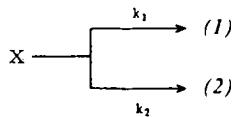


- [3] Azoverbindungen des Typs $X-N=N-Y$ sind jedoch bekannt:
a) $X=CR_3$, $Y=SiR_3$; U. Wannagat u. C. Krüger, Z. Anorg. Allg. Chem. 326, 288 (1964); b) $X=CR_3$, $Y=GeR_3$; N. Wiberg u. M. Veith, Chem. Ber. 104, 3191 (1971); c) $X=SiR_3$, $Y=GeR_3$; N. Wiberg, S. K. Vasisth, G. Fischer u. E. Weinberg, ibid. 109, 710 (1976).
- [4] H. Bock, K. Wittel, M. Veith u. N. Wiberg, J. Am. Chem. Soc. 98, 109 (1976). – So ist die fargebende Absorption eines Azostannans bei höheren Wellenzahlen als im Falle von (1) zu erwarten.
- [5] Bildung von $Me_3Ge-O-O-GeMe_3$.
- [6] a) N. Wiberg u. W. Uhlenbrock, J. Organometal. Chem. 70, 239, 249 (1974); b) aus dem Diiminderivat entsteht neben Stickstoff nur das asymmetrische Hydrazinderivat $(Me_2Si)_2N-N(MeGe_2)_2$.
- [7] N. Wiberg u. M. Veith, Chem. Ber. 104, 3176 (1971).
- [8] Hexamethylazostannan sollte daher bereits bevorzugt in Stickstoff und Hexamethyldistannan zerfallen.

Anwendung des Isoselektivitätsprinzips zur Unterscheidung kationischer π - und σ -Komplexe^[**]

Von Bernd Giese und Joachim Stellmach^[*]

Die Anwendung des kinetischen Selektivitätsprinzips, die eine Beziehung zwischen den Konkurrenzkonstanten κ und den Strukturen von Zwischenstufen X postuliert, wird in zunehmendem Maße kritisiert^[1]. Kürzlich konnten wir zeigen, daß die Unterschiede der Aktivierungsenthalpien $\Delta H_2^{\ddagger} - \Delta H_1^{\ddagger}$, die aus der Temperaturabhängigkeit von κ bestimmt werden, viel geeignete Meßgrößen zur Beschreibung von Zwischenstufen sind^[2].



$$\kappa = k_1/k_2$$

$$\lg \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Delta H_2^{\ddagger} - \Delta H_1^{\ddagger}}{2.303 \cdot R \cdot T} - \frac{\Delta S_2^{\ddagger} - \Delta S_1^{\ddagger}}{2.303 \cdot R}$$

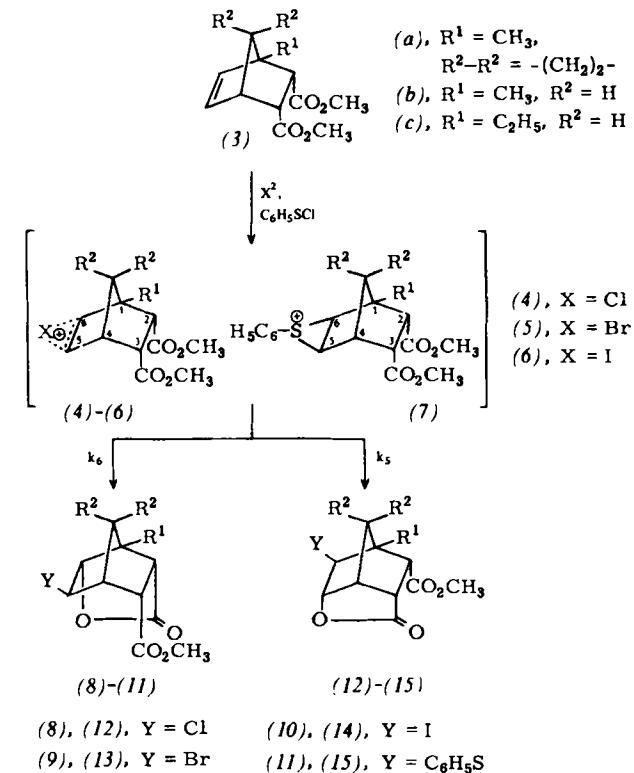
Dabei haben wir die isoselektive Beziehung (a) als neues Kriterium zur Unterscheidung von Zwischenstufen abgeleitet^[2].

$$\delta(\Delta H_2^{\ddagger} - \Delta H_1^{\ddagger}) = T_{is} \cdot \delta(\Delta S_2^{\ddagger} - \Delta S_1^{\ddagger}) \quad (a)$$

Die Indices 1 und 2 stehen für die konkurrierenden Abfangreaktionen von X zu den Verbindungen (1) bzw. (2); δ gibt an, daß nur die Änderungen der Aktivierungsparameter in Beziehung gesetzt werden, die bei struktureller Variation von X auftreten.

Eine erste Anwendung des Isoselektivitätsprinzips auf radikalische Halogenabstraktionen ermöglichte die Unterscheidung von π - und σ -Radikalen^[2]. Um die allgemeine Bedeutung und Brauchbarkeit der Gleichung (a) zu prüfen, haben wir sie jetzt auf ionische Zwischenstufen angewendet, die bei der elektrophilen Anlagerung an Olefine auftreten. Wir haben kürzlich geschlossen, daß bei der Addition von Halogenen und Benzolsulfenychlorid an Norbornendicarbonsäureester (3) intermedient die π -Komplexe (4) bis (6), d. h. verbrückte Ionen mit Elektronenmangelbindungen, bzw. σ -Komplexe (7), d. h. verbrückte Onium-Ionen ohne Elektronenmangelbindungen, entstehen^[3, 4]. Durch intramolekularen *endo*-Angriff der Estergruppen an den Kohlenstoff-Atomen C-6 und C-5 bilden sich die Lactonester (8) bis (15). Die Isomerieverhältnisse (8)/(12) bis (11)/(15) entsprechen den Selektivitäts-

werten k_6/k_5 , weil die Isomerengemische in kinetisch kontrollierten Reaktionen entstehen^[5].



Gemäß Gleichung (b), die durch Subtraktion zweier Eyring-Beziehungen erhalten wird, liefert die Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte k_6/k_5 die Unterschiede der Aktivierungsenthalpien $\Delta H_5^{\ddagger} - \Delta H_6^{\ddagger}$ und der Aktivierungsentropien $\Delta S_5^{\ddagger} - \Delta S_6^{\ddagger}$ für den konkurrierenden *endo*-Angriff an C-5 und C-6 der Zwischenstufen (4) bis (7).

$$\lg \frac{k_6}{k_5} = \frac{\Delta H_5^{\ddagger} - \Delta H_6^{\ddagger}}{2.303 \cdot R \cdot T} - \frac{\Delta S_5^{\ddagger} - \Delta S_6^{\ddagger}}{2.303 \cdot R} \quad (b)$$

Die in Chloroform von -60 bis $+60^\circ C$ durchgeföhrten Messungen sind mit einem mittleren Fehler von $\pm 10\%$ in den Aktivierungsenthalpien und von $\pm 0.3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ in den Aktivierungsentropien behaftet^[6].

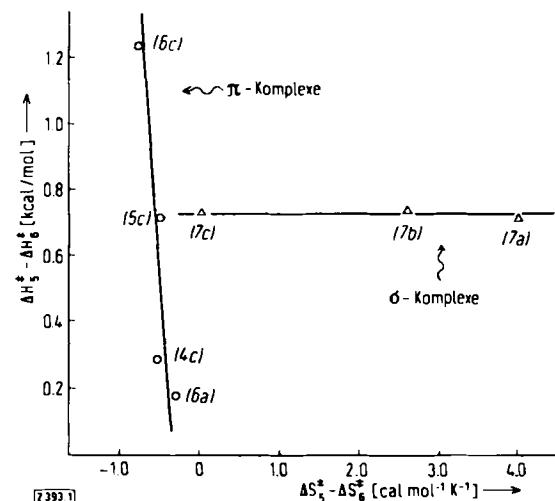


Abb. 1. Beziehung zwischen den Aktivierungsparametern für den konkurrierenden Esterangriff an C-5 und C-6 der Zwischenstufen (4) bis (7) in Chloroform.

[*] Dr. B. Giese und Dipl.-Chem. J. Stellmach
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, 7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Beim Auftragen der Aktivierungsparameter erhält man für die halogen- und die schwefelverbrückten Zwischenstufen der elektrophilen Additionen an (3) je eine Gerade (Abb. 1). Ihre Steigungen entsprechen den Proportionalitätsfaktoren T_{ik} . Diese sind fast unendlich für die halogenhaltigen Zwischenstufen (4) bis (6) und Null für die Zwischenstufe (7). Variationen in den halogenhaltigen Zwischenstufen (4) bis (6) beeinflussen somit überwiegend die Differenzen der Aktivierungsenthalpien $\Delta H_5^{\ddagger} - \Delta H_6^{\ddagger}$, während sich Änderungen in der Zwischenstufe (7) nur in den Differenzen der Aktivierungsentropien $\Delta S_5^{\ddagger} - \Delta S_6^{\ddagger}$ bemerkbar machen. Diese Unterschiede zeigen, daß sich bei der Anlagerung von Halogen an (3) ein anderer Zwischenstufen-Typ bildet als bei der Anlagerung von Benzolsulfenylchlorid.

Eingegangen am 22. Dezember 1975,
ergänzt am 30. Januar 1976 [Z 393]

CAS-Registry-Nummern:

- (3a): 52356-23-7 / (3b): 52356-25-9 / (3c): 52356-29-3 /
 (4a): 58486-19-4 / (4b): 58486-20-7 / (4c): 58486-21-8 /
 (5a): 58486-22-9 / (5b): 58486-23-0 / (5c): 58486-24-1 /
 (6a): 58486-25-2 / (6b): 58486-26-3 / (6c): 58486-27-4 /
 (7a): 58486-28-5 / (7b): 58486-29-6 / (7c): 58486-30-9 /
 (8a): 57199-29-8 / (8b): 58580-15-7 / (8c): 58580-16-8 /
 (9a): 52356-34-0 / (9b): 52356-35-1 / (9c): 52356-37-3 /
 (10a): 58580-17-9 / (10b): 58580-18-0 / (10c): 58580-19-1 /
 (11a): 57199-51-6 / (11b): 58580-20-4 / (11c): 58580-21-5 /
 (12a): 58580-22-6 / (12b): 57199-65-2 / (12c): 58580-23-7 /
 (13a): 52356-42-0 / (13b): 52356-43-1 / (13c): 52356-45-3 /
 (14a): 58580-24-8 / (14b): 57199-08-3 / (14c): 58580-25-9 /
 (15a): 57199-81-2 / (15b): 57199-11-8 / (15c): 58580-26-0 /

Benzolsulfenylchlorid: 931-59-9.

- [1] C. D. Johnson, Chem. Rev. 75, 755 (1975).
 - [2] B. Giese, Angew. Chem. 88, 161 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 174 (1976).
 - [3] B. Giese, Chem. Ber. 108, 2978 (1975).
 - [4] Nomenklatur: G. A. Olah, Angew. Chem. 85, 183 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 173 (1973).
 - [5] B. Giese, Chem. Ber. 108, 2998 (1975).
 - [6] Die kleinen Standardabweichungen in den Unterschieden der Aktivierungsentropien wurden durch Mehrfachbestimmung der Meßwerte über ein Temperaturintervall von 120 °C erreicht.

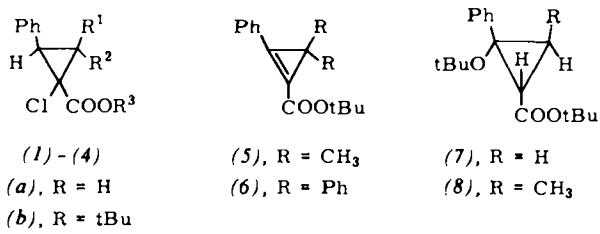


Tabelle 1. Dargestellte Säuren (1a)–(4a), R³=H, und Ester (1b)–(4b), R³=tBu. Die ¹H-NMR- und Massenspektren sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang.

R ¹	R ²	(a) Fp [°C]	(b) Fp [°C] Kp [°C/Torr]
(1)	H	H	96
(2)	H	CH ₃	147
(3)	CH ₃	CH ₃	151
(4)	Ph	Ph	190

Wie erwartet sind die 1-Cyclopropen-1-carbonsäureester (5) und (6) (Tabelle 2) äußerst starke Michael-Acceptoren, die sich nur isolieren lassen, wenn sie auf beiden Seiten des Ringes raumfüllende Substituenten tragen.

Tabelle 2. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen (5)–(8). Alle NMR-Spektren wurden in CCl_4 [δ] aufgenommen.

- (5): Öl; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.41$ (s, 6H), 1.55 (s, 9H), 7.5 (mc, 5H); IR: 1815, 1695 cm^{-1} ; UV: 291 nm (Heptan); MS: kein M $^+$, M $^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ 188 (44 %), M $^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ 187 (84 %), M $^+ - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ 143 (100 %); Hochauflösung: M $^+ - \text{C}_4\text{H}_8$, 187.0743, ber. 187.0749

(6): Fp=110°C. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.59$ (s, 9H), 7.5 (mc, 15H); IR: 1820, 1690 cm^{-1} ; UV: 289 nm (Heptan); MS (Hochauflösung): M $^+$ 368.1773 (7%), ber. 368.1775; M $^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ 312.1105 (23 %), M $^+ - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ 267.1148 (100 %)

(7): Farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.03$ (s, 9H), 1.07 (s, 9H), 1.4 (mc, 1H), 1.9 (mc, 2H), 7.2 (mc, 5H); IR: 1730 cm^{-1} ; MS: kein M $^+$, M $^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ 234 (8 %), M $^+ - 2\text{C}_4\text{H}_8$ 178 (100 %)

(8): Farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.68$ (d, J=6.5 Hz, 3H), 0.97 (s, 9H), 1.49 (s, 9H), 1.90, 2.00 (AB-System, B-Teil als q, J=7+6.5 Hz, 2H), 7.35 (mc, 5H); IR: 1730 cm^{-1} ; MS: kein M $^+$, M $^+ - 2\text{C}_4\text{H}_8$ 192 (59 %), 105 (70 %), 87 (100 %)

[a] (g) in CDCl_3 (WH-270).

(1b) bzw. (2b) ergaben beim Versuch der Eliminierung mit Kalium-*tert*-butanolat neben Polymeren lediglich die Additionsprodukte (7) bzw. (8) in 25–30 % Ausbeute. Selbst mit dem sterisch noch anspruchsvollerem Kalium-3-ethyl-3-pentanolat lieferte (1b) neben viel Polymer geringe Mengen (7). Die Konfiguration von (8) ergibt sich aus dem Angriff des Butanolat-Ions von der unbehinderten Seite und der Koppelungskonstante für *trans*-ständige Cyclopropan-Protonen.

tert-Butyl-2,3,3-triphenyl-1-cyclopropen-1-carboxylat (6)

10 mmol 1,1-Dichlor-2,2,3-triphenylcyclopropan in 50 ml einer Mischung aus THF, Ether und Petrolether (4:1:1 v/v) werden unter Reinst-N₂ bei -105°C tropfenweise mit 10 mmol Butyllithium in Hexan und danach mit überschüssigem, pulverisiertem CO₂ versetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird die stets vorhandene Valeriansäure bei 50°C/0.01 Torr abdestilliert und der Rückstand aus Ether/Petrolether kristallisiert; Ausb. 55% (4a). - 10 mmol (4a) werden in 10 ml wasserfreiem Ether unter N₂ im Bombenrohr mit ca. 10 g Isobutylethen und 0.2 g konz. H₂SO₄ 16 h auf 50°C erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung wird das rohe (4b) an Kieselgel mit Petrolether/Ether (9:1) chromatographiert, Ausb. 62%. - Zu 2 mmol (4b) in 5 ml THF (Reinigung der Reagentien nach^[4]) werden

[*] Prof. Dr. P. Weyerstahl und Dipl.-Chem. V. Sander
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, 1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.