

- [127] G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, J. W. Bassi, G. Allegra, *Chim. Ind. (Milano)* **44**, 532 (1962).
- [128] U. Birkenstock, H. Bönemann, B. Bogdanović, D. Walter, G. Wilke, *Adv. Chem. Ser.* **70**, 250 (1968).
- [129] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **87**, 111 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 104 (1975).
- [130] T. Suzuki, Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 1484 (1970).
- [131] G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro, A. Zambelli, *Atti Accad. Lincei Rend.* **28** (Ser. 8), 539 (1960).
- [132] P. Longi, A. Roggero, *Ann. Chim. (Roma)* **51**, 1013 (1961).
- [133] G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1488 (1962).
- [134] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2561 (1959).
- [135] A. Zambelli, G. Natta, J. Pasquon, *J. Polym. Sci. C* **4**, 411 (1963).
- [136] A. Zambelli, C. Sacchi, *Makromol. Chem.* **175**, 2213 (1974).
- [137] A. Zambelli, C. Tosi, C. Sacchi, *Macromolecules* **5**, 649 (1972).
- [138] A. Zambelli, P. Locatelli, E. Rigamonti, *Macromolecules* **12**, 156 (1979).
- [139] A. Zambelli, C. Wolfgruber, G. Zannoni, F. A. Bovey, *Macromolecules* **7**, 750 (1974).
- [140] P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi in *I. Wender, P. Pino: Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Wiley, New York 1977, S. 124.
- [141] G. Natta, J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 589 (1958).
- [142] A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **88**, 689 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 630 (1976).
- [143] P. Pino, U. W. Suter, P. Neuenschwander, unveröffentlicht. Wir danken Prof. Sinn für ein Muster von mit löslichen Titankatalysatoren hergestelltem Polypropylen.
- [144] P. Pino, A. Oschwald, F. Ciardelli, C. Carlini, E. Chiellini in [67a], S. 25.
- [145] F. Ciardelli, P. Locatelli, M. Marchetti, A. Zambelli, *Makromol. Chem.* **175**, 923 (1974).
- [146] A. Zambelli, G. Gatti, C. Sacchi, W. O. Crain, Jr., J. D. Roberts, *Macromolecules* **4**, 475 (1971).
- [147] A. Zambelli, P. Locatelli, M. C. Sacchi, E. Rigamonti, *Macromolecules*, im Druck.
- [148] C. Wolfgruber, G. Zannoni, E. Rigamonti, A. Zambelli, *Makromol. Chem.* **176**, 2765 (1975).
- [149] P. Pino, O. Piccolo, F. Francalanci, unveröffentlicht.
- [150] A. Zambelli, G. Bajo, E. Rigamonti, *Makromol. Chem.* **179**, 1249 (1978).
- [151] H. B. Charman, E. D. Hughes, C. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2530.
- [152] R. W. Johnson, R. G. Pearson, *Chem. Commun.* **1970**, 986.
- [153] D. Dodd, M. D. Johnson, *Chem. Commun.* **1971**, 571.
- [154] A. Zambelli, G. Allegra, *Macromolecules* **13**, 42 (1980).
- [155] A. Zambelli, P. Locatelli, G. Zannoni, F. A. Bovey, *Macromolecules* **11**, 923 (1978).
- [156] D. G. H. Ballard: *Catalysis Proc. Int. Symp.* Elsevier, Amsterdam 1975, S. 521.
- [157] W. L. Carrick, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6455 (1958).
- [158] T. W. Dolzine, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1737 (1974).
- [159] D. B. Ludlum, A. W. Andersen, C. E. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1737 (1974).
- [160] G. Natta, *Angew. Chem.* **68**, 393 (1956).
- [161] G. Natta, *Experientia Suppl.* **7**, 21 (1957).
- [162] D. C. H. Ballard, D. R. Burnham, D. L. Twose, *J. Catal.* **44**, 116 (1976).
- [163] F. Danusso, D. Sianesi, *Chim. Ind. (Milano)* **44**, 474 (1962).
- [164] M. H. Chisholm, W. S. Johns, *Inorg. Chem.* **14**, 1189 (1975).
- [165] H. F. Klein, R. Hammer, J. Wenninger in [113a], S. 285.
- [166] E. R. Evitt, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3973 (1979).
- [167] E. A. Atteya, Thesis Nr. 5806, ETH Zürich 1976.
- [168] P. Pino, *Adv. Polymer Sci.* **4**, 393 (1965).
- [169] Siehe [76a], S. 236ff.
- [170] P. Pino, G. P. Lorenzi in [31a], S. 1.
- [171] D. G. H. Ballard, *Adv. Catal.* **23**, 263 (1973).
- [172] W. L. Carrick, R. J. Turbett, F. J. Karol, G. L. Karapinka, A. S. Fox, R. N. Johnson, *J. Polym. Sci. A-1*, **10**, 2609 (1972).
- [173] D. R. Armstrong, R. Fortune, P. G. Perkins, *J. Catal.* **42**, 435 (1976).
- [174] A. Yamamoto, T. Yamamoto, *Macromol. Rev.* **13**, 161 (1978).
- [175] P. Pino, G. Fochi, U. Giannini, noch unveröffentlicht.
- [176] P. Pino, G. Guastalla, U. Giannini, noch unveröffentlicht.
- [177] G. Natta, L. Porri, G. Zanini, L. Fiore, *Chim. Ind. (Milano)* **41**, 526 (1959).
- [178] P. Patat, H. Sinn, *Angew. Chem.* **70**, 496 (1958).
- [179] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **79**, 764 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 790 (1967).
- [180] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **71**, 623 (1959).
- [181] P. Pino, F. Ciardelli, G. P. Lorenzi, G. Natta, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1487 (1962).

Chemie in komprimierten Lösungen

Von William J. le Noble und Hartwig Kelm^[*]

Professor Ernst Ulrich Franck zum 60. Geburtstag gewidmet

Im Gegensatz zur üblichen Meinung haben mäßige Drücke oft große Wirkungen auf Reaktionen in Lösung. – Das Volumenprofil einer chemischen Reaktion in Lösung kann mit relativ einfachen Mitteln und hoher Genauigkeit durch den Druckeffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Gleichgewichtskonstante bestimmt werden. Die Faktoren, welche diese Druckeffekte beeinflussen, ähneln den Faktoren für die Entropieeffekte; zwischen beiden besteht eine ungefähre Korrelation. Die Volumenparameter sind jedoch in wesentlich geringerem Ausmaß zufälligen Fluktuationen ausgesetzt und sprechen darüber hinaus die Phantasie des Chemikers wesentlich stärker an. Am höchsten ist jedoch die Tatsache zu werten, daß das Aktivierungsvolumen zusammen mit den leicht bestimmbaren partiellen Molvolumina der Edukte die Gelegenheit bietet, eine Eigenschaft des Übergangszustandes – sein Volumen – auf einfache Weise in absoluter Größenordnung anzugeben. In diesem Beitrag wollen wir die experimentellen Methoden zur Bestimmung von Volumenveränderungen bei chemischen Reaktionen in Lösung beschreiben, diese Volumengrößen interpretieren, einfache Modellreaktionen und Gleichgewichte diskutieren, auf Anwendungsmöglichkeiten in der mechanistischen und synthetischen Chemie hinweisen und schließlich versuchen, die zukünftige Entwicklung abzuschätzen.

[*] Prof. Dr. W. J. le Noble
Department of Chemistry, State University of New York
Stony Brook, New York 11794 (USA)
Prof. Dr. H. Kelm
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Robert-Mayer-Straße 11, D-6000 Frankfurt am Main

1. Einleitung

Die Anwendung erhöhten Druckes auf chemische Reaktionen basiert auf Erkenntnissen über die physikalischen Eigenschaften komprimierter Medien. Die Forscher auf dem

Gebiet der Hochdruckkinetik sind E. U. Franck und seinen Mitarbeitern für ihr Bemühen um die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von Substanzen unter hohem Druck zu Dank verpflichtet. Beispiele dieser hervorragenden Arbeiten sowie weitere Literaturhinweise sind in ^[1] zu finden.

1.1. Einige irrtümliche Eindrücke

Sowohl im Laboratorium als auch in der chemischen Industrie ist die Anwendung erhöhten Druckes auf chemische Reaktionen allgemein verbreitet. Für diejenigen, die nur oberflächlich mit der Druckanwendung vertraut sind, scheint das Ziel fast immer eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit oder eine Verschiebung der Gleichgewichte in eine gewünschte Richtung zu sein. In der Gasphase können in der Tat Änderungen von Geschwindigkeiten und Gleichgewichten in erster Näherung aufgrund der beiden folgenden Annahmen abgeschätzt werden: Die Konstanten für Geschwindigkeit und Gleichgewicht sind unabhängig vom Druck, und die idealen Gasgesetze können angewendet werden. Darüber hinaus mögen vielfach Reaktionen von Verbindungen in Lösung stattfinden, die sich mit ihrer Gasphase im Gleichgewicht befinden. In diesen Fällen können die Konzentrationen der Reaktanden in Lösung nach dem Henryschen Gesetz berechnet werden. Da allgemein bekannt ist, daß die Kompressibilität von Flüssigkeiten und damit die durch Druck verursachte Konzentrationsänderung in Lösung um mehrere Größenordnungen kleiner als in der Gasphase ist, nehmen viele Chemiker an, daß von der Kompression flüssiger Systeme keine wesentlichen Effekte zu erwarten sind. Dieser Eindruck ist nicht richtig. Tatsächlich sind relativ große Effekte durch relativ mäßige Drücke bei solchen Systemen eher die Regel als die Ausnahme. Es ist die Absicht dieses Beitrags, derartige Effekte und ihre Anwendungen zu beschreiben. Dabei soll vor allem ein Eindruck von den Voraussetzungen, den Methoden, den Ergebnissen und den Anwendungsmöglichkeiten vermittelt werden. Es ist nicht beabsichtigt, den Anfänger in technische Details der Experimente einzuweißen. Für derartige Informationen sei auf die Proceedings des „NATO Advanced Study Institute on High Pressure Chemistry“ (1978) verwiesen^[1] sowie auf eine umfassende Zusammenstellung^[2] und auf Besprechungen von Volumenveränderungen bei chemischen Reaktionen^[3].

1.2. Maßeinheiten und physikalische Eigenschaften

In der Hochdruckchemie haben sich während der letzten Jahre die Maßeinheiten MPa (Megapascal) und GPa (Gigapascal) durchgesetzt; Pascal ist die neue IUPAP-Maßeinheit für Drücke. 1 Pascal entspricht einem Newton/m² und 1 Megapascal 0.01 kbar oder etwa 10 Atmosphären.

Nahezu alle Verbindungen haben in der flüssigen Phase eine geringere Dichte als in der festen; entsprechend steigen die Schmelzpunkte mit dem Druck. Dieses Phänomen wird durch die bekannte Clausius-Clapeyronsche Gleichung beschrieben. In den meisten Fällen steigt der Schmelzpunkt um wenige zehntel Grad pro MPa. Als Folge davon lassen sich einige übliche Lösungsmittel, etwa Benzol, Dimethylsulfid, *tert*-Butylalkohol und andere, die ungefähr bei Raumtemperatur schmelzen, nur sehr begrenzt bei Hochdruckver-

suchen anwenden. Außerdem ist es nahezu unmöglich, bei Raumtemperatur eine Substanz oberhalb 5 GPa in flüssigem Zustand zu erhalten. Glücklicherweise sind die meisten für Chemiker interessanten Effekte im unteren Druckbereich am deutlichsten ausgeprägt. Ein anderer glücklicher Umstand besteht darin, daß Wasser bei 4 °C eine höhere Dichte hat als Eis bei 0 °C. Aus diesem Grund wird der *Erstarrungspunkt* von Wasser durch Druck *erniedrigt*; dieser Trend kehrt sich erst bei ca. 300 MPa um.

Der *Siedepunkt* von Flüssigkeiten wird ebenfalls durch Druck *erhöht*, und zwar erheblich stärker als normalerweise der Schmelzpunkt. Dies beruht auf dem relativ großen Sprung der Dichte während des Phasenwechsels. Druckeffekte auf *Löslichkeiten* von festen und gasförmigen Substanzen in Flüssigkeiten sind denjenigen auf die Schmelz- und Siedepunkte nahe verwandt. Aus diesem Grund ist es unzweckmäßig, gesättigte oder nahezu gesättigte Lösungen von Festkörpern in Flüssigkeiten unter Druck zu untersuchen. Umgekehrt wird erhöhter Druck dazu benutzt, flüchtige Gase in Lösung zu halten.

Die *Viskosität* von Flüssigkeiten ist eine der druckempfindlichsten Eigenschaften: Sie steigt exponentiell mit dem Druck. Dieser Effekt wirkt sich vor allem bei diffusionskontrollierten Reaktionen aus, bei denen die Moleküle auf Gitterplätze rücken, die zuvor durch einen Aktivierungsprozeß in der Flüssigkeit erzeugt werden mußten. Durch erhöhten Druck wird dieser Vorgang erschwert, und derartige Reaktionen werden deutlich verzögert. Beispiele sind Abbruchreaktionen bei Polymerisationsvorgängen^[4] sowie Energieübertragungsprozesse bei bestimmten photophysikalischen Vorgängen^[5]. Unter normalen Bedingungen jedoch sind die meisten bimolekularen Vorgänge von der Viskosität des Mediums völlig unabhängig. Es ist nur eine Reaktion bekannt, die diese Unabhängigkeit vom Druck nicht aufweist, nämlich der Austausch von Bromid in Ethylbromid durch Eugenolat in Isopropylalkohol-Eugenol-Mischungen. Diese Reaktion wird über den größten Druckbereich hinweg – wie normalerweise alle Substitutionsreaktionen – beschleunigt, wird jedoch erheblich langsamer, wenn der Druck 2 GPa überschreitet^[6].

Der Anstieg der *Dichte von Flüssigkeiten* bei Raumtemperatur mit dem Druck wird durch die Tait-Gleichung

$$(V_0 - V_p)/V_0 = C \lg(1 + p/B)$$

beschrieben. Hierin sind B und C charakteristische Stoffkonstanten^[7]. Der Druckeffekt ist üblicherweise in unpolaren Flüssigkeiten am größten und erreicht zum Beispiel für niedermolekulare, gesättigte Kohlenwasserstoffe bei 1 GPa etwa 40%. Die Dichte von Wasser erhöht sich über den gleichen Druckbereich dagegen nur um etwa 20%. Dieser Befund kann den Wasserstoffbrücken zugeschrieben werden, die schon unter Normaldruck zu einer relativ hohen Dichte führen. Wasser hat einen hohen inneren Druck $(\partial E/\partial V)_T$. Es wurde mehrfach versucht, den Lösungsmittelleffekt und den Druckeffekt auf nichtionische Reaktionen durch einfache Additionsregeln zu beschreiben^[8]. Derartige Versuche scheitern jedoch bei der Extrapolation auf stärker polare, gelöste Teilchen. Solchen Korrelationen liegt die Annahme zugrunde, daß die reagierenden Moleküle einem Druck durch die Lösungsmittelmoleküle ausgesetzt sind, der dem Druck im reinen Lösungsmittel entspricht. Diese Annahme ist jedoch bei polaren Teilchen nicht mehr gerechtfertigt.

Bei Anwendung von Druck nimmt auch die *Dielektrizitätskonstante* von Flüssigkeiten zu. Dieser Anstieg wird durch die Owen-Brinkley-Gleichung^[9] beschrieben, die im wesentlichen die gleiche Form wie die Tait-Gleichung hat. Die Änderungen der Dielektrizitätskonstante sind klein, aber nicht unwesentlich: So ermöglichen sie zum Beispiel eine bessere Überprüfung der vermuteten Korrelationen zwischen der Geschwindigkeit einer Reaktion und der Dielektrizitätskonstante als Messungen in Lösungsmittelgemischen, bei denen die chemische Umgebung der gelösten Teilchen verändert wird.

1.3. Apparative Ausstattung

Drücke bis zu einigen GPa lassen sich ohne großen Aufwand erzeugen und messen. Die üblichen Apparaturen bestehen im wesentlichen aus einem Druckgenerator, wenigstens einem Manometer, einem Separator und einem Hochdruck-Reaktionsgefäß. Oft wird ein Druckverstärker zur Erzeugung der höchsten Druckbereiche benutzt. Abbildung 1 zeigt das Schema einer einfachen Hochdruckapparatur.

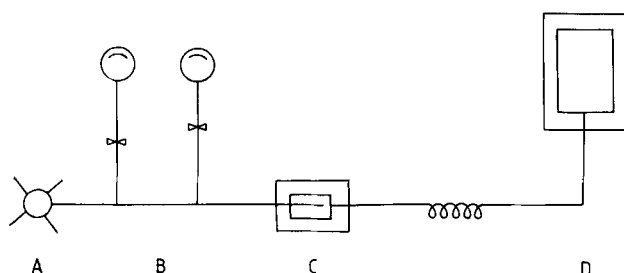


Abb. 1. Schema einer Hochdruckapparatur. A: Druckgenerator; B: Manometer; C: Separator; D: Reaktionsgefäß.

Mit den im Handel erhältlichen hand- oder motorgetriebenen Generatoren kann man normalerweise Drücke bis zu einigen Zehntel GPa erzeugen, die wiederum mit einem Druckverstärker um den Faktor 10 erhöht werden können. Für die meisten Untersuchungen in flüssiger Phase reichen derartige Drücke aus. Die Drücke werden mit Manometern gemessen, die für verschiedene Druckbereiche auf dem Markt angeboten werden.

Gewöhnlich wird Öl auf der druckerzeugenden Seite als hydraulische Flüssigkeit benutzt, während auf der Reaktorseite eine andere Flüssigkeit als Übertragungsmedium wünschenswert sein kann. In solchen Fällen wird ein Separator verwendet, der den Druck ohne Verlust von einem Medium auf das andere überträgt. Ein Kolbensystem, eine flexible Hülse, ein Balg oder auch der Druckverstärker sind für diesen Zweck geeignet.

Die zu untersuchende Lösung befindet sich in einem Probenbehälter aus inertem Material, der die Lösung von der hydraulischen Flüssigkeit trennt und zugleich den Druck zwischen beiden Bereichen vollständig überträgt; dies gelingt dadurch, daß der Probenbehälter sich in seiner Volumenkapazität dem jeweiligen Druck anpaßt. Das Konstruktionsprinzip und die Größe des Probenbehälters werden durch die Analysenmethode bestimmt. Die einfachste Ausführung ist eine Kolbenspritze, die den Druck durch den beweglichen Kolben überträgt. Die zu analysierenden Proben können dann mit einem fein einstellbaren Ventil aus der Spritze entnommen werden. Wesentliche Druckverluste und Abwei-

chungen von der Temperaturkonstanz bei der Probenentnahme können, falls erwünscht, durch eine gleichzeitig betätigte Druckpumpe weitestgehend vermieden werden^[10].

Eine große Anzahl weiterer Analysenmethoden sind in der Literatur beschrieben und können unter Verwendung käuflich erhältlicher Analyseninstrumente, etwa eines Spektralphotometers, zur direkten Analyse benutzt werden^[11]. Die Spektralphotometrie wird im UV/VIS-Bereich am häufigsten angewendet; gewöhnlich sind dazu nur geringe Mengen an verdünnten Reaktionslösungen erforderlich (ca. 1 bis 3 cm³). In Abbildung 2 ist eine typische Spektralphotometerküvette abgebildet.

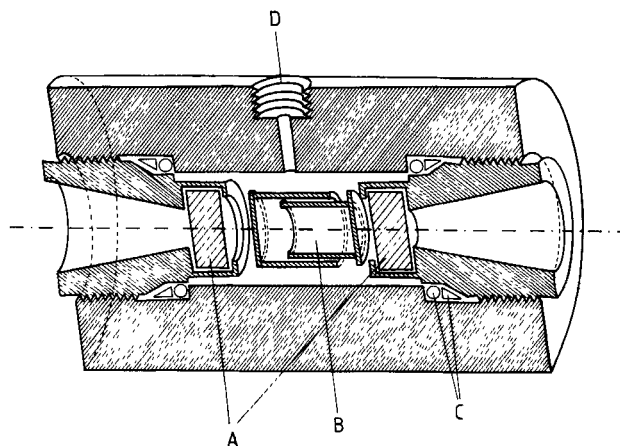


Abb. 2. Schema einer Hochdruck-Spektralphotometerküvette (Fassungsvermögen ca. 1 bis 3 cm³): A: Saphir- oder Quarzfenster; B: „Pillendose“ für die Reaktionslösungen; C: Dichtungen; D: hydraulische Flüssigkeit.

Das Füllen des Reaktionsgefäßes und die Erzeugung konstanten Drucks sowie konstanter Temperatur nimmt etwa 5 bis 10 min in Anspruch. Für Reaktionen mit kürzeren Halbwertszeiten wurden daher spezielle Konstruktionen vorgeschlagen, im wesentlichen Hochdruckvarianten der Stopped-Flow- oder Relaxationsmethoden^[12]; man hat auch versucht, die gelösten Reaktanden unter Druck zu mischen^[13]. Auch Hochdruck-NMR- und -ESR-Messungen sind für das Studium schneller Reaktionen und sich schnell einstellender Gleichgewichte herangezogen worden^[14].

Bei diesen Experimenten sind keine ungewöhnlichen Sicherheitsmaßnahmen notwendig. Trotz der hohen Drücke ist die Kompressionsenergie von Flüssigkeiten im Vergleich zu derjenigen von Gasen relativ klein. Falls die Apparatur undicht wird, ist es meist schwieriger, das Leck zu finden als sich in Sicherheit zu bringen. Dennoch kann eine Hochdruckapparatur unter ungünstigen Umständen plötzlich und total zerbersten; diese Gefahr darf nicht unterschätzt werden.

Es sollte vielleicht erwähnt werden, daß eine Hochdruckapparatur keineswegs massiv zu sein braucht. Da die Druckbeständigkeit des Reaktors und der Rohrleitungen vom Verhältnis des inneren zum äußeren Radius abhängt, wird die Dimension einer Apparatur nicht nur vom Druckbereich, sondern auch von der Größe des Probenraums bestimmt.

Aus diesem Grund wiegt ein Reaktionsgefäß von einigen hundert cm³ Kapazität, das für ca. 2 GPa konstruiert wurde, etwa 100 kg. Das in Abbildung 2 gezeigte Reaktionsgefäß hat nur ein Gewicht von einigen kg. Hochdruckzellen mit Diamantfenstern für einige zehn Gigabar, aber nur sehr kleine Proben (mg), kann man dagegen in der Tasche herumtragen.

1.4. Bestimmung und Interpretation von Volumenveränderungen

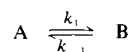
Die Druckeffekte auf chemische Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten werden durch die bekannten Gleichungen beschrieben:

$$(\mathrm{d} \ln K / \mathrm{d} P)_T = -\Delta \bar{V} / RT; \quad (\mathrm{d} \ln k / \mathrm{d} P)_T = -\Delta \bar{V}^\ddagger / RT$$

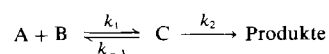
K bzw. k sind die Gleichgewichts- bzw. Geschwindigkeitskonstanten und $\Delta \bar{V}$ bzw. $\Delta \bar{V}^\ddagger$ die Reaktions- bzw. Aktivierungsvolumina. Zur Berechnung der Konstanten mit den angegebenen Gleichungen müssen druckunabhängige Konzentrationseinheiten benutzt oder entsprechende Korrekturen eingefügt werden.

Die Auftragungen von $\ln K$ oder $\ln k$ gegen den Druck können innerhalb der Fehlergrenzen linear erscheinen oder mehr oder weniger stark gekrümmt sein. Da zur Zeit keine vollständige theoretische Beschreibung dieser Druckabhängigkeiten möglich ist, wurden mehrere empirische und halbempirische Funktionen zur Beschreibung der experimentellen Daten vorgeschlagen^[1]. Je nach Typ der Funktion und der statistischen Gewichtung der Meßpunkte erhält man geringfügige Unterschiede für die Volumenwerte bei Normaldruck. Derartige Unterschiede sind jedoch selten größer als der experimentelle Fehler, und die Wahl der Auswertungsmethode ist daher nicht ausschlaggebend.

Bei jeder Interpretation von $\Delta \bar{V}^\ddagger$ auf molekularer Ebene sollte berücksichtigt werden, daß die beobachtete Geschwindigkeitskonstante (k_{beob}) möglicherweise eine zusammengesetzte Größe ist. Selbst ein so einfaches System wie zwei gegenläufige Reaktionen erster Ordnung



führen zu $k_{\text{beob}} = k_1 + k_{-1}$. Die Kombination eines schnellen, vorgelagerten Gleichgewichts (z. B. einer Protonierung) mit einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt k_2



führt zu $k_{\text{beob}} = k_1 k_2 / k_{-1} = K k_2$. In einer solchen Situation sind die Druckabhängigkeiten der Gleichgewichtskonstanten und der Geschwindigkeitskonstanten notwendig, um das Volumenprofil der Reaktion vollständig zu beschreiben.

Es hat sich als günstig herausgestellt und entspricht einer ersten Näherung, die Volumengrößen in einen Struktur- und einen Solvationsanteil aufzuspalten:

$$\Delta \bar{V} = \Delta V_{\text{intr}} + \Delta V_{\text{solv}}; \quad \Delta \bar{V}^\ddagger = \Delta V_{\text{intr}}^\ddagger + \Delta V_{\text{solv}}^\ddagger$$

Der Strukturanteil (ΔV_{intr} bzw. $\Delta V_{\text{intr}}^\ddagger$) resultiert aus der Bewegung der Atomkerne der reagierenden Spezies während der Bildung der Produkte oder des Übergangszustandes, d. h. aus der Bildung oder Lösung von Bindungen. Dieser Anteil repräsentiert also die Veränderungen von Bindungslängen und Bindungswinkeln. Eine Veränderung der Polarität der Reaktanden während dieser Vorgänge verursacht den sich überlagernden Solvationsanteil (ΔV_{solv} bzw. $\Delta V_{\text{solv}}^\ddagger$). Es ist klar, daß die Knüpfung einer kovalenten Bindung zwischen zwei Atomen zu einem negativen Strukturbeitrag führt, wäh-

rend die Bindungsspaltung durch eine positive Volumenänderung charakterisiert ist. Aus diesem Grund wird ein bindungsbildender Prozeß durch Druck beschleunigt, während eine Bindungslösung verzögert wird.

Betrachtet man die Spaltung einer Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, so muß der Atomabstand von ca. 1.5 Å auf ca. 3.0 Å (van-der-Waals-Abstand) anwachsen. Unter Annahme des bekannten Wirkungsquerschnittes, etwa für eine Kohlenwasserstoffkette, ergibt sich eine Volumenzunahme von ca. +10 Å³ oder ca. +10 cm³ mol⁻¹. Ein genauerer Wert kann hier nicht angegeben werden, da die Reaktion normalerweise mit Veränderungen der Bindungswinkel und der Lochstruktur der Lösung verbunden sein wird.

Die Strukturanteile der Aktivierungsvolumina können auf ähnliche Art abgeschätzt werden, wobei man allerdings bedenken muß, daß die Bindungen nur partiell gebildet oder gespalten werden. Außerdem befindet sich der Übergangszustand nicht notwendigerweise in der Mitte der Reaktionskoordinate zwischen Reaktanden und Produkten. Es gibt Hinweise, daß die Spaltung von kovalenten Bindungen oft relativ früh und die Bildung dieser Bindungen oft verhältnismäßig spät liegt (vgl. Abschnitt 3.2 und 3.4). Die normalerweise erwarteten Beiträge von $\Delta V_{\text{intr}}^\ddagger$ für diese beiden Vorgänge bewegen sich zwischen +3 und +8 cm³ mol⁻¹ bzw. -7 und -12 cm³ mol⁻¹.

Wenn derartige bindungsknüpfende oder bindungslösende Prozesse mit einer Löschung oder Entstehung von Ladungen oder Dipolen verbunden sind, müssen die dadurch bewirkten Volumeneffekte zusätzlich abgeschätzt werden. In diesen Fällen sind nicht nur die Atome des Reaktionszentrums beteiligt, sondern auch eine unbekannte Zahl von Lösungsmittelmolekülen in der Nachbarschaft dieser Zentren.

Die genaue Berechnung von ΔV_{solv} - und $\Delta V_{\text{solv}}^\ddagger$ -Beiträgen setzt eine quantitative Beschreibung der Lösungsmittelleffekte auf Gleichgewichte und Geschwindigkeiten von Reaktionen unter Druck voraus. Dies ist zur Zeit nicht möglich, so daß man auf Abschätzungen und Erfahrungswerte angewiesen ist.

Die kurzreichenden Wechselwirkungen aufgrund induzierter Dipole sind sehr klein; die daraus resultierenden Volumeneffekte können in der Regel vernachlässigt werden. Die Solvationsbeiträge, die von den Wechselwirkungen funktioneller Gruppen, z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, herrühren, sind größer; ihre quantitative Abschätzung beruht meist auf experimentellen Daten, die an Modellsystemen ermittelt wurden.

Die Effekte, die vom Auftreten oder Verschwinden ionischer Ladungen herrühren, kann man zumindest bezüglich des Vorzeichens und darüber hinaus sogar oft halbquantitativ mit den Gleichungen von *Born* und *Kirkwood* abschätzen, genauer genommen mit den von *Drude* und *Nernst*^[15] vorgeschlagenen Druckabhängigkeiten:

$$V_e = -(q^2/2rD^2)(\mathrm{d}D/\mathrm{d}P)$$

und

$$V_e = -(\mu^2/r^3)(3/(2D+1)^2)(\mathrm{d}D/\mathrm{d}P)$$

Hierin ist V_e die Elektrostriktion, q die Ladung des Ions, μ das Dipolmoment, r der jeweilige Radius und D die Dielektrizitätskonstante des Mediums. Aus der bekannten Druckabhängigkeit ($\mathrm{d}D/\mathrm{d}P$) für Wasser läßt sich der Volumeneff-

fekt für die Entstehung einer einfachen Ionenladung (oder eines Dipolmoments von ca. $10 D$) zu etwa -1 bis $-2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ berechnen. In nichtwässrigen Lösungsmitteln wie Methanol (-4 bis $-6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), Aceton (-5 bis $-8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) oder Benzol (-20 bis $-30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) sind diese Werte erheblich größer^[16]. Selbstverständlich wird der Effekt durch Delokalisierung der Ladung verringert. Derartige vorhersagbare Solvatationsbeiträge stimmen mit experimentell ermittelten Daten überein (siehe die folgenden Abschnitte).

Es sei erwähnt, daß nach experimentellen Befunden^[17] weder Ladungen noch Bindungslängen und Bindungswinkel (daher auch nicht die Dipol- oder Multipolmomente) durch die hier angewendeten Drücke verändert werden.

Bei der Interpretation von Volumendaten müssen also die Solvatationsbeiträge möglichst quantitativ abgeschätzt werden, damit der Strukturanteil erhalten werden kann, der als wichtiges Kriterium bei der Diskussion von Reaktionsmechanismen herangezogen wird. Besondere Vorsicht sollte beim Vergleich von Volumendaten walten, die bei verschiedenen Temperaturen ermittelt wurden.

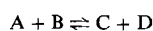
1.5. Bestimmung partieller Molvolumina und partieller Volumendifferenzen

Wenn die Dichte d für eine Lösung der Konzentration c und für das Lösungsmittel d_0 bekannt ist, kann man das scheinbare Molvolumen ϕ der gelösten Substanz mit der folgenden Gleichung errechnen:

$$\phi = \frac{M}{d} - \frac{d - d_0}{d_0} \frac{1000}{c}$$

Die so erhaltenen Werte zeigen oft eine gewisse Konzentrationsabhängigkeit. Diese Abhängigkeiten werden durch die Wechselwirkungen der gelösten Teilchen untereinander verursacht und können bei hohen Konzentrationen ungeladener Teilchen oder bei mäßigen Konzentrationen geladener Teilchen größere Ausmaße annehmen. Für große, gelöste Moleküle können diese Abweichungen bereits bei niedrigen Konzentrationen auftreten. Aus diesen Gründen wird das partielle Molvolumen bei unendlicher Verdünnung (ϕ^∞) benutzt; es wird durch Extrapolation von ϕ erhalten. Mit modernen Densimetern ist es möglich, die Größe $(d - d_0)$ bis zu Konzentrationen von 10^{-3} M zu messen, woraus sich ϕ^∞ mit einer Genauigkeit von einigen wenigen Zehnteln $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ berechnen läßt. Wenn die gelösten Moleküle assoziieren oder dissoziieren, so kann man bei diesem Verfahren nur dann lineare Extrapolation erwarten, wenn die entsprechende Konzentrationsabhängigkeitsfunktion benutzt wird. Zur Auswahl der besten Methode sei auf die Originalliteratur verwiesen^[18].

Somit kann das Reaktionsvolumen $\Delta \bar{V}$ für ein Gleichgewicht



bestimmt werden, wenn die Dichtewerte aller beteiligten Komponenten bekannt sind. Die Druckabhängigkeit von K braucht also nicht gemessen zu werden; ja der anfängliche Druckabhängigkeitswert von K ($d \ln K / dP = -\Delta \bar{V} / RT$) kann aus diesen Daten berechnet werden. In vielen Fällen,

in denen das Reaktionsvolumen sowohl durch die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante als auch mit Dichtedaten ermittelt wurde, stimmen die Resultate sehr gut überein. Die Methode der Dichtebestimmung kann nicht angewendet werden, wenn das System nicht im Gleichgewicht verharret, d. h. wenn relativ schnelle Reaktionen ablaufen.

Volumendaten schnell ionisierender schwacher Elektrolyte lassen sich unter Einbeziehung der unvermeidlichen Gegenionen ermitteln. Das Ionisationsvolumen ($\Delta \bar{V}_i$) von Essigsäure kann auf diese Weise aus den partiellen Molvolumina von Natriumacetat, Salzsäure, Natriumchlorid und Essigsäure in Wasser bestimmt werden:

$$\Delta \bar{V}_i = \bar{V}_{\text{NaOAc}} + \bar{V}_{\text{HCl}} - \bar{V}_{\text{NaCl}} - \bar{V}_{\text{HOAc}}$$

Bei anderen Systemen mag es jedoch notwendig sein, den Druckeinfluß auf die Gleichgewichtskonstante tatsächlich zu messen. Für Gleichgewichte mit kovalent gebundenen Reaktanden werden meistens spektroskopische Techniken gewählt. Sie können auch für ionische Gleichgewichte angewendet werden, wenn zusätzlich ein Indikator benutzt wird. In diesem Falle muß das Volumenprofil der Ionisation des Indikators bekannt sein. Selbstverständlich sollte man sich vergewissern, daß der Druck die spektralen Eigenschaften der reinen Komponenten nicht verändert. Entsprechende Vorsichtsmaßnahmen sind bei Anwendung der Leitfähigkeitsmethode nötig. So muß berücksichtigt werden, daß zum Beispiel die Dielektrizitätskonstante des Mediums oder die Zellkonstante druckabhängig sind. Diese Schwierigkeiten sind jedoch im wesentlichen gemeistert worden, und es gibt nunmehr ausführliche Zusammenstellungen von Ionisationsvolumina^[19]. Volumina von Reaktionen, die praktisch vollständig verlaufen, können entweder über die partiellen Molvolumina der Komponenten oder durch dilatometrische Untersuchungen erhalten werden.

2. Reaktionsvolumina

Sämtliche chemische Reaktionen nähern sich einem Gleichgewicht. In einigen Fällen sind alle Komponenten – einschließlich der Edukte – im Gleichgewicht gleichzeitig nachweisbar; in anderen handelt es sich um praktisch vollständige Reaktionen. Die Methode zur Bestimmung der Reaktionsvolumina richtet sich nach der Größenordnung der Gleichgewichtskonstanten, nach der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung und nach der Stabilität der Komponenten. In diesem Abschnitt diskutieren wir ohne weitere Unterscheidung die Reaktionsvolumina von üblichen Gleichgewichten und von vollständigen Reaktionen (weitere Beispiele siehe Abschnitt 3).

2.1. Komplexierung

Der geringe Durchmesser eines kovalent gebundenen Wasserstoffatoms und die erhebliche Länge einer Wasserstoffbrückenbindung ergeben zusammen eine nur geringe Volumenabnahme bei der Bildung einer solchen Bindung: im Durchschnitt $\Delta \bar{V} = -4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Dieses Ergebnis wurde zuerst von Drickamer et al.^[20] aus Druckeffekten auf die IR-Spektren von Alkohollösungen in Kohlenwasserstoffen hergeleitet und seitdem durch Studien von Suzuki et al. über

die Komplexierung von Phenol mit Dioxan^[21] und die Dimerisationsgleichgewichte von Carbonsäuren^[22] bestätigt.

Kleine negative Volumenveränderungen treten ebenfalls bei der Bildung von Charge-Transfer-Komplexen zwischen neutralen Aren-Derivaten auf, zum Beispiel zwischen Chloranil und Hexamethylbenzol^[23]; dabei wurden typische $\Delta\bar{V}$ -Werte zwischen -5 und $-10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ beobachtet. Sie stimmen mit den Ergebnissen einfacher Volumenberechnungen aus Röntgen-Strukturdaten überein. Da bei diesen Berechnungen die Elektrostriktion vernachlässigt wird, muß man folgern, daß die übertragene Ladung recht gering ist.

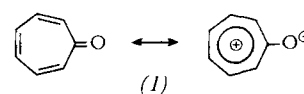
Der dominierende Effekt der Elektrostriktion auf Volumenveränderungen in Lösung wird dann besonders deutlich, wenn die Teilchen geladen sind. So hemmt erhöhter Druck die Komplexierung zwischen 4-Methoxycarbonyl-*N*-methylpyridinium- und Iodid-Ionen. Der $\Delta\bar{V}$ -Wert für dieses Gleichgewicht beträgt $+16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[24]. In diesem Fall wird die erwartete normale Volumenabnahme bei der Komplexierung durch die Relaxation von Lösungsmittelmolekülen während der Annäherung der entgegengesetzt geladenen Teilchen überkompensiert. Wenn jedoch nur ein Reaktionspartner bei der Komplexbildung geladen ist, wird im allgemeinen kein Druckeffekt beobachtet ($\Delta\bar{V} \approx 0$). Die Komplexierungsgleichgewichte zwischen dem Anion Pentakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienid und Trinitrobenzol sowie zwischen dem Kation Tropylium und Hexamethylbenzol sind druckunabhängig^[24]. Der Verlust an Solvatationsvolumen, der dadurch auftritt, daß ein Teil des Ions seine Solvathülle verliert und damit für den neutralen Partner Platz schafft, wird durch die Volumenabnahme bei der Komplexierung kompensiert.

2.2. Bildung kovalenter Bindungen

Kovalente Bindungen sind kürzer als Bindungen, die durch Komplexbildung entstehen. Aus diesem Grund treten – selbst bei Molekülen mit kleinem Durchmesser – stärkere Druck- und damit Volumeneffekte auf. Gleichgewichtsuntersuchungen der Hydratation von Carbonylverbindungen unter hohem Druck haben ergeben, daß Volumenveränderungen von ca. $-10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ üblich sind^[25]. Noch größere Volumenabnahmen charakterisieren die Ketalisierung^[26] und die Methanoladdition an Benzonitril^[27]. Die Addition von Wasser an Fumarat-Ionen hat ein Reaktionsvolumen von $-10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[28]; das ist die gleiche Größenordnung wie bei der Hydratation von Carbonylgruppen. Die Dimerisation von NO_2 wird durch Druck erheblich begünstigt: $\Delta\bar{V} = -20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Dieser Druckeffekt ist größer als für die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen zwei so kleinen Molekülen erwartet werden kann. Es ist daher wahrscheinlich, daß das dimere Molekül lokale Dipolmomente aufweist, deren Solvation einen weiteren Beitrag zum gesamten Volumeneffekt leistet^[29].

Die Volumenabnahme bei der Produktbildung wird noch größer, wenn sich mehr als eine kovalente Bindung bildet. Bei Diels-Alder-Reaktionen werden zum Beispiel zwei zusätzliche Bindungen geknüpft. In vielen Fällen wurde das Volumen solcher Reaktionen bestimmt: in manchen durch dilatometrische Untersuchungen, in anderen über die partiellen Molvolumina der Reaktanten und der Produkte. Bei der überwältigenden Mehrheit der Beispiele beträgt die Volumenverringerng ca. -30 bis $-40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[30–32]. Be-

merkenswerterweise kann auch hier die Überlagerung elektrostatischer Effekte diese numerischen Werte erheblich verändern. So ist das Volumen des Cycloaddukts aus Cyclopentadien und Tropon nur geringfügig kleiner als das Gesamtvolumen der Edukte: $\Delta\bar{V} = -5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Die Ursache für dieses außergewöhnliche Ergebnis wurde durch Messungen der individuellen partiellen Molvolumina aufgeklärt. Das Volumen von Tropon (1) in Lösung erwies sich als wesentlich geringer als dasjenige, das man für eine völlig kovalente Struktur erwartete. Tropon hat jedoch eine starke dipolare, wenn nicht sogar zwitterionische Struktur: Der Verlust dieser dipolaren Struktur wirkt der Volumenschrumpfung durch Bindungsbildung entgegen^[33].

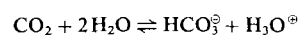


2.3. Ionisation

Das Ionisationsvolumen von Wasser wurde zu $-22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bestimmt^[34]. Dies erscheint zunächst unverständlich, da das Molvolumen von Wasser $+18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ beträgt. Hier schrumpfen aber nicht die ionisierenden Moleküle oder Molekülteile, sondern das Lösungsmittel um die neuentstandenen Ionen kontrahiert aufgrund der Solvation. Dies ist ein generelles Phänomen; es ist kein Beispiel bekannt, in dem die Bildung von Ionen aus neutralen Molekülen nicht auch zu einer Volumenkontraktion führt.

Eine große Anzahl schwacher Säuren wurde entsprechend untersucht^[2]. Die Ergebnisse können zumindest qualitativ durch die Drude-Nernst-Gleichung (Abschnitt 1.4) beschrieben werden. So beträgt zum Beispiel das Volumen der ersten Ionisationsstufe von Schwefelwasserstoff $-16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Bei den großen Ionen ist die Kontraktion geringer. Die q^2/r -Abhängigkeit wird dann deutlich, wenn die Ionen durch Ladungsdelokalisation charakterisiert sind. So hat zum Beispiel Phenol ein Ionisationsvolumen von $-18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, *p*-Nitrophenol von $-10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und Essigsäure von $-13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Die wesentlich größeren $\Delta\bar{V}_i$ -Werte für zweibasige Säuren (Phosphorsäure: $\Delta\bar{V}_{i(1)}: -14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\Delta\bar{V}_{i(2)}: -24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) deuten in die gleiche Richtung. Die große Lösungsmittelabhängigkeit von Ionisationsvolumina (bedingt durch die Dielektrizitätskonstante) wird durch den Befund unterstrichen, daß die Werte in Methanol etwa doppelt so groß sind wie in Wasser. Es ist schwierig, derartige Messungen in Lösungsmitteln durchzuführen, die wesentlich weniger polar sind als einfache Alkohole. Die Volumenabnahmen bei ionischer Solvation können jedoch außergewöhnlich groß sein (siehe Abschnitt 3.5).

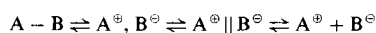
Ein interessanter Aspekt des Verhaltens von Kohlensäure unter Druck ist der Befund, daß die beobachtete Volumenveränderung auf einen anderen Vorgang als bei den nahe verwandten Carbonsäuren deutet. Der Unterschied besteht darin, daß die erheblich verstärkte Ionisation der Kohlensäure unter Druck zugleich auf einer Bindungsknüpfung und der eigentlichen Ionisation beruht:



Die Veränderung des Dissoziationsgrades einer großen Zahl von Aminen unter erhöhtem Druck ist ebenfalls bekannt.

Die Ergebnisse bestätigen im wesentlichen die für schwache Säuren erörterten Beziehungen.

Auch Ionenpaargleichgewichte sind aus den gleichen Gründen wie Säure-Base-Gleichgewichte druckabhängig. So wurden unter anderem die Ionenpaargleichgewichte von MnSO_4 und MgSO_4 in Wasser untersucht; die Volumeneffekte betragen ca. $-7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[35]. Falls wir auf die Ionisation das Winstein-Schema



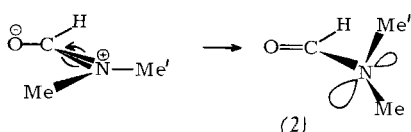
anwenden, sollte das Dissoziationsvolumen in Wasser nach der Drude-Nernst-Gleichung lediglich ca. -3 bis $-4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ betragen. Dies ist jedoch nur ein kleiner Teil des Ionisationsvolumens eines neutralen Moleküls (durchschnittlich ca. $-15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Demnach findet die Elektrostriktion zum größten Teil während der ersten Stufe des Winstein-Schemas statt.

Die großen Volumeneffekte, die bei der Ladungstrennung in unpolaren Lösungsmitteln auftreten, wurden an mehreren Ionenpaarreaktionen in solchen Medien nachgewiesen. So konnte zum Beispiel aus dem Druckeffekt auf die Natrium-Hyperfeinkopplungskonstante von Naphthalinnatrium in Dimethylformamid eine Volumenkontraktion von $-15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ errechnet werden. Dieser Effekt wurde der Umwandlung des Kontaktionenpaars in das freie Ionenpaar zugeschrieben^[36]. Dies ist ein beachtlich hoher Wert, wenn man bedenkt, daß die Ionen bereits vorhanden sind, eines der Ionen einen hohen Grad an Ladungsdelokalisierung hat und die Trennung zwischen den Ionen gering ist. Ähnliche Ergebnisse wurden für Alkalimetallfluoride erhalten^[37]. Eine totale Ionentrennung läßt entsprechend größere Volumenwerte erwarten; so wurde für die Dissoziation von Tetra-*n*-butylammoniumpikrat in Ether $\Delta \bar{V}_d = -125 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ angegeben^[38].

3. Aktivierungsvolumina

3.1. Konformationsänderungen

Nur geringe Druckeffekte werden beobachtet, wenn Bindungen sich partiell deformieren, zum Beispiel dehnen oder beugen (Racemisierung von Biphenyl^[39]), oder wenn Konformationsänderungen auftreten (Inversion von Cyclohexan^[40]). Die Aktivierungsvolumina betragen hier im allgemeinen $+2$ bis $-2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. In einem Fall, der Methyläquilibration in Dimethylformamid (2), ist $\Delta \bar{V}^{\ddagger}$ beträchtlich größer ($\approx +10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Es läge nahe, diese Vergrößerung einem partiellen Verlust an dipolarer Struktur im Übergangszustand zuzuschreiben; die Autoren beobachteten jedoch keinen nennenswerten Lösungsmittelleffekt auf das Aktivierungsvolumen und deuten das Ergebnis zumindestens teilweise durch eine Vorevakuierung des Raumes, der für die Rotation notwendig ist^[41].



3.2. Bildung und Lösung kovalenter Bindungen

Es gibt relativ wenige Beispiele solcher Reaktionen, die ohne große Änderung des Dipolmomentes einhergehen. Ein Beispiel ist der Übertragungsschritt in der radikalischen Polymerisation. Derartige Übertragungsreaktionen wurden besonders von *Nicholson et al.*^[4], *Weale*^[3] und *Ogo et al.*^[42] unter erhöhtem Druck erforscht. Die Autoren stimmen im wesentlichen darin überein, daß das Aktivierungsvolumen für diesen Reaktionsschritt sich auf ca. $-10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ beläuft. Obgleich der Wert in Abhängigkeit von den Monomeren variiert, wird deutlich, daß die zu knüpfende Bindung bereits im Übergangszustand relativ kurz ist.

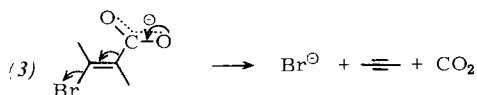
Man könnte annehmen, daß die radikalische Terminierungsreaktion bei Polymerisationen durch Druck ebenfalls beschleunigt wird. Das Experiment zeigt jedoch das Gegenteil: Solche Reaktionen werden erheblich verzögert. Der Grund hierfür liegt darin, daß dieser Teil der Polymerisationsreaktionen diffusionskontrolliert ist^[4] und deswegen durch Druck verzögert wird, obwohl eine Bindungsknüpfung normalerweise durch eine Volumenabnahme charakterisiert ist. Die Rekombination von radikalischen Bruchstücken, die sich bereits in einem Lösungsmittelkäfig befinden, wird natürlich durch Druck beschleunigt. So ergibt sich zum Beispiel für $\Delta \bar{V}^{\ddagger}$ einer Rekombination von *tert*-Butoxylradikalen ein Wert von $-4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[43].

Die Spaltung einer kovalenten Bindung wird erwartungsgemäß durch Druck verzögert. Ein bekanntes Beispiel ist der Zerfall von Di-*tert*-butylperoxid mit einem Aktivierungsvolumen von ca. $+10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[44]. Da solche Reaktionen oft zur Initiierung von Radikalpolymerisationen benutzt werden, sei angemerkt, daß die Druckeffekte auf die drei Elementarreaktionen der Polymerbildung (Radikalbildung, Kettenübertragung und Radikalrekombination) dahingehend zusammenwirken, daß weniger Ketten gebildet werden, die aber schneller wachsen und dabei weniger oft unter Abbruch reagieren. Mit anderen Worten: Es entstehen Polymere mit höherer Dichte und höherem Molekulargewicht. Diese Tatsache könnte bei der Produktion spezieller Polymere, für die es zwar begrenzte, aber entscheidend wichtige Anwendungsbereiche gibt, eine gewisse Bedeutung erlangen.

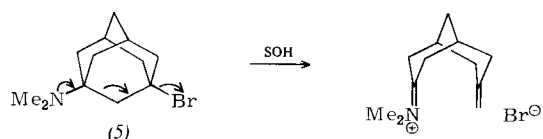
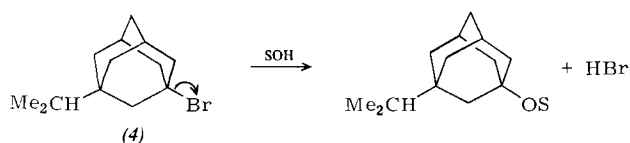
Die Bindungsspaltung in Ionen wird dadurch kompliziert, daß sich die Ladung oft während des Spaltungsprozesses verlagert. Erfahrungsgemäß ist dies jedoch von untergeordneter Bedeutung, solange keine der Ladungen neutralisiert wird oder neue Ladungen entstehen. Als Beispiel seien die Untersuchungen von *Brower et al.* über Decarboxylierungen erwähnt^[45]. Die CO_2 -Abspaltung aus Ionen wie Trichloracetat weist je nach Substrat ein Aktivierungsvolumen zwischen $+6$ und $+10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ auf.

Die Lösung mehrerer Bindungen sollte entsprechend größere Volumeneffekte erzeugen. Diese Erwartung wird aber nur dann erfüllt, wenn die Bindungen sich konzertiert öffnen. Wenn sich nur eine Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt löst, gibt es keinen Grund für eine ungewöhnlich große Volumenzunahme des Übergangszustandes. Mehrere Untersuchungsergebnisse beweisen dies. So zeigt die Fragmentierung von 3-Brom-2-methylisocrotonat (3) ein Aktivierungsvolumen von $+18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[46]. Wenn man sich daran erinnert, daß $\Delta \bar{V}^{\ddagger}$ bei einfachen Decarboxylierungsreaktionen Durchschnittswerte zwischen $+6$ und $+10$

$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ hat, wird der konzertierte Verlauf dieser Bindungslösung deutlich.

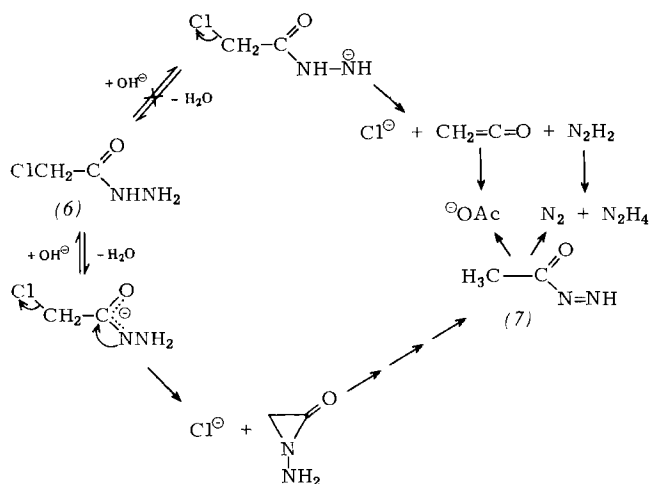


Bei der Solvolyse von δ -Aminoalkohol-Derivaten weisen die Produkte auf eine Fragmentierung hin; aus dem Befund, daß diese Derivate bis zu 50000mal schneller als die kohlenstoffhomomorphen Verbindungen solvolysieren (trotz des Induktionseffektes des Stickstoffatoms), geht hervor, daß die Bindungen sich konzertiert lösen^[47]. Da gleichzeitig Ladungen entstehen, werden negative Aktivierungsvolumina erwartet. Diese sollten jedoch für die Fragmentierungsreaktionen weniger negativ sein als für die Solvolysereaktionen.



Derartige Unterschiede werden in der Tat beobachtet. Während die einfache Solvolyse von (4) (in 80% wäßrigem Alkohol bei 40°C) ein Aktivierungsvolumen von $-21 \pm 2 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ hat, ergeben sich für die Fragmentierungen Werte von ca. $-13 \pm 2 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ^[48] (SOH = alkoholisches Solvens). In einem Beispiel führt die Auflösung der Stickstoffverbindungen (5) in wäßrigem Alkohol nicht zu Fragmentierungs-, sondern zu Substitutions- und Eliminierungsprodukten^[47]. In diesem Fall verläuft die Reaktion etwa 10mal langsamer als bei der analogen Kohlenstoffverbindung; das Aktivierungsvolumen beträgt $-23 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ^[48].

Bei einer Fragmentierung wurde ein Druckeffekt mit dem vermeintlich falschen Vorzeichen gefunden: Chloracetylhydrazid (6) zerfällt in wäßrig-alkalischer Lösung in Chlorid- und Acetat-Ionen und außerdem in Stickstoff und Hydrazin; man nahm an, daß es sich um eine konzertierte Fragmentie-



rung des β -Anions handelt^[49,50], und zwar ähnlich wie beim Anion (3). Das gemessene Aktivierungsvolumen beträgt jedoch $-5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$. Eine daraufhin eingeleitete konventionelle Untersuchung des Effekts einer *N*-Methylsubstitution unter Verwendung von Stopped-flow-Techniken zeigte, daß die Reaktion über das α -Anion verläuft und eine interne Substitution geschwindigkeitsbestimmend ist. Dabei konnte das intermediäre Acetyldiazon (7) direkt beobachtet werden^[51]. Dies ist ein gutes Beispiel, daß Abweichungen vom erwarteten Druckeffekt eine erneute Untersuchung des für erwiesen gehaltenen Reaktionsmechanismus rechtfertigen.

Ähnlich kann auch bei Cycloadditionen argumentiert werden. Die Schemata in Abbildung 3 zeigen für [2+2]- und

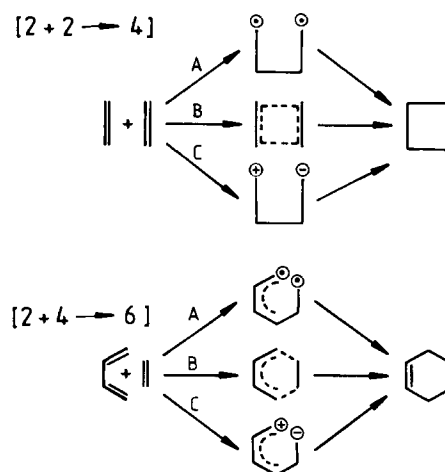


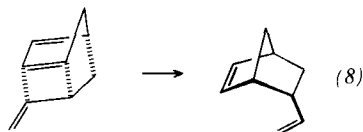
Abb. 3. Mögliche Reaktionsmechanismen für [2+2]- sowie [2+4]-Cycloadditionen. A, B, C siehe Text.

[2+4]-Cycloadditionen drei denkbare Reaktionsmechanismen. Der Zweistufenprozeß (A) mit einem diradikalischen Zwischenprodukt sollte zu einem mäßig negativen Aktivierungsvolumen führen und von einem geringen oder gar keinem Solvationseffekt begleitet sein. Der konzertierte Reaktionsweg (B) ist ebenfalls unpolar. Man erwartet einen relativ stark negativen ΔV^\ddagger -Wert unabhängig von einer Lösungsmittelvariation. Schließlich sollte der polare Zweistufenprozeß (C) zu negativen Aktivierungsvolumina führen, deren Größenordnung vom Lösungsmittel abhängt. Die Hochdruckkinetik verbunden mit Lösungsmittelvariationen sollte demnach eine Möglichkeit bieten, um zwischen den drei Reaktionsmechanismen zu unterscheiden.

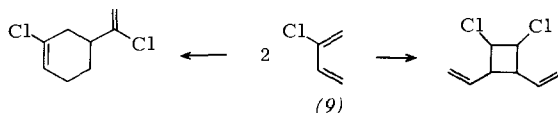
Bereits in den dreißiger Jahren war bekannt, daß Diels-Alder-Reaktionen ungewöhnlich stark auf hydrostatischen Druck reagieren. Die mechanistischen Implikationen dieses Befundes wurden besonders von Walling und Eckert et al.^[52-55] diskutiert. Tatsächlich sind Diels-Alder-Reaktionen in jüngerer Zeit oft unter erhöhtem Druck durchgeführt worden^[56]. Der Übergangszustand befindet sich bei diesem Reaktionstyp auf der Produktseite, d. h. die Bindungen bilden sich konzertiert.

Eckerts Experimente enthalten darüber hinaus Hinweise auf eine ungewöhnliche sekundäre Orbitalwechselwirkung^[57]: Es handelt sich um eine schwache Bindung, die zwar im Übergangszustand, jedoch nicht im Produkt auftritt. Diese Wechselwirkung soll bei vielen dieser Reaktionen eine sterische Prädisposition zugunsten der *endo*-Produkte wie (8) bewirken, obgleich diese oft sterisch stärker behindert als die

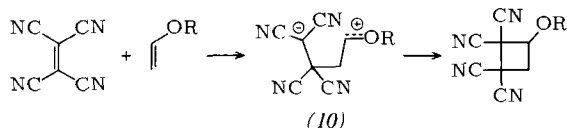
exo-Produkte sind. Bei einigen dieser Reaktionen ist nach Eckert das Volumen des Übergangszustandes sogar kleiner als das des Endproduktes.



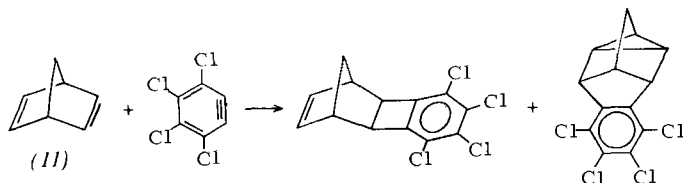
In manchen Fällen laufen erlaubte und verbotene Cycloadditionen nebeneinander ab, und man kann die Geschwindigkeit der vermutlich konzertierten und der stufenweisen Cycloaddition direkt miteinander vergleichen. Stewart^[58] konnte zeigen, daß bei der Dimerisation von Chloropren (9), bei der sowohl das [2+4]- als auch das [2+2]-Produkt entsteht, der Druck die erste der beiden Reaktionen erheblich stärker begünstigt: $\Delta\Delta\bar{V}^\ddagger \approx 10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.



Der Druckeffekt scheint eine vielversprechende Technik zum Nachweis konzertierter Reaktionen zu sein, doch muß man auf folgende Komplikationen achten. So wird zunächst angenommen, daß weder in den Reaktanden noch im Übergangszustand oder im Produkt eine zwitterionische Struktur auftritt. Dies trifft jedoch nicht immer zu. So verlaufen zum Beispiel die Cycloadditionen zwischen Tetracyanethylen und Enolethern zweistufig, und zwar über ein zwitterionisches Zwischenprodukt (10)^[59]. Die Aktivierungsvolumina in unpolaren Lösungsmitteln können hier Werte bis zu -50



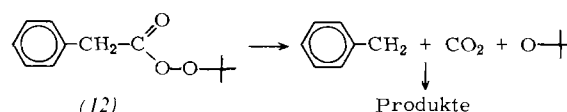
$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ erreichen^[60]. Daß diese großen negativen Aktivierungsvolumina teilweise auf Elektrostriktionseffekte zurückzuführen sind und nicht nur auf der Bildung kovalenter Bindungen beruhen, wird dadurch klar, daß die Umkehr des letzten Reaktionsschrittes ebenfalls ein negatives Aktivierungsvolumen aufweist. Derartige Reaktionen ähneln also eher den Homolyse- als den Solvolysenvorgängen^[61]. Aus den gleichen Gründen wird bei den konkurrierenden Cycloadditionen zwischen Norbornadien (11) und Tetrachlordehydrobenzol das [2+2]-Isomer gegenüber dem [2+4]-Isomer favorisiert^[62]. Falls der zwitterionische Charakter jedoch bereits



in einem der Reaktanden vorhanden ist, führt sein Verschwinden während der Cycloaddition zu einem *weniger* ne-

gativen $\Delta\bar{V}^\ddagger$ als sonst erwartet würde. Dies wird deutlich bei der 1,3-dipolaren [4+6]-Cycloadditionsreaktion zwischen Tropon (1) und Cyclopentadien^[33]. Obgleich diese Reaktion konzertiert verläuft^[63,64], fällt das Aktivierungsvolumen mit $-7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für einen solchen Reaktionstyp außergewöhnlich klein aus. Messungen sowohl des Reaktionsvolumens als auch der partiellen Molvolumina aller an der Reaktion beteiligten Moleküle zeigten, daß der Reaktand Tropon die ungewöhnlich geringe Druckbeschleunigung der Geschwindigkeitskonstante bewirkt. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, verschwindet der dipolare Charakter des Reaktanden während der Bildung des Übergangszustandes, und die Volumenverringerng wird entsprechend verkleinert. Diese Reaktion ist ein gutes Beispiel für einen der Hauptvorteile bei der Anwendung von Aktivierungsvolumina anstelle anderer Aktivierungsparameter: Der Zugang zu den entsprechenden Volumengrößen für die Edukte ermöglicht es zu entscheiden, ob eine etwaige Anomalie auf den Ausgangszustand oder den Übergangszustand zurückzuführen ist.

Man sollte nicht prinzipiell annehmen, daß Bindungsspaltungen immer mit einem relativ großen positiven Aktivierungsvolumen von etwa $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ verbunden sind. Da bei Diels-Alder-Reaktionen das Aktivierungsvolumen dem Reaktionsvolumen ähnlich ist, sollten die entsprechenden Cycloreversionen nur sehr geringe Aktivierungsvolumina haben. Hier besteht selbstverständlich ein Zusammenhang mit der Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate. So fanden Neuman et al.^[65], daß der Zerfall von Peroxysäureestern wie (12) Aktivierungsvolumina von nur etwa $1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ hat, obwohl zwei Bindungen gelöst werden. Diese leicht zerfallenden Moleküle reagieren offenbar mit frühen Übergangszuständen.



Die Aktivierungsvolumina für Radikalzerfallsreaktionen sind wesentlich größer ($> 10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), wenn der auslösende Schritt reversibel ist und damit die Diffusion aus dem zunächst gebildeten Käfig Teil des Aktivierungsprozesses wird.

Es besteht eine enge, allerdings nicht lineare Beziehung zwischen $\Delta\bar{V}^\ddagger/\Delta\bar{V}$ und der Lage des Übergangszustandes bei konzertierten Reaktionen. Sowohl die Volumenveränderung als auch die Lage entlang der Reaktionskoordinate hängen mit den Positionen der Atomkerne in den reagierenden Molekülen zusammen; das Volumenprofil einer Reaktion kann aber auch einen „non-least motion“-Extremwert enthalten, der eine lineare Beziehung zwischen beiden ausschließt. Trotzdem werden Aktivierungsvolumina oft benutzt, um zum Beispiel Bindungsaufweitungen im Übergangszustand abzuschätzen. Hamann^[66] schätzte auf dieser Basis, daß 25–50% Bindungsaufweitung üblich sind. Selbst heute wird aber noch häufig als Faustregel mit ca. 10% Bindungsdehnung gerechnet. Die Benutzer dieser Regel sind sich gewöhnlich nicht bewußt, daß diese von Eyring et al.^[67] stammt und auf den ersten Bestimmungen von Aktivierungsvolumina beruht.

Es sei hervorgehoben, daß die Begriffe „früh“ und „spät“ oder „reaktandenähnlich“ und „produktähnlich“ eine gewisse Verwirrung hervorrufen können, da ihre Bedeutung da-

von abhängt, auf welchen Parameter sie sich beziehen. Die Diels-Alder-Reaktion ist hierfür ein gutes Beispiel. Sie gilt bei organischen Chemikern^[68] wegen der geringen Aktivierungsenergie als Schulbeispiel für eine Reaktion mit frühem Übergangszustand; der Befund, daß $\Delta \bar{V}^\ddagger$ und $\Delta \bar{V}$ die gleiche Größenordnung haben, erfordert jedoch die Annahme eines späten Übergangszustandes, zumindest was die Positionen der Atomkerne betrifft. Es liegt nahe, daß die jeweiligen Atomkerne im wesentlichen ihre Positionen für die Produktstruktur bereits eingenommen haben, wenn die Elektronen anfangen, die neuen Bindungen zu knüpfen. Das Hammond-Postulat, ein weiteres wichtiges Prinzip in Verbindung mit der Lage des Übergangszustandes, wird im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Hochdruckkinetik in Abschnitt 3.4 behandelt.

3.3. Neutrale Substitutionsreaktionen

Bei neutralen Substitutionsreaktionen

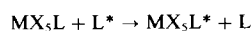


wird der Übergangszustand dadurch charakterisiert, daß eine zusätzliche Bindung zwischen Y und Z geknüpft wird (S_N2 - oder A-Mechanismus) oder daß sich die Y—X-Bindung löst (S_N1 - oder D-Mechanismus). Zwischen diesen Extremen kann es ein Kontinuum von konzertierten Bindungsknüpfungs-/Bindungslösungs-Prozessen (Interchange- oder I-Mechanismus) geben. Hierbei wird der dominierende der beiden miteinander konkurrierenden Schritte durch das Symbol I_a oder I_d charakterisiert.

Da für diesen Typ von Substitutionsreaktionen keine größeren Polaritätsveränderungen erwartet werden, besteht das experimentell bestimmte Aktivierungsvolumen hauptsächlich aus dem Strukturanteil.

Zu den Beispielen für diesen Reaktionstyp gehören die radikalischen Abstraktionsreaktionen, etwa die Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus Phenolen durch Diphenylpicrylhydrazyl mit Aktivierungsvolumina von $-13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[17]. Bei der Abspaltung eines Chloratoms aus CCl_4 durch Kohlenwasserstoffradikale erhält man $\Delta \bar{V}^\ddagger = -15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[69]. Die Größenordnung dieser Ergebnisse läßt eine relativ große Annäherung der beiden Reaktanden vermuten, d. h. eine S_N2 -ähnliche Situation.

Eine sehr eindrucksvolle Demonstration der Nützlichkeit von Aktivierungsvolumina als Kriterien in mechanistischen Diskussionen gelang *Merbach et al.*^[70], die die schnellen Ligandenaustauschreaktionen



für die Systeme mit $\text{M} = \text{Nb}$ oder Ta und $\text{X} = \text{Cl}$ oder Br untersuchten. Wenn L ein Ether ist, reagieren die Komplexverbindungen über einen dissoziativen Mechanismus mit $\Delta \bar{V}^\ddagger$ -Werten zwischen $+15$ und $+30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, während Thio-, Seleno- und Telluroether als Liganden auf einen assoziativen Mechanismus mit $\Delta \bar{V}^\ddagger$ -Werten zwischen -10 und $-20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ deuten.

3.4. Ionische Substitutionsreaktionen

In Anbetracht der großen Volumenveränderungen bei Ionsolvationen (Elektrostriktion) können je nach La-

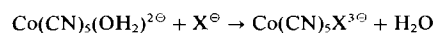
dungstyp erhebliche Variationen des Druckeffekts bei ionischen Substitutionsreaktionen erwartet werden.

Für Beispiele, bei denen sich die Gesamtladung *nicht* verändert, kann man eine gewisse Ähnlichkeit mit den neutralen Substitutionsreaktionen erwarten. In der Chemie der Koordinationsverbindungen gehören Austauschreaktionen neutraler Liganden zu diesem Reaktionstyp. Für die labilen Solvenskomplexe MS_6^{2+} von zweiwertigem Cobalt und Nickel wird ein dissoziativer Reaktionsmechanismus angenommen. In Lösungsmitteln wie Methanol, Dimethylformamid und Acetonitril ergaben sich nämlich positive Aktivierungsvolumina für den Ligand-/Lösungsmittel-Austausch zwischen $+9$ und $+11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[71].

In der Serie der relativ stabilen Komplexionen des Typs $\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2^{3+}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Cr}$) betragen die Aktivierungsvolumina für den entsprechenden Austausch des Wassermoleküls $+2.1, -4.1, -3.2$ und $-5.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[72-74]. Aus diesen Ergebnissen wurde im Gegensatz zu früheren Vorstellungen geschlossen, daß nur die Komplexe des dreiwertigen Cobalts über einen dissoziativen Mechanismus (I_d) reagieren, während alle anderen Zentralionen einen assoziativen Charakter des Substitutionsprozesses erzwingen.

Wenn beide Reaktanden Ladungen enthalten, müssen bei den Aktivierungsvolumina für den Ligandenaustausch der Struktur- und der Solvatationsanteil getrennt betrachtet werden. In den meisten Fällen kann man Vorzeichen und Größenordnung des Aktivierungsvolumens abschätzen, je nachdem ob man einen dissoziativen oder einen assoziativen Mechanismus zugrunde legt. Der Vergleich der Schätzwerte mit den experimentellen Ergebnissen ermöglicht eine Entscheidung über den mechanistischen Charakter des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes. So wurde zum Beispiel die stufenweise verlaufende Komplexbildungsreaktion zwischen $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ und Oxalat-Ionen bei $\text{pH} = 2.7$ untersucht, wo lediglich die Aqua-Formen der Komplexionen auftreten und das Oxalat hauptsächlich als HC_2O_4^- existiert. Die Aktivierungsvolumina für die Bildung von $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH}_2)_4^{2+}$, $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2^{+}$ und $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{0}$ ergaben sich zu $-2.2, -8.2$ bzw. $-10.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[75]. Im Falle eines durchgängig dissoziativen Verhaltens sollte jeder der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte durch den gleichen Bindungslösungsprozeß zwischen Cr und H_2O charakterisiert sein und einen positiven Beitrag zu $\Delta V_{\text{intr}}^\ddagger$ und einen vernachlässigbaren zu $\Delta V_{\text{solv}}^\ddagger$ beisteuern. Dagegen sollte ein assoziatives Verhalten, möglicherweise mit vorgelagertem Ionenassoziationsgleichgewicht, durch ein negatives $\Delta V_{\text{intr}}^\ddagger$ mit überlagertem, in Vorzeichen und Größe variierendem $\Delta V_{\text{solv}}^\ddagger$ bestimmt sein. Lediglich die zweite Möglichkeit, ein assoziatives Verhalten, ist mit den experimentellen Ergebnissen zu vereinbaren.

Ein ergänzendes Beispiel für diese Art der Argumentation bieten die Austauschreaktionen des Pentacyan(aqua)cobaltat(III)-Ions:



Für $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$ wurden Aktivierungsvolumina von $+8.4, +9.4$ bzw. $+8.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ gefunden^[76]. Die nahezu gleich großen Beträge können nur durch einen gleichartigen dissoziativen Spaltungsprozeß der $\text{Co}-\text{OH}_2$ -Bindung erklärt werden, da für einen assoziativen Mechanismus negative Volumenwerte zu erwarten sind.

Die Schwierigkeiten bei der Interpretation von Hochdruckeffekten bei diesem Typ von Reaktionen mit organischen Substraten bestehen in mehreren möglichen komplizierenden Effekten, zum Beispiel in einer Dispersion der Ladung im Übergangszustand oder in einer erhöhten Ionenassoziation in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Daß die Ladungsdispersion einen erheblichen Einfluß haben kann, zeigt der Austausch von Bromid in Ethylbromacetat durch das zweifach negative Sulfat-Ion, für den ein Aktivierungsvolumen von $+3.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ gefunden wurde^[77].

Bei Substitutionsreaktionen, in denen geladene Produkte aus neutralen Reaktanden entstehen, bewirken sowohl die Elektrostriktion als auch die Bildung kovalenter Bindungen eine erhebliche Volumenschrumpfung. Die besten Beispiele bietet die Menschutkin-Reaktion; alle der vielen untersuchten Fälle wurden durch erhöhten Druck beschleunigt. Für die meisten Beispiele könnte die bereits dargelegte Interpretation wiederholt werden. Hier sollen drei Untersuchungen zitiert werden, die zusätzliche, interessante Resultate ergeben haben.

Zwei dieser Beispiele behandeln den Lösungsmittelfekt^[78,79]. Die Voraussagen aus der Drude-Nernst-Beziehung konnten wiederum bestätigt werden; die größten Volumenkontraktionen treten in den am wenigsten polaren Medien auf. Abbildung 4 zeigt die Lösungsmittelvariation von $\Delta \bar{V}^\ddagger$ für zwei Menschutkin-Reaktionen, wobei als Abszisse der Elektrostriktionsparameter q_p benutzt wird. Die $\Delta V_{\text{solv}}^\ddagger$ -Beiträge sind in den unpolaren Lösungsmitteln am größten, während $\Delta V_{\text{intr}}^\ddagger$ von der Struktur der Reaktanden abhängt.

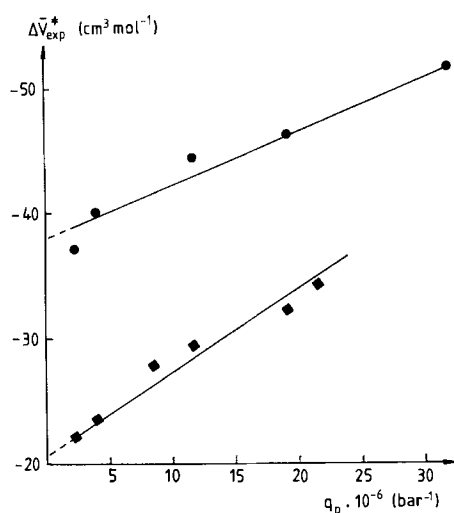


Abb. 4. Lösungsmittelabhängigkeit von $\Delta \bar{V}^\ddagger$ für zwei Menschutkin-Reaktionen: ● Triethylamin + Ethyliodid; ■ Pyridin + Methyljodid. Der Elektrostriktionsparameter ist nach Drude und Nerst [15] wie folgt definiert: $q_p = (3/(2D+1))^2 (dD/dP)$ (D = Dielektrizitätskonstante).

Ein weiteres interessantes Phänomen ist zu beobachten, wenn das Druckverhalten von Menschutkin-Reaktionen unter sonst gleichen Bedingungen verglichen wird und lediglich die sterischen Einflüsse variieren: Die langsameren, sterisch stärker behinderten Reaktionen werden durch Druck am meisten beschleunigt. So wird $\Delta \bar{V}^\ddagger$ bei den Reaktionen von Methyl-, Ethyl- und Isopropyljodid mit Pyridin, 2,6-Dimethyl-, 2,6-Diethyl-, 2,6-Diisopropyl- und 2,6-Di-*tert*-butylpyridin mit zunehmender sterischer Hinderung stärker negativ^[80]. Okamoto et al.^[81] konnten sogar zeigen, daß sich 2,6-Di-*tert*-butylpyridin überhaupt erst unter erhöhtem Druck methylieren läßt. Die vielleicht zufriedenstellendste Theorie

zur Erklärung dieser Befunde beruht darauf, daß *kein* anomales Verhalten bei den Volumengrößen der Edukte und Produkte auftritt^[82]. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, daß die Reaktionsvolumina bei allen Beispielen etwa gleich groß sind. Daraus läßt sich zugleich schließen, daß das Aktivierungsvolumen einen zunehmend größeren Anteil am Reaktionsvolumen ausmacht, wenn die sterische Hinderung zunimmt. Dies deutet außerdem darauf hin, daß sich der Übergangszustand bei sterischer Hinderung später auf der Reaktionskoordinate befindet – genau dieses Verhalten sagt das Hammond-Postulat voraus (Abb. 5). Später wurde gefunden,

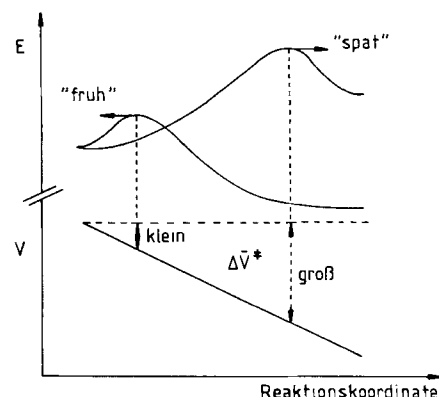


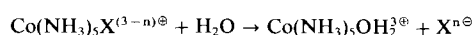
Abb. 5. Energie- und Volumenprofile für eine sterisch ungehinderte, schnelle und eine sterisch gehinderte, langsame Menschutkin-Reaktion (mit frühem bzw. spätem Übergangszustand).

daß der $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ -Isotopieeffekt für die Reaktion von Methylchlorid mit 2,6-Lutidin größer ist als für diejenige mit Pyridin^[83].

3.5. Solvolysereaktionen

Die Solvolysereaktion ist ein gutes Beispiel, bei dem der Anteil der Ionensolvatation an der Volumenveränderung erheblich größer ist als der Anteil der Bindungsknüpfung oder Bindungslösung: Obwohl sich eine Bindung öffnet, wird die Reaktion durch Druck unweigerlich – und meist erheblich – beschleunigt. Auch bei diesem Reaktionstyp wird der dominante Beitrag $\Delta V_{\text{solv}}^\ddagger$ durch Faktoren bestimmt, die aus der Drude-Nernst-Gleichung hergeleitet werden können. Die normalerweise festgestellten Aktivierungsvolumina betragen zwischen -10 und $-35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Auf anorganischem Gebiet wurde die Hydrolyse von Acido(pentaammin)cobalt(III)-Komplexen am häufigsten untersucht:



Die Aktivierungsvolumina für eine Reihe von Liganden X liegen zwischen -5 und $-17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[84]. Dies erstaunt, da die Lösung der Co—X-Bindung vermutlich der auslösende Schritt für die Hydrolyse ist, durch den ein positiver $\Delta V_{\text{intr}}^\ddagger$ -Anteil beigetragen wird. Wie Abbildung 6 zeigt, besteht eine lineare Beziehung zwischen den $\Delta \bar{V}^\ddagger$ -Werten für $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{SO}_4$ und Dimethylsulfoxid (DMSO) und den entsprechenden Reaktionsvolumina $\Delta \bar{V}$. Die Steigung der Gerade hat einen Wert von nahezu 1 und deutet damit an, daß der dissoziierende Ligand X^\ominus im Übergangszustand nahezu vollständig abgelöst ist, d. h. ein dissoziativer (D-) Mechanismus vorherrscht. In diesem Falle kann das Volu-

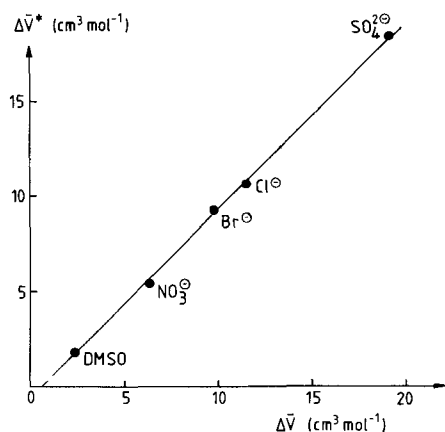


Abb. 6. Volumenkorrelation ΔV^\ddagger zu ΔV für die Hydrolysereaktionen von $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{(3-n)+}$ (Gegenion: Perchlorat).

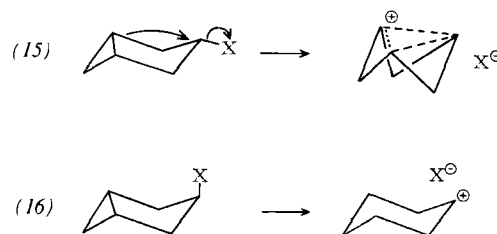
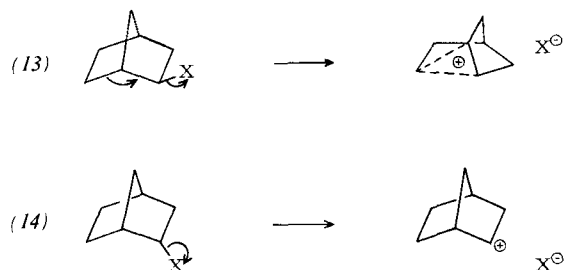
men des Übergangszustandes oder der Zwischenstufe als Summe der Volumina des solvatisierten Liganden X , $\bar{V}(\text{X}^{n-})$, und des pentakoordinierten gemeinsamen Fragments, $\bar{V}\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\}^\ddagger$, angesehen werden. Das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger ergibt sich dann wie folgt^[85]:

$$\Delta V^\ddagger = \bar{V}\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\}^\ddagger + \bar{V}(\text{X}^{n-}) - \bar{V}(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{(3-n)+})$$

Die partiellen Molvolumina der Ionen X^- und $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{(3-n)+}$ können durch Präzisionsdichtemessungen und eine Annahme für die Molvolumina der entsprechenden Gegenionen abgeschätzt werden. Mit diesem Verfahren läßt sich der Wert von $\bar{V}\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\}^\ddagger$ berechnen; er sollte für die gesamte Serie konstant bleiben, vorausgesetzt die Annahme eines D-Mechanismus ist korrekt. Für $\bar{V}\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\}^\ddagger$ wurde $55 \pm 1 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ gefunden. So ermöglicht es also die Kombination hochdruckkinetischer Daten mit partiellen Molvolumina individueller Ionen, bei einem vorwiegend dissoziativen Mechanismus das Volumen eines reaktiven Zwischenproduktes abzuschätzen.

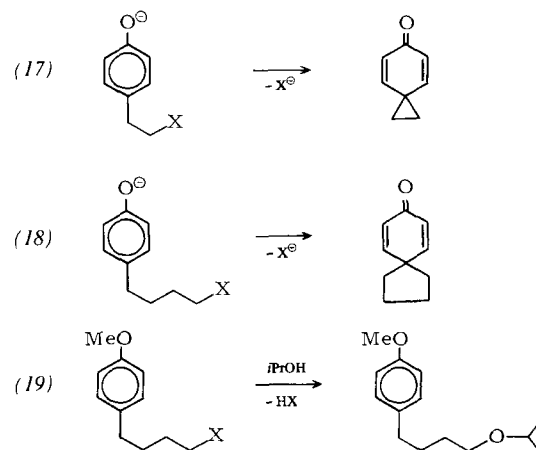
Mit der Hochdrucktechnik ist auch versucht worden, einen Beitrag zur Frage der nichtklassischen Ionen zu leisten. Einer der Höhepunkte der Organischen Chemie in den sechziger Jahren war die Kontroverse über das Konzept der Mitbeteiligung anderer Kohlenstoffatome bei der Bildung von Carbonium-Ionen durch Solvolyse und über die Natur dieser Spezies. Für manche Systeme ist diese Auseinandersetzung selbst heute noch nicht abgeschlossen. Als Beispiel wollen wir 2-Norbornyl-Derivate betrachten. Das *exo*-Isomer (13) solvolysiert nach Winstein et al.^[86] unter Beteiligung anderer Kohlenstoffatome und Bildung eines symmetrischen nichtklassischen Ions, während das *endo*-Isomer (14) sich klassisch verhält.

Es ist nicht möglich, hier die gesamte umfangreiche Literatur zu dieser Frage^[87] zu berücksichtigen; es soll jedoch auf



die Druckuntersuchungen eingegangen werden. Im *exo*-Ion ist die Ladung zwischen zwei Kohlenstoffatomen verteilt, und daher sollte der Anteil am Aktivierungsvolumen, der der Ionenladung zugeschrieben wird, kleiner als beim *endo*-Ion sein. Die Aktivierungsvolumina für die beiden Reaktionen wurden zu ca. -14 bzw. $-18 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ gefunden und stützen in der Tat die Nachbarkohlenstoffbeteiligung im *exo*-Ion^[88]. Ein ähnliches Ergebnis wurde für das Reaktandenpaar (15)/(16) gefunden^[89].

In seinem letzten Übersichtsartikel zu diesem Thema führte Winstein diese Befunde der Hochdruckversuche als wesentliche Argumente für die Nachbarkohlenstoffbeteiligung an^[90]. Allerdings hat diese Argumentation eine Schwäche: Ein weniger negatives Aktivierungsvolumen, als es für solche Reaktionen normal ist, sollte nur dann auftreten, wenn die positive Ladung gleichmäßig über wenigstens zwei Zentren verteilt ist. Falls die Ladung jedoch nahezu vollständig von einem Atom auf das andere übertragen wird, ist sie wiederum an einem Atom lokalisiert, und es gibt keinen Grund, ein weniger negatives Aktivierungsvolumen zu erwarten. Das Volumenkriterium läßt sich daher nur bei solchen Beispielen ohne Einschränkung anwenden, bei denen die Symmetrie eine Ladungsverteilung verlangt, wie etwa bei den beiden zitierten Beispielen. Die ΔV^\ddagger -Differenz zwischen den Alternativen, $\Delta \Delta V^\ddagger$, ist darüber hinaus klein, und es sind außergewöhnlich genaue Messungen unter gleichen Bedingungen notwendig. Durch diese Bedingungen scheiden somit alle Reaktionspaare mit ungewöhnlich großen Unterschieden der Geschwindigkeiten aus (d. h. mit Faktoren von ca. 10^3 oder mehr: Es wird dann schwierig, beide Reaktionen unter den gleichen Bedingungen zu studieren).



Trotzdem gibt es weiterhin Anzeichen, daß der erwähnte Effekt real ist. Betrachtet man zum Beispiel Fälle mit Aryl^\oplus -Beteiligung, so wird überhaupt keine positive Ladung gebildet, und die Reaktionen sind im wesentlichen interne $\text{S}_\text{N}2$ -Substitutionen. Die Aktivierungsvolumina für die Reaktio-

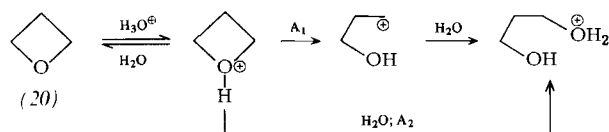
nen von (17) und (18) betragen 0 bis $-5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, für die Reaktionen von (19) etwa $-20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [91].

Sera hat die Aktivierungsvolumina der Solvolysereaktionen von *p*-substituierten β -Phenylethyl-Derivaten bestimmt. Solche Reaktionen verlaufen nach heutiger Ansicht unter Phenylbeteiligung, wenn der Substituent ein Elektronendonator ist [92]. Nach Sera et al. [93] ändert sich das Aktivierungsvolumen von -1 in $-10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, wenn die *p*-Nitrogruppe durch eine *p*-Methoxygruppe ersetzt wird. In einem ähnlichen Experiment stellte man fest, daß das Aktivierungsvolumen der Solvolyse von Benzylhalogeniden stärker negativ wird, wenn zwei große Alkylgruppen in 2,6-Position die Planarität des Moleküls aufheben und damit die Ladungsverteilung stören.

3.6. Säurekatalysierte Solvolysereaktionen

Unter den mechanistischen Problemen, die von Hochdruckkinetikern bearbeitet wurden, befindet sich auch die mögliche Beteiligung des Lösungsmittels am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Man sollte erwarten, daß das Aktivierungsvolumen einen Hinweis gibt. Dies ist jedoch nicht der Fall: Unter gleichen Bedingungen wurden für primäre Substrate wie etwa β -Cyclopentylethyl-*p*-nitrobenzolsulfonat sehr ähnliche ΔV^\ddagger -Werte wie für 2-Adamantyl-*p*-nitrobenzolsulfonat erhalten [94], d. h. für den Prototyp eines sekundären Substrats, das nach einem limitierenden S_N1 -Mechanismus hydrolysiert [95].

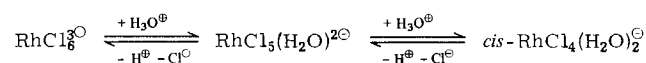
Eine ähnliche Frage interessiert seit langem im Zusammenhang mit dem Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von CXC-Gruppen in Ethern, Estern, Acetalen, Amidinen usw.: Reagiert die protonierte Verbindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter unimolekularer (A_1 -) Bindungslösung zum freien Carbenium-Ion, das sich schnell mit dem Lösungsmittel umsetzt, oder sind diese Schritte in einer bimolekularen Reaktion (A_2) kombiniert? Diese Möglichkeiten sollen am Beispiel der Hydrolyse von



Oxetan (20) besprochen werden; wie bei Solvolysereaktionen läßt das Geschwindigkeitsgesetz hier keine Unterscheidung der beiden Reaktionswege zu. Zur Lösung dieses Problems wurden mehrere Kriterien angewendet. Zu den wichtigeren gehört der Lösungsmittelisotopieeffekt (Benutzung von D_2O als Lösungsmittel) und die Korrelation mit der Hammettschen Aciditätsfunktion H_0 . Die Ergebnisse dieser Arbeiten schienen nie sonderlich überzeugend; so führten diese Kriterien bei Oxetan zur Schlußfolgerung, daß das Molekül über einen A_1 -Mechanismus hydrolysiert [96]. Dies würde jedoch bedeuten, daß in einem so stark nucleophilen Lösungsmittel wie Wasser intermediär ein primäres Carbenium-Ion entsteht. Da der Reaktionsweg A_1 durch eine Bindungsspaltung charakterisiert ist, sollte er durch erhöhten Druck verzögert werden, und da der Reaktionsweg A_2 grundsätzlich einer Substitutionsreaktion entspricht, sollte er durch hydrostatischen Druck beschleunigt werden. Eine solche Beschleunigung wurde in der Tat beobachtet; das Aktivierungsvolu-

men beträgt ca. $-8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [97]. Es sei kurz erwähnt, daß durch das vorgelagerte Protonierungsgleichgewicht weder die Bruttoladung noch die Zahl der Bindungen verändert wird und daher das Gleichgewicht durch Druck allenfalls geringfügig beeinflusst werden sollte. Mit dieser Technik untersuchten besonders Whalley et al. eine größere Zahl von Beispielen. Dabei ergab sich eine durchaus überzeugende Korrelation zwischen Substrat und Mechanismus: Während Verbindungen wie Ether und einfache Ester unter Druck schneller solvolysieren, wird die Solvolyse bei anderen wie etwa Orthoestern, Acetalen und *tert*-Butylethern durch Druck verzögert [98]. Die Substrate in der zweiten Serie sind imstande, relativ stabile Carbenium-Ionen zu bilden.

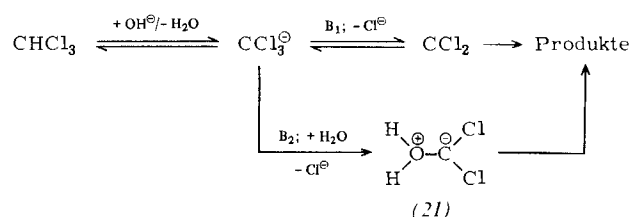
Wie bei organischen Substraten fragt es sich auch bei Komplexverbindungen, ob der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der mehrstufigen, säurekatalysierten Hydrolyse der Angriff eines Wassermoleküls auf den Komplex oder die Dissoziation der Metall-Ligand-Bindung ist. Auf der Basis früherer Chloridaustauschstudien und des sterischen Verlaufs der Reaktion wurde für die säurekatalysierte Hydrolyse des $RhCl_6^{3-}$ -Ions ein D-Mechanismus vorgeschlagen.



Die Aktivierungsvolumina für den Austausch der beiden ersten Chloridliganden betragen $+21$ bzw. $+14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [99]. Obgleich man während der Bindungslösung eine gewisse Ladungsverteilung und damit ohnehin einen positiven Beitrag von ΔV_{solv}^\ddagger in Betracht ziehen muß, deuten die großen und positiven experimentellen ΔV^\ddagger -Werte auf ebenfalls positive ΔV_{int}^\ddagger -Anteile hin.

3.7. Basekatalysierte Solvolysereaktionen

Bei vielen basekatalysierten Hydrolyseraktionen ergeben sich ähnliche Fragen wie bei den analogen säurekatalysierten Reaktionen. Die Hydrolyse von Chloroform mag als Beispiel dienen.

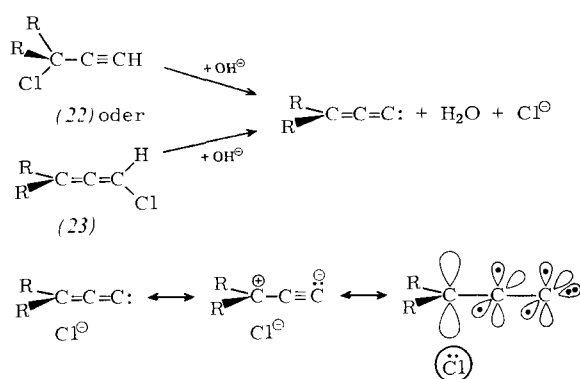


Auf dem Weg B_1 entsteht ein freies Carben, während der Weg B_2 über ein gebundenes Carben (Sauerstoffylid) (21) verläuft. Interessanterweise hat Hine [100] in seiner klassischen Arbeit über diese Reaktion nicht zwischen diesen beiden Möglichkeiten unterschieden. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante erwies sich später als proportional zur H_- -Funktion [101], was die Vermutung nahelegt, daß keine Lösungsmittelmoleküle im Übergangszustand kovalent gebunden werden. Dieses Kriterium ist allerdings anzuzweifeln (siehe Abschnitt 3.6). Das große und positive Aktivierungsvolumen ($+16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) bestätigt, daß der Übergangszustand durch eine Bindungslösung charakterisiert sein muß [102]. Der Alternativweg B_2 über das zwitterionische Ylid

(21) sollte aufgrund der zusätzlich geknüpften Bindung und der starken Solvation durch deutliche Kontraktion gekennzeichnet sein.

Es ist natürlich möglich, daß carbenoide Reaktionsprodukte nicht immer aus freien Carbenen entstehen. Der Typ des Carbens, das Lösungsmittel, die Abgangsgruppe sowie das Abfangreagens können die Situation erheblich verändern. Durch die genannten Untersuchungsverfahren ist in der Tat ein komplexiertes Carben gefunden worden^[103]. Die basekatalysierten Solvolysen von tertiären Propargylhalogeniden (22) und deren allenartigen Isomeren (23) bleiben im wesentlichen vom Druck unbeeinflusst. Daraus wurde geschlossen, daß kein freies Carben entsteht, sondern ein mit der Abgangsgruppe komplexiertes, das nach Art der Ionenpaare zusammengefügt ist. Der zwitterionische Charakter des Carbens und die daraus resultierende Elektrostriktion sollten für die Komplexbindung ausschlaggebend sein.

In Einklang mit dieser Vorstellung ist die beobachtete teilweise innere Umkehr; d. h. während der Solvolyse des Acetylen-Derivats (22) wird zum Teil das Allen-Derivat (23) gebildet, und die Ausbeute an (23) ist nahezu unabhängig von der Menge an zugefügten Chlorid-Ionen^[104].



Wäre das Produkt (23) aber durch Abgang von Chlorid-Ionen durch freies Carben gebildet worden (externe Umkehr), hätte die Ausbeute mit steigender Chloridionen-Konzentration zunehmen müssen. Der vorgeschlagene Mechanismus kann natürlich auch stereochemisch bestätigt werden; dies ist inzwischen geschehen^[105].

Ähnliche Fragen tauchen auch bei anderen basekatalysierten Reaktionen auf, die über interessante Zwischenprodukte führen. Brower hat die Hochdruckmethode benutzt, um freies Dehydrobenzol in Lösung nachzuweisen^[106] und eine Reihe von carbanionischen Reaktionen aufzuklären^[107]. Gleiches haben wir bei basekatalysierten Reaktionen von Chloraminen versucht. In diesem Fall waren der basekatalysierte Deuteriumaustausch, die Korrelation der Geschwindigkeitskonstante mit der H_{N} -Funktion und die Tatsache bekannt, daß matrixerzeugtes Nitren (NH) in der Tat mit Wasser reagiert, und zwar zu Hydroxylamin, dem ersten beobachtbaren Hydrolyseprodukt von NH_2Cl ^[108]. Keiner dieser Befunde ist jedoch völlig überzeugend, ja das Geschwindigkeitsgesetz schließt noch nicht einmal eine einfache $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution aus. Es ist auch nicht möglich, wie Hine vorzugehen, der einen solchen Mechanismus für Chloroform durch Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von CH_2Cl_4 - x ausschloß^[109]. Das Aktivierungsvolumen für die Reaktion beträgt $-3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Darüber hinaus ergibt sich

dieser Wert auch für *N*-Chlor(methyl)amin und *N*-Chlor(dimethyl)amin. Bei $(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$ ist weder der Reaktionsweg B_1 noch B_2 möglich; daraus wurde auf einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus geschlossen^[109]. Man könnte annehmen, daß in Analogie zu den Halogenmethanen am ehesten die Halogenamine NHX_2 den Reaktionsweg B_1 einschlagen werden. Das Aktivierungsvolumen der Hydrolyse von Difluoramin in basischer wäßriger Lösung wurde zu $+10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bestimmt^[110]. Spätere Studien zeigten, daß Fluornitren (FN) abgefangen werden kann, daß es als Singulett gebildet wird und einen Triplett-Grundzustand hat^[111]. Daß NF isoelektronisch mit Sauerstoff ist, sollte ein Anreiz zu weiteren Untersuchungen dieser Spezies sein.

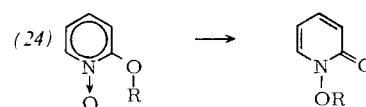
3.8. Umlagerungsreaktionen

Auf der Grundlage der vorangegangenen Diskussionen sollte man annehmen, daß der Druck Umlagerungsreaktionen entweder beschleunigt oder verzögert – je nachdem, ob eine Bindungsbildung oder eine Bindungslösung mechanistisch entscheidend ist. Einfache sterische Veränderungen und Inversionen sollten jedoch druckunabhängig sein.

Brower et al.^[112] fanden, daß Racemisierungen von optisch aktiven Sulfoniumsalzen normalerweise keinen Druckeffekt zeigen; dieser Befund für einfache Schwefelinversionen entspricht der Erwartung. Wenn jedoch eine C—S-Spaltung zu einem stabilen Carbenium-Ion führen kann – und sich auf diese Weise eine mechanistische Alternative für die Racemisierung eröffnet – wird der Prozeß in der Tat durch die Anwendung von Druck erheblich behindert.

Bei konzertierten Reaktionen wie der Claisen-^[113] und der Cope-Umlagerung^[114] dominiert dagegen die Bindungsbildung, ja man kann diese Reaktionen als intramolekulare, neutrale Substitutionen auffassen. Die in beiden Fällen gefundenen ΔV^\ddagger -Werte betragen ca. $-15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Die unterschiedlichen Reaktionsweisen können an der Umlagerung von Ethern des Typs (24) demonstriert werden.

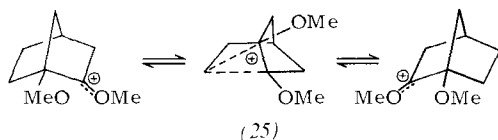


Der erste Schritt ist eine Dissoziation in Radikale, wenn $\text{R}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ist. Dabei wirkt der Druck verzögernd ($\Delta V^\ddagger = +10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)^[115]. Im Gegensatz dazu wird eine Beschleunigung durch Druck beobachtet, wenn $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ist ($\Delta V^\ddagger = -30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Die Folgerungen aus dem Druckeffekt werden dadurch gestützt, daß bei der ersten Reaktion CIDNP-Signale beobachtet wurden, bei der zweiten aber nicht^[116]. Die Druckanwendung ist daher eine wichtige Methode, um konzertiertes Verhalten bei sigmatropen Verschiebungen – wie bereits bei Cycloadditionen – zu bestätigen.

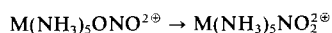
Wenn die Bindungsspaltung *ionisch* verläuft, wird die Verstärkung der Solvation bei der Bildung des Übergangszustandes ein *negatives* Aktivierungsvolumen verursachen. Dies wird an einem aufschlußreichen Ergebnis von Brower^[117] klar: Die Bindungsisomerisierung in Benzhydrylsouthiocyanat wird durch Druck stark beschleunigt. Diese Reaktion – die nur in ionisierenden Medien zu beobachten ist –

täuscht also den Druckeffekt einer konzentrierten sigmatropen Verschiebung vor.

Die Ladungsverteilung kann zu einem wesentlichen Faktor bei der konzentrierten sigmatropen Verschiebung in ionischen Spezies werden, wenn die Ladung relokalisiert wird. Dies ist bei entarteten Wagner-Meerwein-Umlagerungen der Fall. Die Äquilibration des 1,2-Dimethoxynorbornyl-Ions, als klassisches Ion bekannt^[118], wird durch erhöhten Druck verzögert (Nachweis durch NMR-Linienformanalyse); $\Delta \bar{V}^\ddagger$ beträgt ca. $+8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[119]. In diesem Fall ist der Übergangszustand (25) nichtklassisch mit Ladungsverteilung.



Koordinationsverbindungen zeigen drei Typen von Umlagerungen: Verknüpfungsisomerisierungen, geometrische Isomerisierungen und Racemisierungen. Verknüpfungsisomerisierungen werden bei ambidenten Liganden wie NO_2 , SO_2 , SCN usw. angetroffen. Sehr ausführlich untersucht wurde die Nitrito/Nitro-Umlagerung in oktaedrischen Komplexen:



Frühere Untersuchungen^[120] bei Normaldruck hatten gezeigt, daß zumindest für den Cobalt(III)-Komplex die Verknüpfungsisomerisierung wesentlich schneller als die Hydrolyse ist und daß kein Austausch zwischen den gebundenen Liganden und freien, markierten Nitrit-Ionen stattfindet. Die Aktivierungsvolumina für die Serie mit $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ und Ir sind ungefähr gleich ($-6 \pm 1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) und legen den gleichen Mechanismus für diese Komplexe nahe^[121]. Da die Daten überhaupt nicht mit den gemessenen oder erwarteten Daten für die entsprechenden Hydrolysereaktionen übereinstimmen, wird eine intramolekulare Umlagerung des Liganden angenommen. Der Übergangszustand sollte dabei etwa in der Mitte der Reaktionskoordinate liegen, zumal das gesamte Reaktionsvolumen für den Cobaltkomplex $-12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ beträgt. Abbildung 7 zeigt das vollständige Volumenprofil der Reaktion, wie es sich aus diesen Werten ergibt.

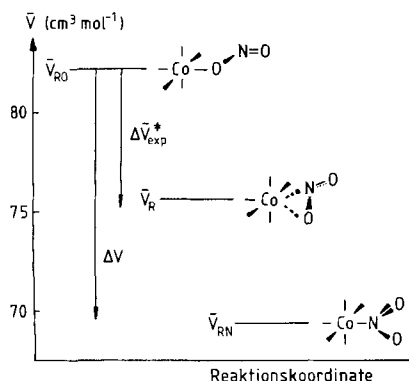
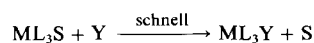
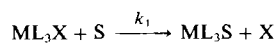


Abb. 7. Volumenprofil für die Bindungsisomerisierung von $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}^{2+}$ (Gegenion: Perchlorat).

Die Verknüpfungsisomerisierung von Thiocyanatoliganden in quadratisch-planaren Palladiumkomplexen wurde als Teil einer umfangreichen Studie dieser Verbindungsklasse untersucht. Normalerweise laufen beim Ligandenaustausch an quadratisch-planaren Komplexen zwei Parallelreaktionen ab; bei sterischer Hinderung, d. h. bei Einbau stark voluminöser Gruppen in die nicht austauschenden Liganden L, wird nur der Solvolyseweg (k_1) beobachtet ($\text{S} = \text{Solvens}$):



Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter für die Solvolyse (oder Substitution durch Solvolyse) und für die Verknüpfungsisomerisierung von $\text{Pd}(\text{Et}_4\text{dien})\text{SCN}^\oplus$ sind gleich; $\Delta \bar{V}^\ddagger$ beträgt $-10 \pm 1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[122]. Anders als bei der Nitrito/Nitro-Isomerisierung verläuft die Verknüpfungsisomerisierung in diesem Fall über die wohlbekannte Hydrolysereaktion und den Aquakomplex.

cis-trans-Isomerisierungen bei Koordinationsverbindungen wurden sowohl an oktaedrischen als auch an quadratisch-planaren Komplexen durch Druckanwendung untersucht. Bei den Isomerisierungen von $\text{trans-Co}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2^{3+}$ und $\text{trans-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2^\ominus$ bestätigten sich die grundsätzlichen Unterschiede im mechanistischen Verhalten zwischen den Komplexen des dreiwertigen Cobalts und Chroms. Für die Isomerisierung von $\text{trans-Co}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2^{3+}$ beträgt das Aktivierungsvolumen $+6 \pm 1.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; der Wert hängt etwas von der Ionenstärke ab^[123]. Der relativ kleine und positive Wert wurde wie beim entsprechenden Austausch von Wasserliganden als Indiz für einen I_d -Mechanismus angesehen.

Im Gegensatz zu diesem System hat die Isomerisierung von $\text{trans-Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2^\ominus$ ein Aktivierungsvolumen von $-16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ^[124]. Dieser Wert könnte einen assoziativen Angriff eines Wassermoleküls auf das Chromzentrum des Komplexions widerspiegeln. In diesem Fall ist jedoch der Wasserligandenaustausch 150mal langsamer als die Isomerisierung^[125]. Man hat deshalb eine geschwindigkeitsbestimmende Öffnung eines Oxalatochelatrings mit Ladungskonzentrierung am freien Ende und damit einem wesentlichen Elektrostriktionsanteil am Aktivierungsvolumen vorgeschlagen.

Die Racemisierungsreaktionen einiger Bis- und Trisoxalato Komplexe des dreiwertigen Chroms haben ähnliche, stark negative Aktivierungsvolumina. Hier kommt wiederum ein Ringöffnungsmechanismus in Frage. Daß sich bei Isotopenaustauschuntersuchungen sämtliche zwölf Sauerstoffatome des $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ -Ions als äquivalent herausstellten, stützt den vorgeschlagenen Mechanismus^[126].

Optisch aktive kationische Komplexionen wie $\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{C}_2\text{O}_4)^\oplus$, $\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)^\oplus$, $\text{Cr}(\text{phen})_3^\oplus$ und $\text{Cr}(\text{bpy})_3^\oplus$ racemisieren nahezu unbeeinflusst vom Druck^[127]. Daher wurde für diese Reaktionen ein intramolekularer Verdrillungsmechanismus diskutiert, bei dem weder Bindungen gelöst noch geknüpft werden. Diese Beispiele zeigen erneut, daß das Aktivierungsvolumen ein außergewöhnlich nützliches Kriterium bei der Diskussion von Mechanismen ist.

3.9. Synthetische Anwendungen

Durch Anwendung von Druck sind die Ausbeuten von solchen chemischen Synthesen zu verbessern, bei denen die Bildung des erwünschten Produkts ein wesentlich stärker negatives Aktivierungsvolumen als die Bildung der Nebenprodukte hat. Bei einer Differenz im Aktivierungsvolumen von ca. $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ läßt sich ein Produktverhältnis von 1:10 bei Normaldruck in ein solches von 10:1 bei 1 GPa umkehren. In solchen Fällen könnte eine Synthese sinnvoll und rentabel werden.

In der Tat gibt es erfolgreiche Anwendungen dieses Prinzips: So reichen 0.7 GPa aus, um bei der Reaktion von Allylchlorid mit wäßrigem Natriumphenolat die Ausbeute an C-alkylierten Phenolen gegenüber der Ausbeute an O-alkylierten Isomeren zu verdoppeln^[128]; bei der Cycloaddition eines Steroid-Diens erhöht die Anwendung von 1.4 GPa die Ausbeute von 2 auf 65%^[129], die N-Methylierung von 2,6-Di-*tert*-butylpyridin, die bei Normaldruck überhaupt nicht stattfindet, verläuft bei 0.5 GPa mit beachtlicher Geschwindigkeit, usw. Besonders bei Diels-Alder-Reaktionen sollte routinemäßig geprüft werden, ob die Druckanwendung Vorteile bringt^[130]. Hochdruckanwendungen bei der Synthese anorganischer Verbindungen wurden von Hagen et al.^[131] mitgeteilt.

4. Schlußfolgerungen und Ausblick

Erhöhter Druck wird bei chemischen Systemen bisher hauptsächlich angewendet, um Reaktionsmechanismen zu untersuchen. Das Aktivierungsvolumen reizt die Intuition, hat ein günstiges Signal/Rausch-Verhältnis und ermöglicht eine leichte Aufteilung des gemessenen Wertes auf Effekte des Übergangszustandes und der Reaktanden. Damit ist es den anderen Aktivierungsparametern überlegen.

Neue Anwendungen eröffnen sich zur Zeit auf dem Gebiet der Photochemie^[5, 132]. So haben Neuman et al.^[133] durch Hochdruckexperimente gefunden, daß die α -Spaltung die größten Volumenänderungen von allen Reaktionswegen stellt, die eine Carbonylfunktion einschlagen kann. Nach Weller et al.^[134] kann die einer Fluoreszenz vorgelagerte Excimerbildung diffusionskontrolliert sein. Hamann^[135] hat das Ionisationsvolumen von angeregtem *p*-Nitrophenol aus dem Druckeffekt auf den Förster-Kreisprozeß hergeleitet. Ferner wurde festgestellt^[136], daß die durch Druck gesteigerte Bevorzugung der thermischen [2+4]-Cycloaddition vor der analogen [2+2]-Reaktion sich unter photochemischen Bedingungen umkehrt. Man kann sich zahlreiche weitere Beispiele vorstellen; viele davon werden sicherlich realisiert werden.

Ähnliches gilt für die Biochemie^[1, 137]. So werden enzymkatalysierte Umlagerungen mit großen Konformationsveränderungen bereits unter erhöhtem Druck studiert. Außerdem wird versucht, die katalytische Wirksamkeit von Cyclodextrinen und anderen Enzym-Modellen unter Druck nachzuahmen. Sicherlich werden sich Hochdruckuntersuchungen von Membranen als nützlich erweisen; so wird zur Zeit etwa die Diffusion in Membranen durch Spinmarkierung unter hohem Druck studiert. Die Cyclisierung von Squalen in Steroid-Derivate sollte durch Druck stark beschleunigt werden, ebenso zahlreiche andere biomimetische Reaktionen.

Die Anwendung von Drücken der nächsthöheren Größenordnung (etwa 10 GPa, wobei der Beitrag $p\Delta V^\ddagger$ der weitaus größte Anteil an ΔG^\ddagger ist) wird fast mit Sicherheit sogar bei einfachen organischen Reaktionen neue Erkenntnisse bringen^[138]. Stopped-Flow- und Relaxationsuntersuchungen unter hohem Druck zeigen gerade erste Ergebnisse^[139]. Die Verknüpfung von NMR- und Hochdrucktechnik wird zu Informationen über schnelle, entartete Äquilibrierungen führen^[140]. Außerdem sind technische Anwendungen im kleinen Maßstab sehr gut durchführbar, so z. B. Synthesen von Feinchemikalien wie Pharmazeutika oder speziellen hochmolekularen Polymeren.

Die Autoren möchten ihren Dank für die Unterstützung ihrer eigenen Arbeiten auf diesem Gebiet durch die U. S. National Science Foundation (W. J. le Noble) und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (H. Kelm) zum Ausdruck bringen.

Eingegangen am 17. September 1980 [A 341]

- [1] H. Kelm: High Pressure Chemistry. Reidel, Dordrecht 1978.
- [2] T. Asano, W. J. le Noble, Chem. Rev. 78, 407 (1978).
- [3] Weitere Übersichten und Datenzusammenstellungen siehe a) P. W. Bridgman: The Physics of High Pressure. Bell, London 1931; b) P. W. Bridgman: Collected Experimental Papers. Harvard University Press, Cambridge (Mass.) 1964; c) Discuss. Faraday Soc. 22 (1956); d) S. D. Hamann: Physico-Chemical Effects of Pressure. Academic Press, New York 1957; e) M. G. Gonikberg: Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressures. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1963; f) R. S. Bradley: High Pressure Physics and Chemistry. Vol. I und II. Academic Press, New York 1963; g) Proc. Olympia Symposium: The Physics and Chemistry of High Pressures. Gordon and Breach, New York 1963; h) E. Whalley, Adv. Phys. Org. Chem. 2, 92 (1964); i) S. D. Hamann, Annu. Rev. Phys. Chem. 15, 349 (1964); j) K. E. Weale: Chemical Reactions at High Pressures. Spon, London 1967; k) W. J. le Noble, Prog. Phys. Org. Chem. 5, 207 (1967); l) H. Heydtmann in H. Hartmann, J. Heidberg, H. Heydtmann, G. H. Kohlmeier: Chemische Elementarprozesse. Springer, Berlin 1968, S. 331; m) G. Kohnstam, Prog. React. Kinet. 5, 335 (1970); n) C. A. Eckert, Annu. Rev. Phys. Chem. 23, 239 (1972); o) R. C. Neuman, Acc. Chem. Res. 5, 381 (1972); p) G. Jenner, Angew. Chem. 87, 186 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 137 (1975); q) G. A. Lawrance, D. R. Stranks, Acc. Chem. Res. 12, 403 (1978); r) D. A. Palmer, H. Kelm, Coord. Chem. Rev., im Druck.
- [4] A. E. Nicholson, G. W. Norrish, Discuss. Faraday Soc. 22, 104 (1956).
- [5] a) A. H. Ewald, J. Phys. Chem. 67, 1727 (1963); b) F. Tanaka, J. Osugi, Rev. Phys. Chem. Jpn. 42, 85 (1972); c) R. Schmidt, H. Kelm, H.-D. Brauer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 402 (1977); d) R. Schmidt, H.-D. Brauer, H. Kelm, J. Photochem. 8, 217 (1978); e) R. Schmidt, H. Kelm, H.-D. Brauer, ibid. 11, 145 (1979).
- [6] S. D. Hamann, Trans. Faraday Soc. 54, 507 (1958).
- [7] Siehe z. B. S. W. Benson, J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 84, 152 (1962); siehe auch [3k], dort S. 230 ff.
- [8] J. P. Snyder, D. N. Harpp, J. Am. Chem. Soc. 98, 7823 (1976).
- [9] H. S. Harned, B. B. Owen: The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. 3. Aufl. Reinhold, New York 1958, S. 162.
- [10] B. T. Baliga, E. Whalley, J. Phys. Chem. 73, 654 (1969).
- [11] Dafür gibt es natürlich viele Möglichkeiten; siehe z. B. a) W. J. le Noble, A. R. Das, J. Phys. Chem. 74, 3429 (1970); b) S. Claesson, S. Malmrüd, B. Lundgren, Trans. Faraday Soc. 66, 3048 (1970); c) K. Suzuki, M. Tsuchiya, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 967 (1971); d) F. Tanaka, M. Sasaki, J. Osugi, Rev. Phys. Chem. Jpn. 41, 18 (1972); e) F. Tanaka, J. Osugi, ibid. 42, 85 (1972); f) F. K. Fleischmann, E. G. Conze, D. R. Stranks, H. Kelm, Rev. Sci. Instrum. 45, 1427 (1974); g) W. J. le Noble, R. Schlott, ibid. 47, 770 (1976).
- [12] a) K. R. Brower, J. Am. Chem. Soc. 90, 5401 (1968); b) E. F. Caldin, M. N. Grant, B. B. Hasinoff, P. A. Trepolan, J. Phys. E 6, 349 (1973); c) R. A. Grieger, A. D. Yu, M. D. Maissbluth, Rev. Sci. Instrum. 44, 1390 (1973); d) A. Jost, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 300 (1974); e) K. Heremans in [1], S. 311.
- [13] a) D. A. Palmer, R. Schmidt, R. van Eldik, H. Kelm, Inorg. Chim. Acta 29, 259 (1978); b) R. A. Grieger, C. A. Eckert, AICHE J. 16, 766 (1970).
- [14] NMR-Spektren: a) H. Yamada, T. Ishihara, T. Kinugasa, J. Am. Chem. Soc. 96, 1935 (1974); b) J. Jonas, Rev. Sci. Instrum. 43, 643 (1972); c) J. von Jouanne, J. Heidberg, J. Magn. Reson. 7, 1 (1972); d) E. Lang, R. Rauchsvalbe, H. D. Lüdemann, High Temp. High Press. 9, 519 (1977); e) W. L. Earl, H. Vanni, A. E. Merbach, J. Magn. Reson. 30, 571 (1978); ESR-Spektren: f) K. W. Bödeker, G. Lang, U. Schindewolf, Angew. Chem. 81, 118

- (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 138 (1969); g) *W. Z. Plachy, T. J. Schaafsma, Rev. Sci. Instrum.* 40, 1590 (1969); h) *W. J. le Noble, P. Staub, J. Organomet. Chem.* 156, 25 (1978).
- [15] *P. Drude, W. Nernst, Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 15, 79 (1894).
- [16] *E. Whalley, J. Chem. Phys.* 38, 1400 (1963).
- [17] *D. A. Palmer, H. Kelm, Aust. J. Chem.* 30, 1229 (1977).
- [18] *W. J. le Noble, T. Asano, J. Org. Chem.* 40, 1179 (1975).
- [19] *S. D. Hamann, Mod. Aspects Electrochem.* 9, 47 (1974).
- [20] *E. Fishman, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys.* 24, 548 (1956).
- [21] *K. Suzuki, M. Tsuchiya, Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 1701 (1975).
- [22] *K. Suzuki, Y. Taniguchi, T. Watanabe, J. Phys. Chem.* 77, 1918 (1973).
- [23] *A. H. Ewald, Trans. Faraday Soc.* 64, 733 (1968).
- [24] *A. H. Ewald, J. A. Scudder, J. Phys. Chem.* 76, 249 (1972).
- [25] *C. A. Lewis, R. Wolfenden, J. Am. Chem. Soc.* 95, 6685 (1973).
- [26] *D. G. Kubler, H. W. Young, J. Org. Chem.* 36, 200 (1971).
- [27] *M. Kurabayashi, K. Yanagiya, M. Yasumoto, Proc. 4. Int. Conf. High Pressure* 1974, 663 (1975).
- [28] *B. Andersen, P. E. Broe, Acta Chem. Scand.* 26, 3691 (1972).
- [29] *A. H. Ewald, Discuss. Faraday Soc.* 22, 138 (1956).
- [30] *R. A. Grieger, C. A. Eckert, Trans. Faraday Soc.* 66, 2579 (1970).
- [31] *K. Seguchi, A. Sera, K. Murayama, Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47, 2242 (1974).
- [32] *C. Brun, G. Jenner, Tetrahedron* 28, 3113 (1972).
- [33] *W. J. le Noble, B. A. Ojosepe, J. Am. Chem. Soc.* 97, 5939 (1975).
- [34] *F. J. Millero, E. V. Hoff, L. Cahn, J. Solution Chem.* 1, 309 (1972).
- [35] *H. F. Fisher, D. F. Davis, J. Phys. Chem.* 69, 2595 (1965).
- [36] *W. J. le Noble, P. Staub, J. Organomet. Chem.* 156, 25 (1978).
- [37] *W. J. le Noble, A. R. Das, J. Phys. Chem.* 74, 3429 (1970).
- [38] *A. Persoons, persönliche Mitteilung.*
- [39] *D. R. McKelvey, K. R. Brower, J. Phys. Chem.* 64, 1958 (1960).
- [40] *H. D. Lüdemann, R. Rauchschwalbe, E. Lang, Angew. Chem.* 89, 340 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 331 (1977).
- [41] *R. Rauchschwalbe, G. Völkel, E. Lang, H. D. Lüdemann, J. Chem. Res. (S)* 1978, 448.
- [42] *M. Yokawa, J. Yoshida, Y. Ogo, Makromol. Chem.* 178, 443 (1977).
- [43] *R. C. Neuman, Y. S. Bussey, Tetrahedron Lett.* 1968, 5859.
- [44] *C. Walling, G. Metzger, J. Am. Chem. Soc.* 81, 5365 (1959).
- [45] *K. R. Brower, B. Gay, T. Konkol, J. Am. Chem. Soc.* 88, 1681 (1966).
- [46] *W. J. le Noble, R. Goitien, A. Shurpik, Tetrahedron Lett.* 1969, 895.
- [47] *C. A. Grob, P. W. Schiess, Angew. Chem.* 79, 1 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 1 (1967).
- [48] *W. J. le Noble, H. Guggisberg, T. Asano, L. Cho, C. A. Grob, J. Am. Chem. Soc.* 98, 920 (1976).
- [49] *C. A. Grob, Angew. Chem.* 81, 543 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 535 (1969).
- [50] a) *R. Buyle, A. Van Overstraeten, F. Eloy, Chem. Ind. (London)* 1964, 839; b) *R. Buyle, Helv. Chim. Acta* 97, 2449 (1964); c) *H. Paulsen, D. Stoye, Chem. Ber.* 99, 908 (1966); d) *H. Paulsen in J. Zabicky: The Chemistry of Amides*, Wiley, New York 1970, Kap. 10.
- [51] *W. J. le Noble, Y. S. Chang, J. Am. Chem. Soc.* 94, 5402 (1972).
- [52] *C. Walling, J. Peisach, J. Am. Chem. Soc.* 80, 5819 (1958).
- [53] Siehe z. B. a) *S. Seltzer, J. Am. Chem. Soc.* 87, 1534 (1965); b) *M. Taagepera, E. R. Thornton, ibid.* 94, 1168 (1972).
- [54] a) *S. W. Benson, J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc.* 84, 152 (1962); b) *C. Walling, H. J. Shugar, ibid.* 85, 607 (1963); c) *C. Walling, D. D. Tanner, ibid.* 85, 612 (1963); d) *S. W. Benson, J. A. Berson, ibid.* 86, 259 (1964).
- [55] a) *R. A. Grieger, C. A. Eckert, J. Am. Chem. Soc.* 92, 2918, 7149 (1970); *Trans. Faraday Soc.* 66, 2579 (1970); siehe auch b) *C. Brun, G. Jenner, Tetrahedron* 28, 3113 (1972); c) *C. Brun, G. Jenner, A. Deluzarche, Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 2332.
- [56] *W. G. Dauben, H. O. Krabbenhofs, J. Org. Chem.* 42, 282 (1977).
- [57] *R. Hoffmann, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc.* 87, 4388 (1965).
- [58] *C. A. Stewart, J. Am. Chem. Soc.* 93, 4815 (1971); 94, 635 (1972).
- [59] *R. Huisgen, G. Steiner, J. Am. Chem. Soc.* 95, 5054, 5055, 5056 (1973), zit. Lit.
- [60] a) *F. K. Fleischmann, H. Kelm, J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 3773; b) *J. von Jouanne, H. Kelm, R. Huisgen, J. Am. Chem. Soc.* 101, 151 (1979).
- [61] *W. J. le Noble, R. Mukhtar, J. Am. Chem. Soc.* 97, 5938 (1975).
- [62] *W. J. le Noble, R. Mukhtar, J. Am. Chem. Soc.* 96, 6191 (1974).
- [63] *R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 781 (1969).
- [64] *K. N. Houk, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc.* 92, 4143, 4145 (1970); *L. J. Lusku, N. S. Bhacca, ibid.* 92, 6392 (1970).
- [65] *R. C. Neuman, J. V. Behar, J. Am. Chem. Soc.* 89, 4549 (1967).
- [66] Siehe [3d], Vol. 2, Kap. 8 (?).
- [67] *A. E. Stearn, H. Eyring, Chem. Rev.* 29, 509 (1941).
- [68] *R. Huisgen, R. Schug, J. Am. Chem. Soc.* 98, 7819 (1976); *G. Steiner, R. Huisgen, Tetrahedron Lett.* 1973, 3769.
- [69] a) *A. E. Nicholson, R. G. W. Norrish, Discuss. Faraday Soc.* 22, 97 (1956); b) *V. M. Zhulin, I. K. Milyarskaya, Bull. Acad. Sci. USSR (engl.)* 1974, 1411.
- [70] *A. E. Merbach, H. Vanni, Helv. Chim. Acta* 60, 1124 (1977).
- [71] *S. T. D. Lo, M. J. Sisley, T. W. Swaddle, Can. J. Chem.* 56, 2609 (1978).
- [72] *H. R. Hunt, H. Taube, J. Am. Chem. Soc.* 80, 2642 (1958).
- [73] *T. W. Swaddle, D. R. Stranks, J. Am. Chem. Soc.* 94, 8357 (1972).
- [74] *S. B. Tong, T. W. Swaddle, Inorg. Chem.* 13, 1538 (1974).
- [75] *C. Schenk, H. Kelm, J. Coord. Chem.* 2, 71 (1972).
- [76] *D. A. Palmer, H. Kelm, Z. Anorg. Allg. Chem.* 450, 50 (1979).
- [77] *C. T. Burris, K. J. Laidler, Trans. Faraday Soc.* 51, 1497 (1955).
- [78] *H. Hartmann, H. D. Brauer, G. Rinck, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 61, 47 (1968).
- [79] *H. Hartmann, H. Kelm, G. Rinck, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 44, 335 (1963).
- [80] *W. J. le Noble, Y. Ogo, Tetrahedron* 26, 4119 (1970).
- [81] *Y. Okamoto, K. I. Lee, J. Am. Chem. Soc.* 97, 4015 (1975).
- [82] *W. J. le Noble, T. Asano, J. Am. Chem. Soc.* 97, 1778 (1975).
- [83] *W. J. le Noble, A. R. Miller, J. Org. Chem.* 44, 889 (1979).
- [84] a) *W. E. Jones, L. R. Carey, T. W. Swaddle, Can. J. Chem.* 50, 2739 (1972); b) *W. E. Jones, T. W. Swaddle, Chem. Commun.* 1969, 998; c) *D. L. Gay, R. Nalepa, Can. J. Chem.* 48, 910 (1970).
- [85] *D. A. Palmer, H. Kelm, Inorg. Chem.* 16, 3139 (1977).
- [86] *S. Winstein, D. Trifan, J. Am. Chem. Soc.* 74, 1147, 1154 (1952).
- [87] *H. C. Brown: The Nonclassical Ion Problem. (Mit Kommentar von P. von R. Schleyer.)* Plenum Press, New York 1977.
- [88] *W. J. le Noble, B. L. Yates, J. Am. Chem. Soc.* 87, 3515 (1965).
- [89] *W. J. le Noble, B. L. Yates, A. W. Scaplehorn, J. Am. Chem. Soc.* 89, 3751 (1967).
- [90] *S. Winstein, Q. Rev. Chem. Soc.* 23, 141 (1969).
- [91] *W. J. le Noble, B. Barielsen, Tetrahedron Lett.* 1970, 45.
- [92] a) *C. J. Lancelot, P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc.* 91, 4291 (1969); b) *C. J. Lancelot, J. J. Harper, P. von R. Schleyer, ibid.* 91, 4294 (1969); c) *C. J. Lancelot, P. von R. Schleyer, ibid.* 91, 4296 (1969); d) *P. von R. Schleyer, C. J. Lancelot, ibid.* 91, 4297 (1969).
- [93] *C. Yamagani, A. Sera, Chem. Lett.* 1972, 741.
- [94] *W. J. le Noble, A. Shurpik, J. Org. Chem.* 35, 3588 (1970).
- [95] *D. J. Raber, R. C. Bingham, J. M. Harris, J. L. Fry, P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc.* 92, 5977 (1970).
- [96] *J. G. Prichard, F. A. Long, J. Am. Chem. Soc.* 78, 2667 (1956); 80, 4162 (1958).
- [97] *W. J. le Noble, M. Duffy, J. Phys. Chem.* 68, 619 (1964).
- [98] *B. T. Baliga, A. K. Rantamaa, E. Whalley, J. Phys. Chem.* 69, 1751 (1965).
- [99] a) *D. A. Palmer, G. M. Harris, Inorg. Chem.* 14, 1316 (1975); b) *K. E. Hyde, H. Kelm, D. A. Palmer, ibid.* 17, 1647 (1978).
- [100] *J. Hine, J. Am. Chem. Soc.* 72, 2438 (1950).
- [101] *R. A. M. O'Ferrall, J. H. Ridd, J. Chem. Soc.* 1963, 5035.
- [102] *W. J. le Noble, M. Duffy, J. Am. Chem. Soc.* 86, 4512 (1964).
- [103] *W. J. le Noble, J. Am. Chem. Soc.* 87, 2434 (1965).
- [104] *W. J. le Noble, Y. Tatsukami, H. F. Morris, J. Am. Chem. Soc.* 92, 5681 (1970).
- [105] *W. J. le Noble, D. M. Chiou, Y. Okaya, J. Am. Chem. Soc.* 101, 3244 (1979).
- [106] *K. R. Brower, persönliche Mitteilung.*
- [107] *K. R. Brower, M. Muhsin, T. Konkol, J. Am. Chem. Soc.* 98, 779 (1976).
- [108] *M. Anbar, G. Yagil, J. Am. Chem. Soc.* 84, 1790 (1962).
- [109] *W. J. le Noble, Tetrahedron Lett.* 1966, 727.
- [110] *W. J. le Noble, D. N. Skulnik, Tetrahedron Lett.* 1967, 5217.
- [111] *W. J. le Noble, D. N. Skulnik, E. M. Schulman, J. Am. Chem. Soc.* 93, 4710 (1971).
- [112] *K. R. Brower, T. L. Wu, J. Am. Chem. Soc.* 92, 5303 (1970).
- [113] a) *C. Walling, J. Pellon, J. Am. Chem. Soc.* 79, 4782 (1957); b) *K. R. Brower, ibid.* 83, 4370 (1961); c) siehe auch *W. J. le Noble, J. Phys. Chem.* 67, 2451 (1963).
- [114] *R. C. Neuman, M. J. Amrich, J. Am. Chem. Soc.* 94, 2730 (1972).
- [115] *W. J. le Noble, M. R. Daka, J. Am. Chem. Soc.* 100, 5961 (1978).
- [116] *U. Schöllkopf, I. Hoppe, Justus Liebigs Ann. Chem.* 765, 153 (1971).
- [117] *K. R. Brower, J. Am. Chem. Soc.* 94, 5747 (1972).
- [118] *A. Nickon, Y. Lin, J. Am. Chem. Soc.* 91, 6861 (1969).
- [119] *W. J. le Noble, S. Bitterman, P. Staub, F. K. Meyer, H. E. Merbach, J. Org. Chem.* 44, 3263 (1979).
- [120] a) *R. K. Murmann, H. Taube, J. Am. Chem. Soc.* 78, 4886 (1956); b) *F. Basolo, G. S. Hamaker, Inorg. Chem.* 1, 1 (1962).
- [121] *M. Mares, D. A. Palmer, H. Kelm, Inorg. Chim. Acta* 27, 153 (1978).
- [122] *M. Mares, Dissertation, Universität Frankfurt* 1978.
- [123] *D. R. Stranks, N. Vanderhoek, Inorg. Chem.* 15, 2639 (1976).
- [124] *E.-G. Conze, H. Stieger, H. Kelm, Chem. Ber.* 105, 2334 (1972).
- [125] *H. Stieger, G. M. Harris, H. Kelm, Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, 262 (1970).
- [126] *J. A. Broomhead, I. Lauder, P. Nimmo, J. Chem. Soc. D* 1969, 652.
- [127] *G. A. Lawrance, D. R. Stranks, Inorg. Chem.* 16, 929 (1977).
- [128] a) *W. J. le Noble, J. Am. Chem. Soc.* 85, 1470 (1963); b) *W. J. le Noble, T. Hayakawa, A. K. Sen, J. Org. Chem.* 36, 193 (1971); c) *K. R. Brower, R. L. Ernst, J. S. Chen, J. Phys. Chem.* 68, 3814 (1964).
- [129] *A. V. Kamernitzky, I. S. Levina, E. I. Moritkova, B. S. El'yanov, Tetrahedron Lett.* 1975, 3235.
- [130] a) *K. Seguchi, A. Sera, K. Murayama, Tetrahedron Lett.* 1973, 1585; b) *W. G. Dauben, A. P. Kozikowski, J. Am. Chem. Soc.* 96, 3664 (1974).
- [131] *A. P. Hagen, H. W. Beck, Inorg. Chem.* 15, 1512 (1976), zit. Lit.
- [132] *F. Tanaka, M. Sasaki, J. Osugi, Rev. Phys. Chem. Jpn.* 41, 18 (1971).
- [133] *R. C. Neuman, C. T. Berge, Tetrahedron Lett.* 1978, 1709.

Chemie des Thiazylfluorids (NSF) und Thiazyltrifluorids (NSF₃): Ein Vierteljahrhundert Schwefel-Stickstoff-Fluor-Chemie

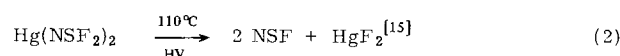
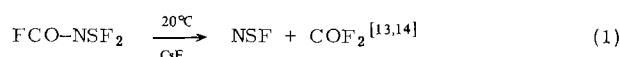
Von Oskar Glemser und Rüdiger Mews^[*]

Zum Gedenken an Hans von Wartenberg anlässlich seines 100. Geburtstages^[1]

Seit die ersten Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen vor 25 Jahren synthetisiert wurden^[2], sind beim Studium dieser Spezies mit kovalent gebundenem Fluor große Fortschritte erzielt worden^[3-9]. Zwei kleine Moleküle – Thiazylfluorid (NSF) und Thiazyltrifluorid (NSF₃) – sind Schlüsselsubstanzen des Gebiets: Fast alle Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen lassen sich von ihnen ableiten.

1. Synthese von NSF und NSF₃

NSF und NSF₃ können nach vielen Methoden synthetisiert werden, z. B. durch Fluorierung von S₄N₄ mit AgF₂ oder HgF₂ in Tetrachlormethan^[2,10,11]. Bei diesen Reaktionen bilden sich aber zahlreiche Nebenprodukte, die oft schwer abzutrennen sind. Günstiger ist die Umsetzung von Imino(triphenyl)phosphoranen Ph₃P=NR (R=H, SiMe₃) mit SF₄^[12]. Für die Herstellung im präparativen Maßstab ziehen wir die Zersetzung von Verbindungen vor, die bereits die N—S—F-Gruppe enthalten^[**]:



NSF₃ kann sowohl aus NSF als auch direkt aus OCF—NSF₂ mit AgF₂ gewonnen werden:



NSF (Fp = −89 °C, Kp = +0.4 °C) ist bei Raumtemperatur ein farbloses, stechend riechendes Gas und <0.4 °C eine blaßgelbe Flüssigkeit. Es ist extrem hygroskopisch und kann bei Raumtemperatur nicht ohne Zersetzung aufbewahrt werden. NSF₃ (Fp = −72.6 °C, Kp = −27.1 °C) hingegen, als Gas und als Flüssigkeit farblos, ist kinetisch sehr stabil; es reagiert mit metallischem Natrium erst bei ca. 200 °C^[10].

2. Eigenschaften von NSF

NSF, isoelektronisch mit SO₂, hat erwartungsgemäß wie dieses eine gewinkelte Struktur (Abb. 1)^[16]. Bei beiden Mole-

külen wird aus den PE-Spektren^[17-19] auf eine ähnliche Sequenz der Orbitale geschlossen.

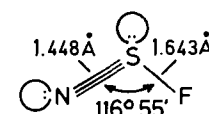
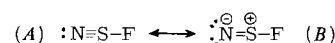


Abb. 1. Struktur von NSF (nicht maßstäblich). $f_{\text{NS}} = 10.94 \text{ mdyne/\AA}$ [20-22]; Dipolmoment $\mu = 1.902 \text{ D}$ [20]; $\Delta H_f^\circ(\text{NSF}_{\text{ig}}) = -20.92 \text{ kJ/mol}$ [23]; $\delta(^{19}\text{F}) = -234 \text{ (CFCl}_3\text{)}$ [22, 12].

Aus der Elektronen- und Molekülstruktur von NSF leiten wir drei primäre Reaktionsmöglichkeiten ab:

1. Reaktionen über das π -System (siehe Abschnitt 2.1): Der für eine SN-Bindung relativ kurze SN-Abstand weist auf eine Mehrfachbindung hin, repräsentiert durch die beiden Grenzstrukturen (A) und (B). Wir erwarten Polymerisations- und Additionsreaktionen.

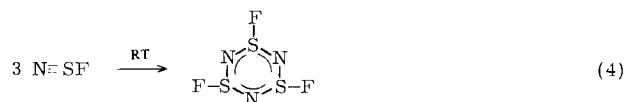


2. Reaktionen mit Elektrophilen (siehe Abschnitt 2.2): Elektrophile sollten wegen der nichtbindenden Elektronenpaare am N- und am S-Atom angreifen können; die verhältnismäßig lange und daher stark polare S—F-Bindung müßte starken Fluor-Lewis-Säuren die Addition ermöglichen.

3. Reaktionen mit Nucleophilen (siehe Abschnitt 2.3): Am koordinativ ungesättigten S-Atom werden nucleophile Additionen begünstigt.

2.1. Reaktionen über das π -System

NSF bildet bei Raumtemperatur ein cyclisches Trimer^[11].



Eine bemerkenswerte Umsetzung der NSF-Vorstufe Hg(NSF₂)₂ [vgl. Reaktion (2)] mit (CF₃)₂CN₂ läßt sich im

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Doz. Dr. R. Mews
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Abkürzungen: HV = Hochvakuum, RT = Raumtemperatur, exc. = Überschuß.