurierung, Hg(OAc) ₂ , HOAc	17	-0.9957	-3.977	0.169	[19]
3. Substitutionen mit anderen Abgangsgruppen					
Bromdesilylierung, Br ₂ , HOAc	15	-0.9838	-6.113	-0.127	[19]
Protodeborierung, H ₂ SO ₄ /H ₂ O	9	-0.9883	-4.926	0.238	[19]
Protodesilylierung, HClO ₄ , CH ₃ OH/H ₂ O und H ₂ SO ₄ , HOAc/H ₂ O	17	-0.9908	-4.724	-0.266	[19]
Protodegermanylierung, H ₂ SO ₄ , HOAc/H ₂ O und HClO ₄ , CH ₃ OH/H ₂ O	25	-0.9936	-4.052	-0.120	[19]
Joddestannylierung, J ₂ , CH ₃ OH/H ₂ O	14	-0.9199	-3.299	-0.163	[36a]
Protodestannylierung, HClO ₄ , CH ₃ OH/H ₂ O	14	-0.9751	-2.935	-0.181	[36b]

[a] n = Zahl der gemessenen relativen Geschwindigkeiten; es wurden stets alle Meßdaten ausgewertet mit Ausnahme von solchen an Derivaten mit kationischen Substituenten wie[®]N(CH₃)₃; r = Korrelationskoeffizient; a, b = Neigung bzw. Achsenabschnitt der Regressionsgeraden Y = aX + b. Abgesehen von der Bromierung der Polymethylbenzole handelt es sich um monosubstituierte Benzol-Derivate.

[b] Basenkatalysierte Reaktionen wurden gesondert aufgeführt, weil gemäß Gl. (2) die gemessene Geschwindigkeitskonstante in diesen Fällen nicht der Bildungsgeschwindigkeit des σ -Komplexes entspricht, sondern eine komplexe Größe aus k₁, k₋₁ und k₂ sowie der Basenkonzentration und -art ist.

raschen elektrophilen Substitutionen, z. B. der Nitrierung, verstehen? Wir wollen mit Nachdruck darauf hinweisen, daß das Verhältnis von zwei (oder mehr) Produkten bei Konkurrenzreaktionen nur dann in der üblichen Weise^[50] direkt aus den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten der eigentlichen Reaktionsschritte berechnet werden kann, wenn die Kinetik nicht durch Diffusionsvorgänge „maskiert“ (disguised) ist. Wei^[51] hat vor einiger Zeit

nachgewiesen, wie häufig in dieser Hinsicht Fehlschlüsse gezogen werden.

Allgemein sind zwei Situationen zu unterscheiden, die zu Diffusionseffekten führen können: Wird die effektive Geschwindigkeit einer Reaktion durch die Mischgeschwindigkeit der Reaktionslösungen mitbestimmt, sprechen wir in Übereinstimmung mit Ridd^[52, 53] von *mischungskontrol-*

Tabelle 3. Korrelation [a] zwischen Nitrierungsprodukteverhältnissen und relativen π -Komplex-Stabilitäten von Benzol-Derivaten.

Elektronenacceptor (Lösungsmittel)	n	NO ₂ [®] BF ₄ [®] /Sulfolan [27]			Mischsäure/Sulfolan [30]			Lit.
		r	a	b	r	a	b	
Pikrinsäure (CHCl ₃)	6	0.9060	1.7462	0.0207	-0.4233	0.1823	-1.5231	[37]
HBr (n-Heptan)	4	0.9602	1.0658	-0.0071	0.6460	0.1782	1.1970	[38]
HCl (n-Heptan)	4	0.9435	1.0628	-0.0166	0.6614	0.1770	1.2436	[38]
HCl (Toluol) [b]	6	0.9121	0.9146	0.0239	-0.5493	-1.0284	0.2326	[28]
CCl ₄ (Cyclohexan)	4	0.9675	0.8051	0.0462	-0.6694	0.1795	-0.9586	[39]
Fluoranil (CCl ₄)	4	0.9675	0.7979	0.0444	-0.5534	0.2003	-0.8525	[40]
Br ₂ (CCl ₄)	5	0.8755	0.6502	0.0470	0.1090	0.0695	0.0943	[41]
Fluoranil (CHCl ₃)	4	0.9722	0.6442	0.0371	-0.5430	0.2022	-0.6693	[40]
SO ₃ (CCl ₄)	6	0.8830	0.5154	0.0304	-0.4633	0.1958	-0.5048	[42]
Pyromellitsäuredianhydrid (CCl ₄)	5	0.8702	0.4705	0.0470	0.0329	0.0845	0.0207	[43]
JCl (CCl ₄)	6	0.9502	0.4671	0.0519	-0.5704	0.2005	-0.5235	[44, 45]
J ₂ (CCl ₄)	6	0.8614	0.4536	0.1099	-0.7474	0.1978	-0.7347	[45]
Tetracyanäthylen (CH ₂ Cl ₂)	6	0.9599	0.4263	0.0354	-0.5830	0.2216	-0.4834	[46]
Chloranil (Cyclohexan)	4	0.9672	0.3967	-0.0018	-0.6118	0.1734	-0.4189	[47]
Ag [®] (H ₂ O/CH ₃ OH)	6	-0.4434	-0.7016	0.2481	0.6600	-0.0415	1.9495	[48]

[a] Vgl. Fußnote [a] in Tabelle 2.

[b] Werte mit NO₂[®]BF₄[®]/Sulfolan siehe Abb. 2, mit Mischsäure/Sulfolan siehe Abb. 4.

lierten Reaktionen^[*]. Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit kann aber auch durch die Bildungsgeschwindigkeit des Stoßkomplexes beeinflusst sein; wir nennen die Reaktion dann *stoßkontrolliert*.

Bei den mischungskontrollierten Reaktionen haben wir es mit *makroskopischen*, bei den stoßkontrollierten mit *mikroskopischen* Diffusionseffekten zu tun. Beide können die gemessene Kinetik einer Reaktion und somit auch die Selektivität von Konkurrenzreaktionen entscheidend maskieren. Es gilt dabei, den Einfluß der Diffusion auf verschiedene Selektivitäten klar zu unterscheiden: Während die Stellungsselektivität vor allem von der Erfolgswahrscheinlichkeit der Zusammenstöße im Stoßkomplex und somit nicht direkt von Diffusionseffekten abhängt, ist die Substratspezifität diffusionskontrollierter Reaktionen meist verfälscht. Dies scheint uns u. a. bei den elektrophilen aromatischen Substitutionen, die in polaren aprotischen Lösungsmitteln mit vorgebildeten elektrophilen Reagentien (insbesondere mit Nitrilsalzen) durchgeführt werden, sowie bei Nitrierungen hochreaktiver Aromaten mit konventionellen Nitriermitteln (Mischsäure) der Fall zu sein: Aus einer Reihe unabhängiger Arbeiten geht hervor, daß diese Substitutionen so rasch sind, daß Diffusionseffekte eine entscheidende Rolle spielen.

Olah und Overchuk^[54] zeigten, daß Versuche von Tolgyesi^[55] nicht als sichere Beweise für Mischungseffekte gelten können, doch gelang es Moodie, Schofield et al.^[56] nachzuweisen, daß bei der Nitrierung von Benzol und seinen methylierten Derivaten in Schwefelsäure die Reaktionsgeschwindigkeit nicht – wie zunächst erwartet werden könnte – mit zunehmender Zahl von Methylgruppen ansteigt, sondern daß sie vielmehr einem Grenzwert zustrebt, welcher der Bildungsgeschwindigkeit des Stoßkomplexes zwischen dem Nitril-Ion und dem Benzol-Derivat entspricht. Zwar wird bei solchen stoßkontrollierten Reaktionen, in Übereinstimmung mit Olahs Postulat, der geschwindigkeitslimitierende Übergangszustand extrem „früh“ (a schwach negativ) überschritten, doch sind mit den heutigen Methoden grundsätzlich keine Aussagen über die Struktur dieses Übergangszustandes möglich. Aus diesem Grund ist der Korrelationskoeffizient r der Nitrierungen mit HNO_3 in H_2SO_4 (Tabelle 2) wesentlich niedriger als derjenige aller anderen Reaktionen. Ferner konnten auch Ridd et al.^[52, 53] zeigen, daß das Produktverhältnis der Nitrierung von Bibenzyl *scheinbar* andeutet, daß die Zweitnitrierung (im noch nicht substituierten Phenylring) rascher erfolgt als die Einführung der ersten Nitrogruppe.

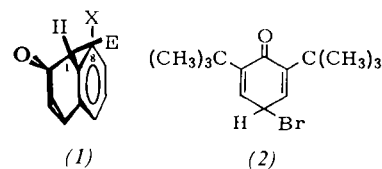
[*] Die Ausdrücke *mischungs-* oder *stoßkontrolliert* (oder allgemein: *diffusionskontrolliert*) können insofern irreführend sein, als nur jene Reaktionen ausschließlich durch Diffusion *kontrolliert* werden, d. h. Aktivierungsenergien von 2,5–8,4 kJ/mol (= 0,6–2 kcal/mol) haben, bei denen sich entlang des Diffusionsweges (ausgenommen am Ende) keine Reaktionszentren befinden. Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ist dann lediglich proportional zum Diffusionskoeffizienten und unabhängig von der Geschwindigkeitskonstanten der eigentlichen chemischen Umsetzung. Eine prinzipiell andere Situation ergibt sich aber, wenn entlang des Diffusionsweges immer wieder neue Reaktionszentren gebildet werden. Im stationären Zustand ist dann die gemessene maximale Geschwindigkeit proportional zur Wurzel aus dem Produkt von Diffusionskoeffizient und der Geschwindigkeitskonstanten der chemischen Umsetzung. Die gemessene Aktivierungsenergie wird dann $(E_{\text{AD}} + E_{\text{AR}})/2$ sein, wobei E_{AD} die Aktivierungsenergie der Diffusion (2,5–8,4 kJ/mol) und E_{AR} jene der chemischen Reaktionen (60–100 kJ/mol) ist. Es wäre in diesem Fall sinnvoller, von *diffusionsmaskierten* Reaktionen zu sprechen.

Ein vollkommen analoges Resultat ergibt sich – wie bereits seit 1870 bekannt^[57] – bei der Nitrierung von Durol, bei der man unter konventionellen Bedingungen auch bei einem stöchiometrischen 1:1-Verhältnis der Edukte praktisch ausschließlich Dinitrodurol (in knapp 50-proz., d. h. der zu erwartenden Ausbeute) erhält. Wie wir in unserem Laboratorium kürzlich fanden^[58], ist das Verhältnis von Mono- zu Dinitrodurol abhängig von der Konzentration der Ausgangsstoffe (bei stöchiometrischem Verhältnis 1:1) und den Mischungsbedingungen. Es konnte auch gezeigt werden, daß durch Zusatz geringer Wassermengen die Ausbeute an Mononitrodurol von wenigen Prozent bis auf 83% gesteigert werden kann. Die theoretische Auswertung dieser Resultate durch Rys^[59] ergab eindeutig, daß es sich um einen mischungskontrollierten Vorgang handelt und daß bei zwei konkurrierenden Substraten die Produktverhältnisse über das Verhältnis der eigentlichen Geschwindigkeitskonstanten nur bedingt etwas aussagen können.

4. Instrumentalanalytische Untersuchungen an sich anreichernden Addukten bei elektrophilen und nucleophilen Substitutionsreaktionen

Wie sind die Beobachtungen an Reaktion (6) (Abschnitt 3) zu verstehen? Die Geschwindigkeitskonstante k_2 für die Reaktion des σ -Komplexes zu den Produkten muß – im Gegensatz zu k_1 und k_{-1} – unter den folgenden Voraussetzungen von der Größe des Substituenten X in 8-Stellung abhängen^[21]:

1. C-1-H- und C-1-E-Bindung sind *asymmetrisch* in bezug auf die Ebene des Benzolrings (1). Der elektrophile Substituent E befindet sich in pseudoaxialer, das abzuspaltende Proton in pseudoäquatorialer Stellung. Erst nachdem im Rearomatisierungs-Prozeß des σ -Komplexes das abzuspaltende Proton von der Base angegriffen worden ist, erfolgt synchron mit der Protonabspaltung das „Einschwingen“ von E in die Ebene des entstehenden Naphthalinkernes. Nur während dieses „Einschwingens“ von E kommt die sterische Wechselwirkung mit dem Substituenten X zur Geltung.



2. Ein qualitativ ähnliches Bild ergibt sich auch bei Annahme einer *symmetrischen* Anordnung der Bindungen in 1-Stellung. Die sterische Hinderung der zweiten Stufe ist auf das „Einschwingen“ des Phenylazorestes aus einer *wenig* behinderten Lage im σ -Komplex in das sterisch gespannte, planare aromatische System des Endproduktes zurückzuführen.

Unter anderem werden für den σ -Komplex^[60] aus 2-Naphthol-1-sulfonsäure und Diazonium-Ionen und für 4-Brom-2,6-di-tert.-butyl-2,5-cyclohexadienon (2)^[61]

asymmetrische Anordnungen der Substituenten an den sp^3 -C-Atomen diskutiert^[*]. Simon, Zollinger et al. haben im σ -Komplex der Bromierung von 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure eine pseudoäquatoriale Lage des Protons am tetragonalen C-1-Atom angenommen^[10]. Die Jodierung führt unter den gleichen Bedingungen zum π -Komplex^[10].

Graduelle Unterschiede in den sterischen Wechselwirkungen des Elektrophils mit dem Substituenten X im Substrat sind unseres Erachtens die Ursache für zwei Extremfälle. Einerseits entsteht in Reaktion (6) der σ -Komplex mit einer vom Volumen des Substituenten X unabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_1 ; nur k_2 der Rearomatisierung wird beeinflusst. Andererseits ist die Bildung des π -Komplexes aus 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure und Jod der Extremfall einer Reaktion, in der zufolge größerer sterischer Wechselwirkungen bereits k_1 des seitlichen Angriffes des Elektrophils beeinflusst wird. Im zuletzt genannten Beispiel ist die sterische Behinderung dieses Angriffes durch das Elektrophil so groß, daß nur der π -Komplex gebildet wird. Auch zwischen den oben diskutierten Strukturen (1. und 2.) bestehen nur graduelle Unterschiede, die uns allerdings im Zusammenhang mit reaktionsmechanistischen Untersuchungen und besonders bei sich anreichernden Zwischenprodukten von grundlegendem Interesse scheinen.

Unsere Postulate asymmetrischer σ -Komplexe stehen im Gegensatz zur Whelandschen Vorstellung von symmetrischen σ -Komplexen^[62]. Zwei prinzipiell verschiedene Ursachen für die Asymmetrie cyclohexadienonartiger σ -Komplexe wären einerseits die *Nichtplanarität* des Cyclohexadienonteiles der Moleküle und andererseits *sterische Wechselwirkungen* von Substituenten. Die Nichtplanarität wäre zwangsläufig mit einer asymmetrischen Anordnung der Substituenten am sp^3 -hybridisierten C-Atom verbunden. Sterische Wechselwirkungen jedoch könnten auch in einem an und für sich *planaren* Zwischenprodukt dessen Asymmetrie verursachen.

Im folgenden sei anhand von Beispielen diskutiert, was bis heute über die Struktur von Zwischenprodukten heterolytischer aromatischer Substitutionen bekannt ist und welche Schlußfolgerungen aus bekannten Strukturen von Modellverbindungen möglich sind.

Cyclohexan ist planarer als man aufgrund von Dreiding-Modellen annehmen würde. Seine partielle Einebnung ist mit einer Aufweitung der C—C—C-Winkel von $109^\circ 28'$ auf ca. 112° verbunden^[63]. Bereits das Einführen nur einer Doppelbindung verursacht eine weitere, beträchtliche Einebnung des Ringes. Daher werden in Cyclohexen die Substituenten an den Atomen C-3 und C-6 als *pseudo-axial* und -äquatorial bezeichnet^[64]. Die sechsgliedrigen Ringe in Cyclohexadienonen werden aus fünf trigonalen und nur einem sp^3 -hybridisierten C-Atom gebildet. Wie groß ist daher die Tendenz derartiger Moleküle, planar und damit symmetrisch hinsichtlich der Bindungen am sp^3 -C-Atom zu sein?

Dreiding-Modelle zeigen, daß in 2,4-cyclohexadienonartigen σ -Komplexen das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe

und der pseudoäquatoriale Substituent am C-6-Atom sich in verdeckter Stellung befinden. Um zwei Substituenten in einem gesättigten Kohlenwasserstoff in verdeckte Stellung zu bringen, sind ca. 12 kJ/mol (2.8 kcal/mol) erforderlich. Die Öffnung eines C—C—C-Winkels um 5° verlangt einen Energiebetrag von nur 2 kJ/mol, und die Energieschwelle für die Torsion um eine Einfachbindung an einer C=O-Bindung beträgt ca. 3.5 kJ/mol^[65]. Diese Zahlen mögen ein Hinweis darauf sein, daß die Konformationen, die sich aufgrund von Modellen ergeben, nur angenähert richtig und die tatsächlichen Verhältnisse im Molekül beträchtlich verschieden sein können.

Die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten substituierter 2,4- und 2,5-Cyclohexadienone und von Derivaten im weiteren Sinne wurden systematisch untersucht^[66]. Über ihre Konformation ist jedoch sehr wenig bekannt.

Als Untersuchungsmethoden bieten sich in erster Linie die Kernresonanzspektroskopie und die Röntgen-Strukturanalyse an. Letztere liefert naturgemäß die genauesten Aussagen über den räumlichen Bau von Molekülen. Unseres Wissens sind überraschenderweise – *p*-Dienone bilden den Chromophor zahlreicher Naturstoffe – noch keine röntgen-strukturanalytischen Daten von Cyclohexadienon-Derivaten zugänglich^{[*][**]}.

Für Cyclohexadienon-Derivate im engeren Sinne liegen systematische Untersuchungen der Protonenresonanzspektren vor^[68]. Sie zeigen, daß diese Dienone, da man größere Aktivierungsenergien für Konformationsumwandlungen ausschließen kann, bei Raumtemperatur zumindest statistisch planar sind. Um zwischen statistischer und tatsächlicher Planarität zu unterscheiden, ist es erforderlich, die Temperaturabhängigkeit der Kernresonanzspektren zu prüfen. Wenn es sich in noch ausstehenden Untersuchungen ergeben sollte, daß auch bei tiefen Temperaturen nicht zwei Konformere nachgewiesen werden können, so ist das allerdings kein Beweis dafür, daß die Moleküle planar sind. Es wäre möglich, daß die Aktivierungsenergien der Konformationsisomerisierungen zu klein sind, um die Gleichgewichte einfrieren zu können. In reaktionsmechanistischer Hinsicht kann solchen Gleichgewichten dann jedoch keine Bedeutung beigemessen werden.

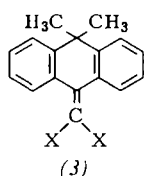
Sind in Cyclohexadienon-Derivaten größere sterische Wechselwirkungen zwischen Substituenten vorhanden, so kann die Aktivierungsenergie für Konformationsisomerisierungen soweit erhöht sein, daß zwei Konformere nachgewiesen werden können. In den Protonenresonanzspektren von 9,10-Dihydro-9,9-dimethyl-10-methylen-anthracen und Derivaten (3) wurden in Abhängigkeit von Temperatur und Substituenten X an der Methylengruppe

[*] Röntgen-Strukturanalysen und CNDO/2-Rechnungen von Cyclohexadienon-Derivaten sind auf unsere Anregung bei Prof. M. Simonetta, Universität Mailand, in Arbeit. Kürzlich konnte die Röntgen-Strukturanalyse von 10-Bromanthron, das dem σ -Komplex der Bromierung von 9-Anthrol entspricht, abgeschlossen werden. Der mittlere Ring dieser Verbindung ist wannenartig, d. h. nicht eben [67]. Die CNDO/2-Berechnungen von M. Simonetta am σ -Komplex der Azokupplung von 2-Naphthol ergaben, daß eine *pseudo-axiale* Stellung des eintretenden Arylazoreses wahrscheinlich ist.

[**] Anmerkung bei der Korrektur. 11. Sept. 1972: Eine kürzlich veröffentlichte Röntgen-Strukturanalyse des Spiro[5.5]undeca-1,4-dien-3-on zeigt, daß sein Cyclohexadienon-Ring planar ist (H. Koyama u. T. Irie, J. C. S. Perkin II 1972, 351).

[*] Völlig offen ist die Frage, ob nach dem Angriff des Diazonium-Ions die Azogruppe *cis*- oder *trans*-Konfiguration besitzt.

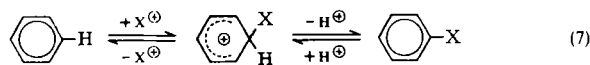
für die beiden Methylgruppen in 9-Stellung ein oder zwei Signale gefunden^[69].



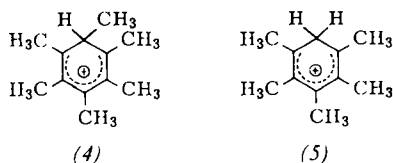
Man kann somit von einer pseudoaxialen und einer pseudoäquatorialen Methylgruppe sprechen. Die Autoren schließen daraus, daß (3) analog zu 9,10-Dihydroanthracen, von dem eine Röntgen-Strukturanalyse vorliegt^[70], in der Wannen-Konformation existiert. 10,10-Dimethyl- und 10,10-Diäthylanthron zeigen bei Raumtemperatur äquivalente Substituenten^[71]. Ebenso wurde für die Methylgruppen in 2-Formyl-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadienon im Protonenresonanzspektrum ein Singulett gefunden^[72]. In diesen und anderen Fällen sollten Kernresonanz-Untersuchungen bei tieferen Temperaturen weitere Hinweise liefern^[73].

Findet man im Kernresonanzspektrum Kopplungen von Kernen eines Substituenten am sp^3 -hybridisierten C-Atom mit Kernen des Ringes, so ist es prinzipiell möglich, mit Hilfe der Theorie solcher Spin-Spin-Wechselwirkungen von der Größe der Kopplungskonstanten auf die Konformation am sp^3 -hybridisierten C-Atom zu schließen. Unter der Einschränkung, daß die Karplusschen Gleichungen^[74] nicht exakt auf Dienon-Systeme angewendet werden dürfen, wurde für (2) ein Diederwinkel von ca. 44° errechnet^[61]. Derartigen Schlußfolgerungen darf jedoch auch wegen der großen Substituentenabhängigkeit der Kopplungskonstanten kein beweisender Charakter zugeschrieben werden, solange sie nicht durch geeignete Modellverbindungen gestützt werden. Einen Fortschritt in dieser Richtung brachten Berechnungen der Kopplungskonstanten in Benzolenium-Ionen von Colpa, MacLean und Mackor^[75, 76].

Benzolenium-Ionen (allgemein Arenenium-Ionen)^[29] sind als σ -Komplexe elektrophiler aromatischer Substitutionen zu betrachten^[77].



Das Protonenresonanzspektrum des Hexamethylbenzolenium-Ions (4) zeigt eine Kopplung des sauren Protons mit der *p*-Methylgruppe von 2.0 Hz. Die analoge Kopplung der CH_2 -Protonen im Pentamethylbenzolenium-Ion (5) beträgt 3.5 Hz^[77].

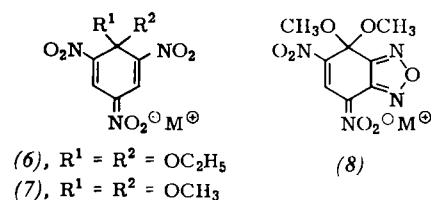


Sterische Wechselwirkungen zwischen $CHCH_3$ -Methylgruppe und den beiden *o*-Methylgruppen in (4) verur-

sachen eine asymmetrische Konformation. Der Winkel zwischen C-H-Bindung und Ebene des Ringes ist von ca. 54° in (5) auf ca. 35° erniedrigt, woraus die kleinere Kopplungskonstante in (4) resultiert^[77].

Die Protonenresonanzspektren von 9- H^+ - und 10- H^+ -9-Äthyl-10-methylantracenium-Ion sowie von 10,10-Dimethyl- und 10,10-Diäthyl-9-hydroxyanthracenium-Ionen sind im Bereich von -20 bis $+70^\circ C$ temperaturunabhängig^[71]. Unter Berücksichtigung älterer Arbeiten^[69, 70] betrachten wir Wannen-Konformationen mit sehr kleinen Isomerisierungsenergien als wahrscheinlich. Isolierbare Arenenium-Salze sind vermutlich für Röntgen-Strukturanalysen zu instabil^[78].

Von den oben diskutierten σ -Komplexen elektrophiler aromatischer Substitutionen sind bis heute keine Röntgen-Strukturanalysen bekannt, wohl aber von drei anionischen σ -Komplexen nucleophiler aromatischer Substitutionen^[79]. Simonetta et al.^[80] und Tanaka et al.^[81] bestimmten die Kristallstrukturen von (6) bzw. (7), Palenik und Messmer jene von (8)^[82].



Sowohl die Pikryläther-Addukte (6) und (7) als auch das Dinitrobenzofurazan-Addukt (8) besitzen planare Ringsysteme. Die planare Anordnung von fünf sp^2 - und einem sp^3 -hybridisierten Ring-C-Atomen führt zu einer Öffnung der C—C—C-Winkel an den trigonalen C-Atomen von 120° bis auf maximal 127° . Wie zu erwarten, ist die Planarität dieser σ -Komplexe mit einer symmetrischen Stellung der Substituenten $R^1 = R^2$ am tetragonalen C-Atom verbunden. Nur in dieser symmetrischen Stellung werden sterische Wechselwirkungen auf ein Minimum reduziert. Die interessanteste Frage werden jedoch erst zukünftige Strukturanalysen beantworten: Welche Struktur besitzen Meisenheimer-Komplexe, die am tetragonalen C-Atom durch $R^1 \neq R^2$ substituiert sind?

Protonenresonanzspektren von Meisenheimer-Komplexen, in denen R^1 nicht gleich R^2 ist und R^1 gleich H, wurden unseres Wissens noch nicht zu quantitativen Konformationsanalysen herangezogen^[83].

Von σ -Komplexen zu unterscheiden sind π - und Molekül-Komplexe als Addukte. Ihr Nachweis als Zwischenprodukte in heterolytischen aromatischen Substitutionen ist experimentell fast ausnahmslos^[4, 10, 11, 36a] sehr schlecht belegt. Wir verweisen hier auf die ausgezeichnete Zusammenfassung von Banthorpe^[4].

5. Ausblick

Die bis heute zugänglichen Röntgen-Strukturanalysen von Meisenheimer-Komplexen bestätigen, daß diese σ -Komplexe, sofern sie am tetragonalen C-Atom zwei gleiche

Substituenten tragen, eine planare Anordnung der Ringatome und eine symmetrische Stellung der Substituenten besitzen. Zukünftige Untersuchungen werden zeigen, welche Konformationen für ungleich substituierte Verbindungen die günstigsten sind.

Über Konformationen kationischer σ -Komplexe und cyclohexadienonartiger Zwischenprodukte ist noch wenig bekannt. Röntgen-strukturanalytische Daten dürfen jedoch nicht uneingeschränkt auf Molekülzustände in Lösung übertragen werden, da zwischenmolekulare Kräfte in Kristallen Konformationen zu beeinflussen in der Lage sind. Gerade im Zusammenhang mit kinetischen Untersuchungen wird es daher von größtem Wert sein, die in der Kernresonanzspektroskopie vorhandenen Möglichkeiten zu nutzen, um zu für die Kinetik relevanten Kenntnissen über Konformationen von Zwischenprodukten zu gelangen. Die bisherigen Ergebnisse aus kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen an Arenenium-Ionen und Cyclohexadienon-Derivaten lassen jedoch den Schluß zu, daß man im Falle von Zwischenprodukten mit großen sterischen Wechselwirkungen durchaus berechtigt ist, asymmetrische Konformationen anzunehmen. Aus verfeinerten MO-Rechnungen sollten ebenfalls Schlüsse auf die relative Energie planarer und nichtplanarer Strukturen σ -komplexartiger Zwischenprodukte gezogen werden können^[67].

Helgstrand sowie Jakubetz und Schuster^[84] haben mit Hilfe der CNDO/2-Methode ermittelt, daß der π -Komplex eines Protons mit Benzol ($C_6H_6 \cdots H^+$) unsymmetrisch und um ca. 84 kJ/mol stabiler als der σ -Komplex ist. Da diese Berechnungen jedoch nur für den Gaszustand gelten und weder Solvations- noch Gegenionenwechselwirkungen berücksichtigen, sind sie für eine Reaktion in Lösung kaum beweisend.

Neben den erwähnten Struktur- (insbesondere Konformations-) Problemen wird auch die Frage studiert werden müssen, ob und wann in heterolytischen aromatischen Substitutionen der hier besprochenen Typen überhaupt mehrere Zwischenprodukte auftreten. Dabei muß die Bedeutung der Mischungs- und Stoßkontrolle – wie Arbeiten von Ridd^[52, 53], Schofield^[56, 85] und von uns^[58, 59] zeigen – bei der Interpretation relativer Reaktivitäten beachtet werden.

Wir danken den Herren Professoren G. A. Olah (Case Western Reserve University, Cleveland), J. H. Ridd (University College, London) und M. Simonetta (Università di Milano) für anregende Diskussionen und die Möglichkeit, in unveröffentlichte Arbeiten Einsicht nehmen zu können, Herrn dipl. ing. chem. F. Pfister (ETH) für die Zusammenstellung und Auswertung der Daten der Tabellen 2 und 3, sowie dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften für die finanzielle Unterstützung hier diskutierter Forschungsergebnisse (Projekt Nr. 2.245.69).

Eingegangen am 23. September 1971 [A 906]

[1] Als Glanzstück dieser Arbeiten stehen nach wie vor die Untersuchungen über die Nitrierreagentien hervor: C. K. Ingold, E. D. Hughes et al., J. Chem. Soc. 1938, 929, 1950, 2400–2552.

[2] M. J. S. Dewar, Nature 156, 784 (1945); The Electronic Theory of Organic Chemistry, Clarendon Press, Oxford 1949.

[3] R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. 74, 811 (1952); J. Phys. Chem. 56, 801 (1952).

[4] Zur Unterscheidung von π - und Molekül-Komplexen siehe D. V. Banthorpe, Chem. Rev. 70, 295 (1970).

[5] R. Huisgen, Angew. Chem. 82, 783 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 751 (1970).

[6] M. Bodenstein, Z. Phys. Chem. 85, 329 (1913).

[7] J. F. Bunnett u. J. J. Randall, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6020 (1958); J. F. Bunnett u. R. H. Garst, ibid. 87, 3875, 3879 (1965).

[8] H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 38, 1597, 1617, 1623 (1955).

[9] P. B. D. de la Mare u. J. H. Ridd: Aromatic Substitution. Butterworth, London 1959, S. 43.

[10] M. Christen, W. Koch, W. Simon u. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 45, 2077 (1962).

[11] S. Koller u. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 53, 78 (1970).

[12] J. A. Orvik u. J. F. Bunnett, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2417 (1970).

[13] P. Rys, A. Schmitz u. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 54, 163 (1971).

[14] P. Rys u. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 49, 761 (1966); P. Rys, Textilveredlung 2, 95 (1967).

[15] Zusammenfassung: L. J. Andrews u. R. M. Keefer: Molecular Complexes in Organic Chemistry. Holden-Day, San Francisco 1964, S. 153 ff; vgl. auch B. Z. Senkowski u. G. S. Panson, J. Org. Chem. 26, 943 (1961).

[16] R. Nakane, A. Natsubori, O. Kurihara u. T. Oyama, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3597 (1965); 88, 3011 (1966); 91, 4528 (1969); J. Org. Chem. 33, 275 (1968); 34, 949 (1969); J. Phys. Chem. 70, 1146 (1966).

[17] L. Melander, Ark. Kemi 17, 291 (1961).

[18] S. M. Shein, L. V. Bryukhovetskaya, A. D. Khmelinskaya, V. F. Starichenko u. T. M. Ivanova, Reakts. Sposobnost Org. Soedin. 6, 1087 (1969); Chem. Abstr. 73, 24629 (1970); N. M. Katkova, V. S. Vainer, V. V. Brovko, S. M. Shein u. Y. N. Molin, Kinet. Katal. 11, 64 (engl. Übers. S. 49) (1970); J. K. Kim u. J. F. Bunnett, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7463, 7464 (1970); J. R. Hazen, unveröffentlicht.

[19] Zusammenfassung: L. M. Stock u. H. C. Brown, Advan. Phys. Org. Chem. 1, 35 (1963).

[20] Weitere, Gl. (5) grundsätzlich analoge Korrelationen sind zusammenfassend diskutiert worden: R. O. C. Norman u. R. Taylor: Elektrophilic Substitution in Benzenoid Compounds. Elsevier, Amsterdam 1965, Kap. 11.

[21] F. Snyckers u. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 53, 1294 (1970).

[22] R. Taylor, J. Chem. Soc. B 1971, 255, und frühere Arbeiten.

[23] E. L. Mackor, A. Hofstra u. J. H. van der Waals, Trans. Faraday Soc. 54, 66, 187 (1958).

[24] G. A. Olah, Accounts Chem. Res. 4, 240 (1971).

[25] G. A. Olah, M. Tashiro u. S. Kobayashi, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6369 (1970).

[26] Vgl. dazu auch H. C. Brown u. L. M. Stock, J. Amer. Chem. Soc. 79, 1421, 5175 (1957).

[27] G. A. Olah, S. J. Kuhn u. S. H. Flood, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4571 (1961).

[28] Nach [15], S. 93.

[29] Entsprechend einem Vorschlag von G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 94, 808 (1972), Angew. Chem., im Druck, verwenden wir an Stelle des bis jetzt gebräuchlichen Ausdrucks „Benzenonium-Ion“ für den σ -Komplex $C_6H_6^+$ mit koordinativ dreiwertigem kationischem Kohlenstoff den Ausdruck „Benzolenium-Ion“ (allgemein: „Arenenium-Ion“).

[30] G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood u. J. C. Evans, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3687 (1962).

[31] Tabelle 2 enthält für Vergleichszwecke auch drei Reaktionen, für die nur von zwei Benzol-Derivaten die Reaktionsgeschwindigkeiten bekannt sind. Für die Berechnung von \bar{r} wurden sie nicht berücksichtigt.

[32] Da es anders als bei σ -Komplexen strukturell sehr verschiedene π - und Molekül-Komplexe^[4] gibt, haben wir in Tabelle 3 die Produktverhältnisse der Nitrierungen mit den Stabilitäten von 15 π -Komplexen verglichen.

[33] L. M. Stock u. A. Himoe, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4605 (1961); L. J. Andrews u. R. M. Keefer, ibid. 81, 1063 (1959); P. B. D. de la Mare et al., J. Chem. Soc. 1958, 2756.

[34] R. G. Coombes, D. H. G. Crout, J. G. Hoggett, R. B. Moodie u. K. Schofield, J. Chem. Soc. B 1970, 347.

[35] C. W. F. Kort, Dissertation, Universität Amsterdam 1970; C. W. F. Kort u. H. Cerfontain, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 865 (1967); 87, 24 (1968); 88, 860, 1298 (1969).

[36] a) R. W. Bott, C. Eaborn u. J. A. Waters, J. Chem. Soc. 1963, 681; vgl. auch R. W. Bott, C. Eaborn u. P. M. Greasley, ibid. 1964, 4804; b) C. Eaborn u. J. A. Waters, ibid. 1961, 542.

[37] H. D. Anderson u. D. L. Hamnick, J. Chem. Soc. 1950, 1089.

[38] H. C. Brown u. J. J. Melchior, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5269 (1965).

[39] D. R. Rosseinsky u. H. Kellawi, J. Chem. Soc. A 1969, 1207.

[40] N. M. D. Brown, R. Foster u. C. A. Fyfe, J. Chem. Soc. B 1967, 406.

- [41] R. M. Keefer u. L. J. Andrews, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4677 (1950).
- [42] L. J. Andrews u. R. M. Keefer, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4169 (1951).
- [43] L. L. Ferstandig, W. G. Toland u. D. Heaton, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1151 (1961).
- [44] N. Ogimachi, L. J. Andrews u. R. M. Keefer, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4202 (1955).
- [45] L. J. Andrews u. R. M. Keefer, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4500 (1952).
- [46] R. E. Merrifield u. W. D. Phillips, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2778 (1958).
- [47] R. Foster, D. L. Hammick u. B. N. Parsons, J. Chem. Soc. 1956, 555.
- [48] N. Ogimachi, L. J. Andrews u. R. M. Keefer, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2210 (1956).
- [49] G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 77, 334 (1955). Das sogenannte Hammond-Postulat ist in etwas anderer Form bereits früher von anderen Autoren aufgestellt worden: M. G. Evans u. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 32, 1340 (1936) und R. P. Bell, Proc. Roy. Soc. A 154, 414 (1936). M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1969, S. 284, bezeichnet es deshalb als BEP-Postulat.
- [49a] G. A. Olah et al., J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- [49b] P. C. Myhre, J. Amer. Chem. Soc., im Druck (Arbeit an der ETH Zürich).
- [49c] Zum Begriff der ipso-Addition vgl. C. L. Perrin, J. Org. Chem. 36, 420 (1971); P. B. Fischer u. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta, im Druck.
- [50] A. A. Frost u. R. G. Pearson: Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1964; Z. G. Szabo in C. H. Bamford u. C. F. H. Tipper: Comprehensive Chemical Kinetics. Elsevier, Amsterdam 1969, Bd. 2, S. 1.
- [51] J. Wei, J. Catalysis 3, 299 (1964).
- [52] P. F. Christy, J. H. Ridd u. N. D. Stears, J. Chem. Soc. B 1970, 797.
- [53] J. H. Ridd, Accounts Chem. Res. 4, 248 (1971).
- [54] G. A. Olah u. N. A. Overchuk, Can. J. Chem. 43, 3279 (1965).
- [55] W. S. Tolgyesi, Can. J. Chem. 43, 343 (1965).
- [56] R. G. Coombes, R. B. Moodie u. K. Schofield, J. Chem. Soc. B 1968, 800; J. G. Hoggett, R. B. Moodie u. K. Schofield, ibid. B 1969, 1; Chem. Commun. 1969, 605; [85], Kap. 2.5.
- [57] R. Fittig u. P. Jannasch, Z. für Chemie 1870, 162. Weitere ältere Literatur vgl. [55].
- [58] S. B. Hanna, E. Hunziker, T. Saito u. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 52, 1537 (1969); E. Hunziker, J. R. Penton u. H. Zollinger, ibid. 54, 2043 (1971).
- [59] P. Rys, Habilitationsarbeit, ETH Zürich 1970.
- [60] A. P. Jaecklin, P. Skrabal u. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 54, 2870 (1971).
- [61] W. Koch u. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 48, 554 (1965).
- [62] G. W. Wheland, J. Amer. Chem. Soc. 64, 900 (1942).
- [63] M. Davis u. O. Hassel, Acta Chem. Scand. 17, 1181 (1963).
- [64] E. L. Eliel: Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 291.
- [65] J. Dale, Angew. Chem. 78, 1070 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1000 (1966).
- [66] Siehe z.B. B. B. Miller in B. S. Thyagarajan: Mechanisms of Molecular Migrations. Interscience, New York 1968, Bd. 1, S. 247.
- [67] T. Beringhelli d'Alfonso, R. Destro u. M. Simonetta, noch unveröffentlicht.
- [68] W. Regel u. W. von Philipsborn, Helv. Chim. Acta 51, 867 (1968); 52, 1354 (1969).
- [69] D. Y. Curtin, C. G. Carlson u. C. G. McCarty, Can. J. Chem. 42, 565 (1964).
- [70] W. G. Ferrier u. J. Iball, Chem. Ind. (London) 1954, 1296.
- [71] D. M. Brouwer u. J. A. van Doorn, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 89, 88 (1970).
- [72] H. V. Secor, M. Bourlas u. J. F. De Bardeleben, Experientia 27, 18 (1971).
- [73] G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly u. G. D. Mateescu, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2034 (1972), haben im NMR-Spektrum des Benzolenium- und anderer Arenenium-Ionen bis -125°C keine Aufspaltung des CH_2 -Singulett gefunden.
- [74] M. Karplus, J. Chem. Phys. 30, 11 (1959).
- [75] J. P. Colpa, C. MacLean u. E. L. Mackor, Tetrahedron 19, Suppl. 2, 65 (1963).
- [76] Vgl. auch A. W. Brinkmann, M. Gordon, R. G. Harvey, P. W. Rabideau, J. B. Stothers u. A. L. Ternay, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 92, 5912 (1970).
- [77] D. M. Brouwer, E. L. Mackor u. C. MacLean in G. A. Olah u. P. von R. Schleyer: Carbonium Ions. Wiley, New York 1970, Bd. 2, S. 837.
- [78] G. A. Olah u. M. W. Meyer in G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Interscience, New York 1963, Bd. 1, S. 731.
- [79] Vgl. auch die Zusammenfassungen von M. R. Crampton, Advan. Phys. Org. Chem. 7, 211 (1969); T. N. Hall u. C. F. Poranski in H. Feuer: The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups. Interscience, New York 1970, Teil 2, S. 329; M. J. Strauss, Chem. Rev. 70, 667 (1970).
- [80] R. Destro, C. M. Gramaccioli u. M. Simonetta, Acta Cryst. 24 B, 1369 (1968).
- [81] H. Ueda, N. Sakabe, J. Tanaka u. A. Furusaki, Bull. Chem. Soc. Jap. 41, 2866 (1968).
- [82] G. G. Messmer u. G. J. Palenik, Chem. Commun. 1969, 470.
- [83] Vgl. eine qualitative Interpretation von C. A. Fyfe, Can. J. Chem. 46, 3047 (1968).
- [84] E. Helgstrand, Acta Chem. Scand. 24, 3687 (1970); W. Jakubetz u. W. Schuster, Tetrahedron 27, 101 (1971); Angew. Chem. 83, 499 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 497 (1971).
- [85] J. G. Hoggett, R. B. Moodie, J. R. Penton u. K. Schofield: Nitration and Aromatic Reactivity. Cambridge University Press, Cambridge 1971, S. 117.