

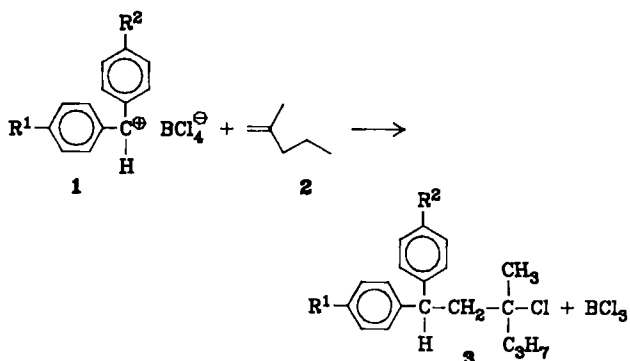
- [1] H. W. Roesky, K. Keller, J. W. Bats, *Angew. Chem.* 95 (1983) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1029; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1323.
- [2] R. Schneider, *J. Prakt. Chem.* 32 (1885) 187.
- [3] H. Lecher, A. Goebel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 55 (1922) 1483. 2 konnte erstmals durch Komplexierung stabilisiert und seine Kristallstruktur durch Röntgenbeugung bestimmt werden.
- [4] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Kohlenstoff, Teil D5.* Springer, Berlin 1977, S. 233.
- [5] H. W. Roesky, N. K. Homsy, H. G. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] H. W. Roesky, H. Hofmann, J. Schimkowiak, P. G. Jones, K. Meyer-Bäse, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 417.
- [7] H. W. Roesky, T. Gries, P. G. Jones, K. L. Weber, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1781.
- [8] Zu je 1.0 g 1 (6.8 mmol) und 3 (3.4 mmol) in einem Druckkolben werden bei  $-190^{\circ}\text{C}$  20 mL  $\text{SO}_2$  kondensiert. Die farblose Lösung wird unter Lichtausschluß auf Raumtemperatur erwärmt und 18 h gerührt. Der entstandene, mäßig lösliche Niederschlag wird abfiltriert; vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, und der Rückstand wird aus  $\text{SO}_2$  umkristallisiert. Es werden 1.6 g (79%) blaßgelbe Kristalle von 4,  $\text{Fp} = 115^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung bei  $125^{\circ}\text{C}$ ), erhalten. – IR (Nujol):  $\nu = 2175, 700, 575, 498, 464$  und  $395\text{ cm}^{-1}$ . – Raman:  $\nu = 2175, 683, 658, 498, 460, 430$  und  $206\text{ cm}^{-1}$ .
- [9] 1.56 g (8.7 mmol) frisch dargestelltes, bei  $-30^{\circ}\text{C}$  im Vakuum getrocknetes 2 werden schnell bis zum Schmelzpunkt ( $-3^{\circ}\text{C}$ ) erwärmt und im Stickstoffgegenstrom in einen Druckkolben zu 1.29 g (4.3 mmol) 3 bei  $-190^{\circ}\text{C}$  gefüllt. In das evakuierte Gefäß kondensiert man 20 mL  $\text{SO}_2$  und erwärmt die Lösung im Kühlbad ( $-50^{\circ}\text{C}$ ) unter Rühren und Lichtausschluß während 4 h langsam auf Raumtemperatur. Nach zweistündigem Rühren wird der wenig lösliche Feststoff filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Durch zweimaliges Umkristallisieren des Rückstands aus  $\text{SO}_2$  erhält man orangefarbene Kristalle von 5. Ausbeute: 1.9 g (67%),  $\text{Fp} = 92^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung bei  $110^{\circ}\text{C}$ ). – IR (Nujol):  $\nu = 2165, 705, 692, 685, 465$  und  $395\text{ cm}^{-1}$ . – Raman:  $\nu = 2165, 678, 506, 438, 420, 401, 223, 189, 180, 127, 93$  und  $78\text{ cm}^{-1}$ .
- [10] Die sowohl Raman- als auch IR-aktiven  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingungen werden durch Komplexierung um 19 (4) und  $13\text{ cm}^{-1}$  (5) zu kürzeren Wellenlängen verschoben.  $\nu(\text{C}-\text{S})$ ,  $\nu(\text{S}-\text{S})$ ,  $\delta(\text{C}-\text{S}-\text{S})$  und  $\delta(\text{S}-\text{S}-\text{S})$ -Frequenzen erfahren Verschiebungen, doch bleibt die Zahl der Banden konstant und bestätigt, daß keine Schwefel-Schwefel-Bindungen gebrochen wird.
- [11] Die Kristallstruktur von 1 ist durch Röntgenbeugung bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit einem  $R$ -Wert von 0.25 nur ungenau bestimmt, die von 2 ist unbekannt. Vgl. F. Fehér, K. H. Linke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 327 (1964) 151; O. Foss, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 136.
- [12] P. G. Jones, *Acta Crystallogr. A* 40 (1984) 660.
- [13] D. Rogers, *Acta Crystallogr. A* 37 (1981) 734.
- [14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51607, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Direkte Bestimmung der Additionsgeschwindigkeiten von Carbenium-Ionen an Alkene\*\*

Von Reinhard Schneider, Ute Grabis und Herbert Mayr\*

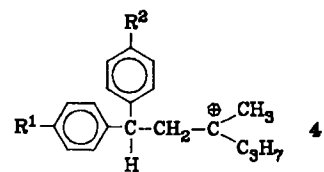
Additionsgeschwindigkeiten von Carbenium-Ionen an Alkene sind für das Verständnis carbokationischer Polymerisationen wie auch im Hinblick auf Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehungen von Bedeutung. Vermutlich wegen des häufig unkontrollierten Verlaufs dieser Reaktionen wurden kinetische Untersuchungen bisher nur unter speziellen Bedingungen, z. B. mit radiolytisch erzeugten Carbenium-Ionen<sup>[1]</sup>, vorgenommen. Basierend auf unseren früheren Arbeiten über die selektive Bildung von 1:1-Pro-

dukten aus Carbenium-Ionen und Alkenen<sup>[2]</sup>, entwickelten wir nun ein Verfahren zur Bestimmung derartiger Reaktionsgeschwindigkeiten.



Die Diarylcarbenium-tetrachloroborate **1a–1e** lassen sich in Dichlormethan aus den entsprechenden Diarylmethylchloriden und Bortrichlorid bei  $-20$  bis  $-90^{\circ}\text{C}$  quantitativ erzeugen. Setzt man 2-Methyl-1-penten **2** zu, erhält man die unter diesen Bedingungen vorwiegend kovalent vorliegenden Additionsprodukte **3a–3e** (Ausbeute an isolierten Produkten  $>90\%$ ). Da bei den Umsetzungen die elektrische Leitfähigkeit und die Absorption im sichtbaren Bereich im allgemeinen auf weniger als 3% des Anfangswerts abnimmt, ließ sich der Reaktionsverlauf konduktometrisch und photometrisch (Faseroptik) einfach verfolgen.

Im untersuchten Konzentrationsbereich von  $1.1 \cdot 10^{-2}$  bis  $8.6 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$  (**2**) und  $4.1 \cdot 10^{-3}$  bis  $4.1 \cdot 10^{-5}\text{ mol/L}$  (**1d**) verlaufen die Reaktionen streng nach erster Ordnung bezüglich Alken und Carbenium-Ion. Um vollständige Ionisation der Diarylmethylchloride zu erreichen, sind bei **1a–1d** 1–2 Äquivalente an  $\text{BCl}_3$  ausreichend, während in dem untersuchten Konzentrationsbereich zur vollständigen Ionisation der Di-*p*-tolyl-Verbindung **1e** etwa 500 Äquivalente der Lewis-Säure erforderlich sind. Am Beispiel von **1d** ( $2.1 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$ ) wurde gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Variation der  $\text{BCl}_3$ -Konzentration von  $10^{-1}$  bis  $3.6 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$  nicht beeinflußt wird.



Die Addition von **1** an **2** liefert zunächst das Carbenium-Ion **4**, und es wäre denkbar, daß **4** entweder mit  $\text{BCl}_4^-$  zu **3** und  $\text{BCl}_3$  reagiert oder wieder zu **1** und **2** zerfällt. Die Reversibilität der Bildung von **4** wurde jedoch ausgeschlossen, weil beim Zusatz von  $10^{-2}\text{ mol/L}$  Benzyltriethylammonium-tetrachloroborat zu einer  $10^{-4}\text{ M}$  **1d**- $\text{BCl}_4^-$ -Lösung die Reaktionsgeschwindigkeit unverändert bleibt. Auch aus der Beobachtung, daß die Systeme **1a**- $\text{BCl}_4^-$  ( $k_2 = 2.9 \cdot 10^{-2}\text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), **1a**- $\text{BBr}_3\text{Cl}^-$  ( $2.7 \cdot 10^{-2}\text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) und **1a**- $\text{SnCl}_5^-$  ( $2.5 \cdot 10^{-2}\text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) annähernd gleiche Reaktivität zeigen, obwohl durch die Variation der Anionen die Geschwindigkeit der Reaktion **4**  $\rightarrow$  **3** verändert wird<sup>[3]</sup>, kann man schließen, daß der Rückreaktion von **4** keine große Bedeutung zukommen kann.

\* Prof. Dr. H. Mayr, Dipl.-Chem. R. Schneider, U. Grabis  
Institut für Chemie der Medizinischen Universität  
Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck 1

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. O. Nuyken, Mainz, und Herrn R. Bederke, Lübeck, für ihre Hilfe beim Aufbau des Meßplatzes.

Aus dem Befund, daß die 100fache Erhöhung der  $\text{BCl}_4^-$ -Konzentration keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit von **1d** hat, läßt sich weiterhin folgern, daß entweder keine spezifischen Ionenpaare vorliegen oder daß Ionenpaare und freie Ionen sich in ihrer Reaktivität gegenüber **2** nicht unterscheiden.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ) und Aktivierungsparameter der Additionsreaktionen von Diarylcarbeniumtetrachlorboraten **1** an 2-Methyl-1-penten **2**.

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$k_2$ [a] [L mol $^{-1}$ s $^{-1}$ ]	$k_{\text{rel}}$	$\Delta H^\ddagger$ [kJ/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol $^{-1}$ K $^{-1}$ ]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ/mol]
<b>1a</b>	$\text{OCH}_3$	$2.9 \cdot 10^{-2}$	1	29.8	-125	55.1
<b>1b</b>	$\text{OCH}_3$	$1.7 \cdot 10^{-1}$	5.9			51.9
<b>1c</b>	$\text{OCH}_3$	3.4	117	22.7	-120	47.1
<b>1d</b>	$\text{OCH}_3$	$2.4 \cdot 10^1$	828	18.8	-122	43.6
<b>1e</b>	$\text{CH}_3$	$3.6 \cdot 10^3$	124000	11.6	-117	35.4

[a] Reproduzierbarkeit für **1a–1d** besser  $\pm 5\%$ , für **1e** besser  $\pm 10\%$ .

Mit abnehmendem Elektronenschub von  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  steigt die Reaktivität von **1a** zu **1e** um fünf Zehnerpotenzen (Tabelle 1). In Übereinstimmung mit den Solvolysengeschwindigkeiten Methoxy-substituierter Diphenylmethyl-derivate<sup>[4]</sup> finden wir keine lineare Korrelation zwischen  $\lg k_2$  und  $\sigma^+$ . Ein einheitlicher Reaktionsmechanismus und damit die Abwesenheit von Ionenpaareffekten zeigt sich auch durch das Auffinden linearer Korrelationen zwischen  $\ln k_2/T$  und  $1/T$  in allen untersuchten Temperaturbereichen (meist  $-30$  bis  $-70^\circ\text{C}$ ), woraus sich die Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  ermitteln ließen. Vor allem bei den weniger stabilisierten Carbenium-Ionen liefert der Entropieterm  $T\Delta S^\ddagger$  den Hauptbeitrag zur freien Aktivierungsenthalpie (Tabelle 1). Während die Aktivierungsentropie durch Variation von  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  kaum verändert wird, nimmt  $\Delta H^\ddagger$  mit abnehmender Stabilisierung der Carbenium-Ionen von **1a** nach **1e** stark ab. Falls  $\Delta S^\ddagger$  auch für die Addition des Diphenylmethyl-Kations **1** ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ ) in der gleichen Größenordnung liegt, läßt sich für  $\Delta H^\ddagger$  ein Wert von Null oder kleiner Null abschätzen.

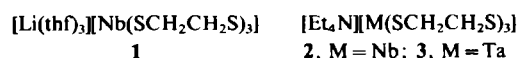
Dementsprechend wurde bei der kationischen Polymerisation von *p*-Methoxystyrol – angreifendes und resultierendes Carbenium-Ion gehören dem gleichen Strukturtyp an – eine negative Aktivierungsenthalpie gefunden ( $-25$  kJ/mol)<sup>[5]</sup>. Mit kleinen (positiven oder negativen) Aktivierungsenthalpien und stark negativen Aktivierungsentropien verhalten sich Carbenium-Ionen gegenüber Alkenen in gleicher Weise wie andere reaktive Zwischenstufen<sup>[6]</sup>.

Eingegangen am 21. August,  
veränderte Fassung am 16. September 1985 [Z 1437]

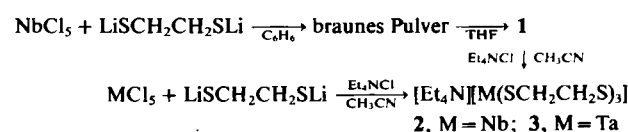
## $[\text{Et}_4\text{N}][\text{M}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]$ ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ), homoleptische 1,2-Ethandithiolato-Komplexe von Niob und Tantal\*\*

Von Kazuyuki Tatsumi, Yoitsu Sekiguchi,  
Akira Nakamura\*, Roger E. Cramer\* und John J. Rupp

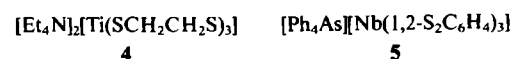
Nur wenige Niob- und Tantal Komplexe mit Thiolatoliganden sind bekannt<sup>[1–3]</sup>. Bei Untersuchungen von Dithiolaten von Metallen der Vanadiumgruppe gelang uns durch Umsetzungen von  $\text{NbCl}_5$  oder  $\text{TaCl}_5$  mit  $\text{LiSCH}_2\text{CH}_2\text{SLi}$  die Synthese von **1–3**, der ersten homoleptischen 1,2-Ethandithiolato-Komplexe von Niob und Tantal<sup>[4a]</sup>.



Wenn man  $\text{NbCl}_5$  mit  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$  erst in Benzol und dann in Tetrahydrofuran (THF) reagieren läßt, wird der luftempfindliche Nb-Komplex **1**<sup>[4b]</sup> erhalten. Durch Kationenaustausch mit  $\text{Et}_4\text{NCl}$  entsteht daraus das Tetraethylammonium-Salz **2**<sup>[4c]</sup>, das relativ luftbeständig ist (mehrere Stunden). In Kenntnis der Zusammensetzung von **2** ließ sich dieser Komplex einfacher aus einer Mischung von  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{Et}_4\text{NCl}$  (Molverhältnis 1:3:1) in Acetonitril herstellen. Mit  $\text{TaCl}_5$  statt  $\text{NbCl}_5$  wurde auf gleichem Weg der Ta-Komplex **3**<sup>[4d]</sup> synthetisiert.



Das Anion der Komplexe hat – wie eine Röntgen-Strukturanalyse von **2** ergab –  $\text{C}_3$ -Symmetrie (Abb. 1). Dies zeigt sich besonders an der geordneten, propellerartigen Anordnung der drei  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ -Liganden:  $\text{S}^--\text{Nb}-\text{S}^-$   $81.58(4) - 82.14(4)^\circ$ ,  $\text{S}-\text{Nb}-\text{S}^-(\text{trans})$   $156.29(4) - 157.55(4)^\circ$ .



Die Torsionswinkel  $\text{S}-\text{C}-\text{C}-\text{S}$  ( $\Phi$ ) der drei Chelatliganden betragen  $31.4$ ,  $30.6$  und  $29.41^\circ$ . Die Koordination des Metallions liegt damit zwischen trigonal-prismatischer ( $\Phi = 0^\circ$ ) und oktaedrischer ( $\Phi = 60^\circ$ ). Beim kürzlich beschriebenen Titankomplex **4**<sup>[5]</sup> sind die Torsionswinkel mit  $\Phi = 35 - 42^\circ$  ähnlich, nicht jedoch beim trigonal-prismatischen Niobkomplex **5** ( $\Phi = 0.7^\circ$ , Mittelwert)<sup>[3b]</sup>.

Mit Ausnahme der Komplexe  $[\text{Ta}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^-$ <sup>[3a]</sup> und  $[\text{Zr}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{2-}$ <sup>[10]</sup> haben Dithiolat-Chelatkomplexe, deren Brücken  $\pi$ -Systeme enthalten, trigonal-prismatische Koordination<sup>[6]</sup>; in analogen Komplexen ohne  $\pi$ -Systeme in den Brücken, z. B. in **1–3**, ist diese Koordination verzerrt. Die  $\text{C}-\text{S}$ -Bindungen sind in **2** wesentlich länger ( $1.816(5)$  Å, Mittelwert) als in **5** ( $1.745(9)$  Å, Mittelwert),

- [1] a) Y. Wang, L. M. Dorfman, *Macromolecules* **13** (1980) 63; b) O. Brede, J. Börs, W. Helmstret, R. Mehnert, *Radiat. Phys. Chem.* **19** (1982) 1, zit. Lit.  
[2] a) H. Mayr, *Angew. Chem.* **93** (1981) 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 184; b) H. Mayr, W. Striepe, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 1159; c) H. Mayr, R. Schneider, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **5** (1984) 43.  
[3] G. Heublein, S. Spange, P. Hallpap, *Makromol. Chem.* **180** (1979) 1935.  
[4] S. Nishida, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 2692, 2695, 2697.  
[5] R. Cotrel, G. Sauvet, J. P. Vairon, P. Sigwalt, *Macromolecules* **9** (1976) 931.  
[6] a) Carbene: K. N. Houk, N. G. Rondan, J. Mareda, *Tetrahedron* **41** (1985) 1555; b) Radikale: J. M. Tedder, J. C. Walton, *Adv. Phys. Org. Chem.* **16** (1978) 51.

[\*] Prof. Dr. A. Nakamura, Dr. K. Tatsumi, Y. Sekiguchi  
Department of Macromolecular Science, Faculty of Science,  
Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Prof. Dr. R. E. Cramer, Dr. J. J. Rupp  
Department of Chemistry, University of Hawaii  
Honolulu, HI 96822 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften und der National Science Foundation (NSF) der USA im Rahmen des „Japan-United States Cooperative Science Program“ unterstützt (Zusammenarbeit zwischen K. Tatsumi und A. Nakamura in Osaka sowie J. W. Gilje und R. E. Cramer in Honolulu). R. E. C. erhielt zusätzlich Mittel vom NSF (CHE 8210244).