

# **ANGEWANDTE CHEMIE**

102. Jahrgang 1990

Heft 12

Seite 1415–1574

## **Knüpfung von CC-Bindungen durch Addition von Carbenium-Ionen an Alkene: Kinetik und Mechanismus**

Von Herbert Mayr\*

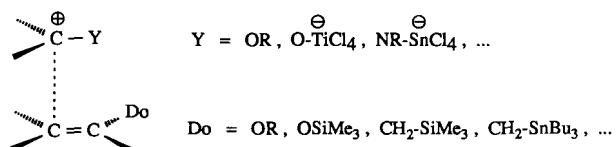
*Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet*

Die Addition von Carbenium-Ionen an CC-Doppelbindungen, ein Schlüsselschritt zahlreicher Synthesen in der Organischen und Makromolekularen Chemie, wird am Beispiel der Lewis-Säure-induzierten Umsetzungen von Alkylchloriden mit Alkenen mechanistisch analysiert. Stereochemische und kinetische Untersuchungen deuten einen wenig verbrückten, Produkt-ähnlichen Übergangszustand an. Umlagerungen der im Additionsschritt erzeugten Carbenium-Ionen lassen sich durch Zusätze von Salzen mit nucleophilen Gegenionen zurückdrängen. Die Thermodynamik der Additionsreaktionen wird analysiert, und es wird gezeigt, unter welchen Voraussetzungen mit deren Umkehr, d. h. mit Grob-Fragmentierungen zu rechnen ist. Kinetische Untersuchungen über Struktureinflüsse auf die Reaktivität von Carbenium-Ionen und von Alkenen führen zu Mehrparameter-Gleichungen, die die Voraussage von Geschwindigkeitskonstanten ermöglichen. Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehungen über einen Reaktivitätsbereich von acht Zehnerpotenzen zeigen, daß die Struktur des Übergangszustands nur durch Substituenten-Variation in unmittelbarer Nähe des Reaktionszentrums verändert wird.

## 1. Einleitung

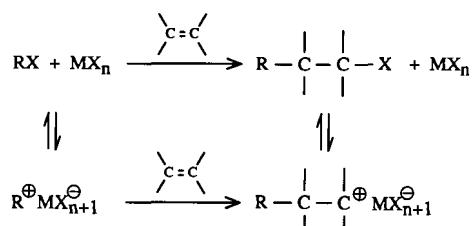
Lewis-Säure-induzierte CC-Verknüpfungen haben in den letzten Jahren große Bedeutung in der organischen Synthese erlangt<sup>[1]</sup>. Im allgemeinen besteht die Aufgabe der Lewis-Säure darin, durch Komplexbildung mit einer Carbonylgruppe oder einem Imin oder durch Ionisation eines Acetals oder verwandter Verbindungen ein Elektrophil so stark zu aktivieren, daß es an einem elektronenreichen Doppelbindungssystem (z. B. Silylenolether, Allylmetallverbindungen) anzugreifen vermag (Schema 1).

Der Prototyp dieser Reaktionen ist die Addition eines Carbenium-Ions an eine gewöhnliche CC-Doppelbindung, wie sie bei der Lewis-Säure-induzierten Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Alkenen und Dienen stattfindet (Schema 2). Da nunmehr die Voraussetzungen bekannt sind, unter



Schema 1.

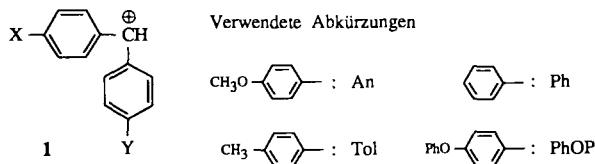
denen solche Reaktionen gezielt, d. h. unter Vermeidung von Polymerisationen ablaufen<sup>[2]</sup>, sind mechanistische Untersuchungen dieser Reaktionsfolge möglich geworden.



Schema 2.

[\*] Prof. H. Mayr  
Institut für Chemie  
Medizinische Universität zu Lübeck  
Ratzeburger Allee 160, W-2400 Lübeck 1

Als besonders geeignete Modellverbindungen erwiesen sich hierbei die *p*-substituierten Diarylcarbenium-Ionen **1**, da sich deren Reaktivität durch Variation der Substituenten X und Y über weite Bereiche verschieben lässt, ohne daß die sterischen Verhältnisse am Reaktionszentrum verändert werden.



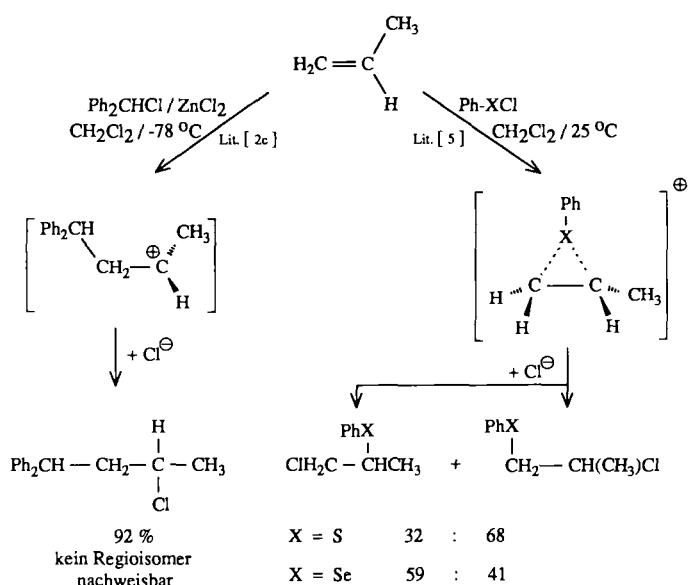
Die Carbenium-Ionen **1** lassen sich bei solchen Studien entweder in Form stabiler Salze einsetzen oder in Gegenwart der Alkene als kurzlebige Zwischenstufen *in situ* erzeugen.

## 2. Regio- und Stereoselektivität

Wie  $\text{H}^{\oplus}$ -initiierte HX-Additionen<sup>[3]</sup> verlaufen die Additionen von Carbenium-Ionen an Alkene streng regioselektiv, wobei die Orientierung durch die Stabilität der intermediären Carbenium-Ionen festgelegt wird<sup>[2, 4]</sup> (Markownikow-Regel). Dadurch unterscheiden sie sich von anderen elektrophilen Additionen wie Sulfenylierungen und Selenylierungen, bei denen die Orientierung durch den nucleophilen Angriff auf die verbrückte Zwischenstufe bestimmt wird (Schema 3).

Selbst das sterisch abgeschirmte Olefin **2** wird von Diarylcarbenium-Ionen **1** ausschließlich am *tert*-Butyl-substituierten Vinyl-Kohlenstoffatom angegriffen<sup>[6]</sup>, wodurch die Steuerung der Additionsrichtung durch elektronische Faktoren im intermediären Carbenium-Ion unterstrichen wird.

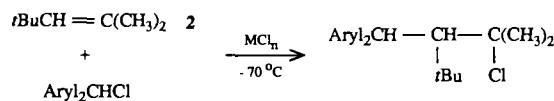
In gleicher Weise verläuft die Lewis-Säure-katalysierte Addition an Alkyl- und Aryl-substituierte Acetylene streng nach der Markownikow-Regel<sup>[7, 8]</sup>. Alkyl-substituierte 1,3-Diene reagieren so, daß Allyl-Kationen mit der maximalen Zahl terminaler Alkylgruppen gebildet werden, wodurch sich die in Schema 4 markierten Angriffspositionen ergeben<sup>[4, 6, 9]</sup>. 1-Buten-3-in wird von C-Elektrophilen in 4-Position angegriffen, und die Umkehr der Additionsrichtung beim 1-Hexen-3-in (Schema 4) läßt sich wiederum durch den



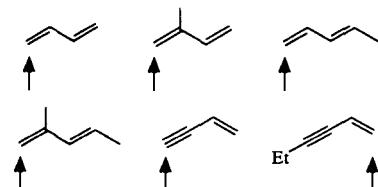
Schema 3.

elektronischen Einfluß der zusätzlichen Ethylgruppe auf die kinetische Zwischenstufe erklären<sup>[2d, 9]</sup>.

Nach MINDO/3-Rechnungen sollen Additionen von Carbenium-Ionen an Alkene über  $\pi$ -Komplexe verlaufen<sup>[10]</sup>,



wodurch die hohe *anti*-Stereoselektivität bei carbokationischen Cyclisierungen<sup>[1b, 11]</sup> erklärt wurde. Stereochemische Untersuchungen von intermolekularen Additionen am Bei-



Schema 4. Positionen des Angriffs von Carbenium-Ionen an konjugierten Dienen und Eninen.



Herbert Mayr, geboren 1947 in Weilheim, Oberbayern, studierte Chemie an der Universität München und promovierte dort 1974 bei R. Huisgen. Nach einer einjährigen Postdoktoranden-Tätigkeit bei G. A. Olah an der Case-Western-Reserve-University in Cleveland/Ohio ging er 1976 zu P. von R. Schleyer in Erlangen, wo er sich 1980 habilitierte. 1984 übernahm er die Leitung des Instituts für Chemie an der Medizinischen Universität zu Lübeck, und 1990 erhielt er einen Ruf an die Technische Hochschule Darmstadt. Seine Arbeitsgebiete sind Synthesen über carbokationische Zwischenstufen, Kinetik von Ionen-Molekül-Reaktionen, lineare Freie-Energie-Beziehungen, carbokationische Telomerisationen und ungewöhnliche Cycloadditionen.

spiel Lewis-Säure-katalysierter Umsetzungen von Diphenylmethylchloriden mit (*Z*) und (*E*)-2-Buten zeigten, daß das Verhältnis von *anti*- zu *syn*-Additionsprodukten von der Art der Lewis-Säure abhängt, die Bildung des *anti*-Produkts 3 bzw. 4 jedoch jeweils stark begünstigt ist (Tabelle 1)<sup>[12]</sup>.

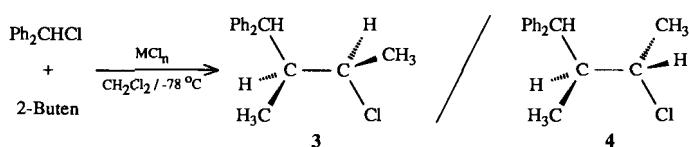
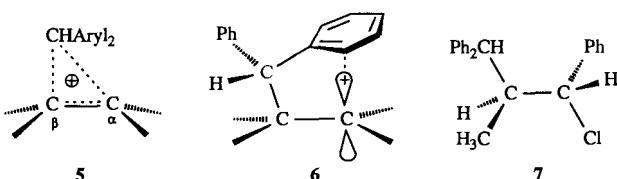


Tabelle 1. Diastereomerenverhältnisse der Produkte der Lewis-Säure-katalysierten Umsetzungen von Diphenylmethylchlorid mit (*Z*)- und (*E*)-2-Buten ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-78^\circ\text{C}$ ) [a].

Alken	$\text{MCl}_n$	3:4
<i>(Z</i> )-2-Buten	$\text{ZnCl}_2$	86:14
	$\text{BCl}_3$	83:17
	$\text{SnCl}_4$	91:9
	$\text{TiCl}_4$	96:4
<i>(E</i> )-2-Buten	$\text{ZnCl}_2$	4:96
	$\text{BCl}_3$	12:88
	$\text{SnCl}_4$	8:92
	$\text{TiCl}_4$	<1:>99

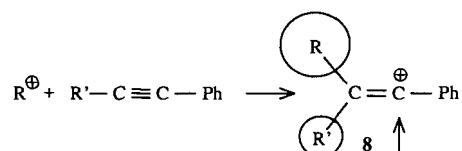
[a] Die Reaktion liefert daneben Umlagerungsprodukte durch H-Verschiebungen (siehe Abschnitt 3).

Die in Tabelle 1 beschriebenen Befunde wurden durch das Auftreten partiell verbrückter Zwischenstufen 5 erklärt<sup>[12]</sup>. Als alternative Deutung dieser Beobachtungen wurde vorgeschlagen, daß eine Wechselwirkung zwischen dem Carbenium-Zentrum und einem benachbarten Arylring (siehe 6) die freie Rotation einschränkt<sup>[13]</sup>. Eine solche stabilisierende Wechselwirkung halten wir jedoch für wenig wahrscheinlich, da die Solvolyse von Alkychloriden durch eine β-ständige Diphenylmethylgruppe sogar geringfügig verlangsamt wird<sup>[14]</sup>.



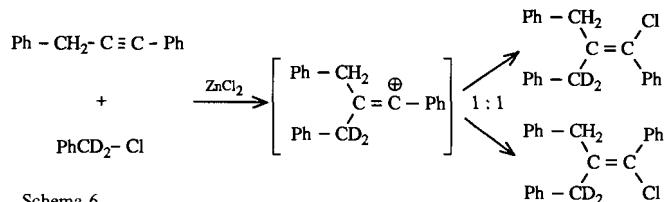
Mit zunehmendem Elektronenschub der Substituenten an  $\text{C}_\alpha$  verliert die Verbrückung in 5 an Bedeutung. Dementsprechend wird bei der Lewis-Säure-initiierten Umsetzung von Diphenylmethylchlorid mit beiden Isomeren des β-Methylstyrols als Hauptprodukt das Diastereomer 7 gebildet, wodurch eine weitgehend freie Rotation in der Zwischenstufe angezeigt wird. Entsprechende Veränderungen der Stereoselektivität wurden bei Bromierungen von Butenen und Styrolen beobachtet<sup>[15]</sup>.

Die stereochemischen Befunde bei Lewis-Säure-induzierten Additionen von Alkychloriden an Alkine lassen sich dagegen durch nichtverbrückte Zwischenstufen erklären<sup>[8]</sup>. Die Angriffsrichtung eines Nucleophils am intermediären Vinylkation 8 wird durch die relative Größe der Substituenten R und R' festgelegt (Schema 5).



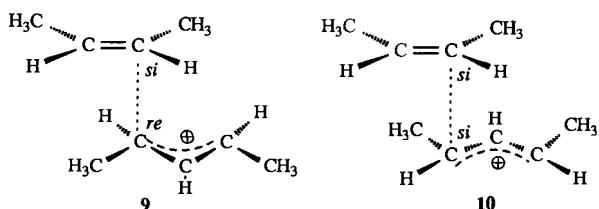
Schema 5.

Diese Deutung wurde durch die Isolierung eines 50:50-Gemisches bei der Benzylierung von 1,3-Diphenylpropin mit markiertem Benzylchlorid erhärtet<sup>[8]</sup> (Schema 6).



Schema 6.

Über die Diastereoselektivität des CC-Verknüpfungsschritts beim elektrophilen Angriff von Carbenium-Ionen auf Alkene gibt es kaum Untersuchungen. Im allgemeinen fanden wir nur geringe Stereoselektivitäten, wie das Beispiel der Lewis-Säure-katalysierten Addition von 4-Chlor-2-penten („1,3-Dimethylallylchlorid“) an (*Z*)-2-Buten illustriert. Der *si,re*-Übergangszustand 9 ist gegenüber dem *si,si*- (und *re,re*)-Übergangszustand 10 nur geringfügig begünstigt

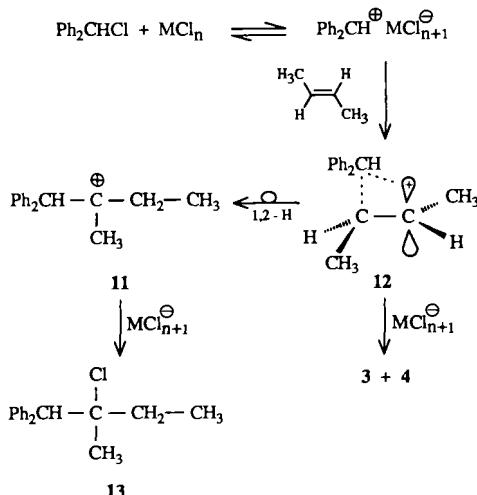


(75:25), und im Fall der entsprechenden Addition an (*E*)-2-Buten sinkt der Vorzug von *si,re* gegenüber *si,si* (und *re,re*) auf 57:43<sup>[16]</sup>.

### 3. Umlagerungen

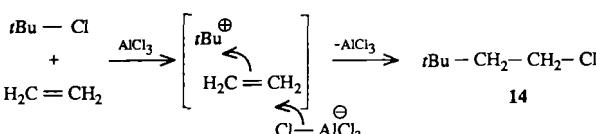
1,2-Alkyl- und Wasserstoffverschiebungen zählen zu den schnellsten Reaktionen der Organischen Chemie<sup>[17]</sup>. Beim Studium persistenter Carbokationen lassen sich entartete 1,2-Wanderungen auf der NMR-Zeitskala häufig nicht einmal bei  $-120^\circ\text{C}$  ausfrieren, so daß spezielle Techniken entwickelt worden sind, um die Grundzustandsstruktur derartiger Kationen zu ermitteln<sup>[17a, b]</sup>. Für entartete 1,2-Wasserstoff- und Methylverschiebungen bei tertiären Carbenium-Ionen beträgt die Barriere üblicherweise 12–15 kJ mol<sup>-1</sup>; sie wird kleiner, wenn die Umlagerung mit einer Stabilisierung des Carbenium-Ions verbunden ist. Trotz dieser niedrigen Barrieren spielen Umlagerungen der nach Schema 2 intermediately auftretenden Carbenium-Ionen häufig eine erstaunlich geringe Rolle. Obwohl 1,2-H-Verschiebungen, bei denen sekundäre Carbenium-Ionen in tertiäre umlagern, kei-

ne Aktivierungsbarriere haben<sup>[17]</sup>, erhält man bei der Umsetzung von Diphenylmethylchlorid mit den (*E,Z*)-isomeren 2-Butenen Gemische aus den regulären Additionsprodukten **3** und **4** sowie den von **11** abgeleiteten Umlagerungsprodukten **13** (Schema 7)<sup>[12]</sup>. Wegen der partiellen Verbrückung von **12** muß der 1,2-Wanderung eine Rotation um die ehemalige CC-Doppelbindung vorausgehen, so daß die Reaktion von **12** mit  $\text{MCl}_{n+1}^\ominus$  (unter Bildung von **3** und **4**) mit der Umlagerung zu **11** konkurrieren kann. So entstehen aus Diphenylmethylchlorid und (*E*)-2-Buten überwiegend die regulären Additionsprodukte **3** und **4** (Tabelle 1), und nur 20% der Reaktionsprodukte leiten sich vom umgelagerten Kation **11** ab, wenn  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $\text{BCl}_3$  oder  $\text{SnCl}_4$  als Katalysatoren verwendet werden ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-78^\circ\text{C}$ ). Mit  $\text{TiCl}_4$  läßt sich die Umlagerung sogar auf 4% zurückdrängen. Die entsprechende Reaktion mit (*Z*)-2-Buten liefert einen höheren Anteil an umgelagerten Produkten (bis 65%), der wiederum bei Verwendung von  $\text{TiCl}_4$  am geringsten ist (21%)<sup>[12]</sup>.



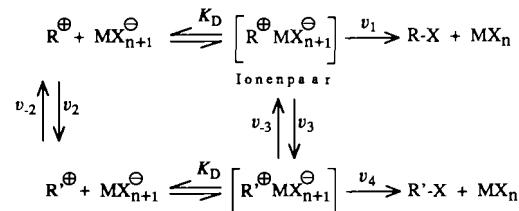
Schema 7.

Da beim elektrophilen Angriff auf 1,2-Dialkyl-substituierte Ethylene stets sekundäre Carbenium-Ionen entstehen, die durch 1,2-H-Verschiebung in tertiäre Carbenium-Ionen übergehen können, erhält man auch bei Umsetzungen von Cyclopenten und Cyclohexen stets beträchtliche Mengen an Umlagerungsprodukten<sup>[18]</sup>. Angesichts dieser Befunde ist es überraschend, daß bei der Aluminiumchlorid-katalysierten Umsetzung von *tert*-Butylchlorid mit Ethylen keine Umlagerung auftritt und ausschließlich das Additionsprodukt **14** erhalten wurde<sup>[19]</sup>. Der Verlauf über ein primäres Carbenium-Ion muß daher ausgeschlossen werden, und die Entstehung von **14** kann über ein verbrücktes Carbokation (*tert*-Butyl-überbrücktes Ethylen) gedeutet werden. Alternativ könnte man annehmen, daß wegen der geringen Stabilität des 3,3-Dimethyl-1-butyl-Kations der Angriff des *tert*-Butyl-Kations an Ethylen durch das  $\text{AlCl}_4^\ominus$ -Ion nucleophil unterstützt wird (Schema 8)<sup>[20]</sup>.



Schema 8.

Umlagerungen, die mit keiner oder nur einer geringfügigen Erhöhung der Stabilität des Carbenium-Ions verbunden sind (z. B. tertär → tertär oder sekundär → sekundär) werden gelegentlich beobachtet, doch lassen sie sich im allgemeinen zurückdrängen oder völlig unterdrücken, indem die Geschwindigkeit der Ionenkombination ( $v_1$ , Schema 9) erhöht wird.



Schema 9.

Da Umlagerungen ( $\text{R}^\oplus \rightarrow \text{R}'^\oplus$ ) auf der Stufe gepaarter wie ungepaarter Ionen stattfinden können, hängt ihre Geschwindigkeit ( $v_2 + v_3$ ) nicht ( $v_2 = v_3$ ) oder nur wenig ( $v_2 \approx v_3$ ) vom Ausmaß der Ionenaufpaarung ab. Dagegen ist die Geschwindigkeit der Ionenkombination ( $v_1, v_4$ ) der Konzentration an Ionenpaaren annähernd proportional und kann beispielsweise durch Zusatz eines quartären Ammonium-Salzes ( $\text{R}_4\text{NMX}_n$ ) beschleunigt werden. Tabelle 2 zeigt, wie mit zunehmender  $\text{BCl}_4^\ominus$ -Konzentration die Ausbeute an **17** gegenüber der des Cyclisierungsprodukts **18** ansteigt. Das Verhältnis **17**:**18** bleibt jedoch annähernd konstant, sobald der überwiegende Teil der Ionen gepaart vorliegt<sup>[14, 21]</sup>.

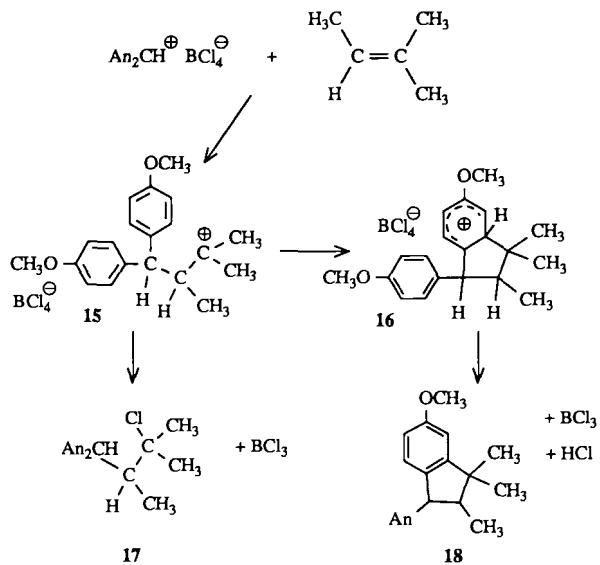
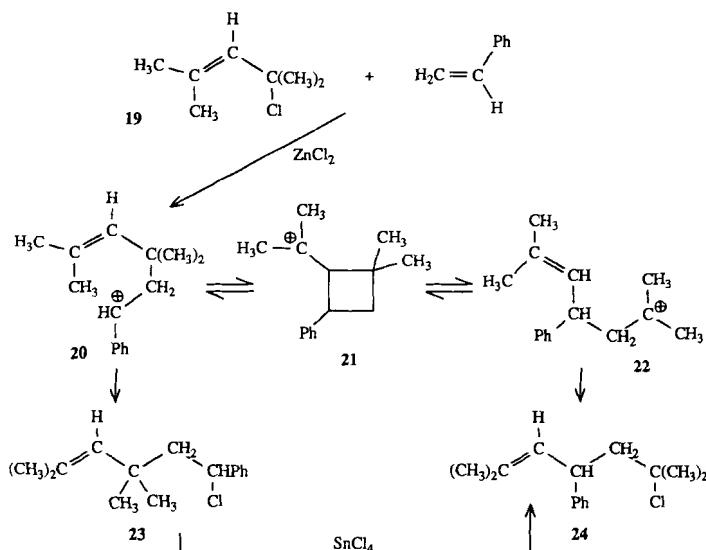


Tabelle 2. Der Einfluß von Benzyltriethylammonium-tetrachloroborat auf das Produktverhältnis bei der Umsetzung von (Bis(*p*-anisy])-carbenium-tetrachloroborat mit 2-Methyl-2-butene in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-70^\circ\text{C}$  [14, 21].

$c(\text{An}_2\text{CH}^\oplus)$ [mol L <sup>-1</sup> ] [a]	$c(\text{BCl}_4^\ominus)$ [mol L <sup>-1</sup> ] [a, b]	Ionen gepaart:ungepaart	Produktverhältnis <b>17</b> : <b>18</b>
$5.5 \times 10^{-5}$	$5.5 \times 10^{-5}$	17:83	41:59
$5.5 \times 10^{-5}$	$5.6 \times 10^{-4}$	54:46	68:32
$5.5 \times 10^{-5}$	$3.4 \times 10^{-3}$	78:22	82:18
$5.5 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-2}$	89:11	86:14
$5.5 \times 10^{-5}$	$4.9 \times 10^{-2}$	94:6	84:16

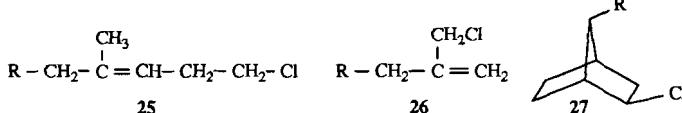
[a] Anfangskonzentration. [b] Summe aus  $c(\text{An}_2\text{CH}^\oplus \text{BCl}_4^\ominus)$  und  $c(\text{BzNEt}_3^\oplus \text{BCl}_4^\ominus)$ .

In gleicher Weise läßt es sich erklären, daß die  $\text{ZnCl}_2$ -katalysierte Umsetzung des Allylchlorids **19** mit Styrol ein 65:35-Gemisch aus **23** und **24** liefert, während in Gegenwart von Benzyltriethylammonium-trichlorozinkat unter sonst gleichen Bedingungen reines **23** erhalten wird<sup>[4b, 22]</sup>. Die Umlagerung **20** → **21** → **22** läßt sich somit unterdrücken, wenn durch Erhöhung der  $\text{ZnCl}_3^{\ominus}$ -Konzentration die Übertragung eines Chlorid-Ions auf **20** beschleunigt wird (Schema 10).



Schema 10.

In erster Näherung kann man davon ausgehen, daß auch durch Verwendung einer möglichst schwachen Lewis-Säure Umlagerungen zurückgedrängt werden, weil eine Verringerung der Stabilität von  $\text{MX}_{n+1}^{\ominus}$  die Übertragung eines Halogenid-Ions  $\text{X}^{\ominus}$  auf ein Carbenium-Ion erleichtert. Dennoch besteht kein strenger Zusammenhang zwischen Umlagerungstendenz und thermodynamischer Stabilität von  $\text{MX}_{n+1}^{\ominus}$ , wie die oben erwähnte Umsetzung von Benzhydrylchlorid mit den 2-Butenen zeigt: Obwohl  $\text{TiCl}_4$  ein stärkerer Chlorid-Acceptor als  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{OEt}_2$  ist, wurde bei der Reaktion mit  $\text{TiCl}_4$  ein geringerer Prozentsatz an umgelagerten Produkten beobachtet. Keine Möglichkeit zur Unterdrückung von Umlagerungen fanden wir, wenn durch den elektrophilen Angriff Kationen des Cyclopropylcarbinyl-, Cyclopropyl- oder Norbornyl-Typs entstanden; die Alkylierung von (1-Methylethenyl)cyclopropan<sup>[23]</sup>, Methylencyclopropan<sup>[24]</sup> und Norbornen<sup>[25]</sup> lieferte ausschließlich die umgelagerten Produkte **25**–**27**.



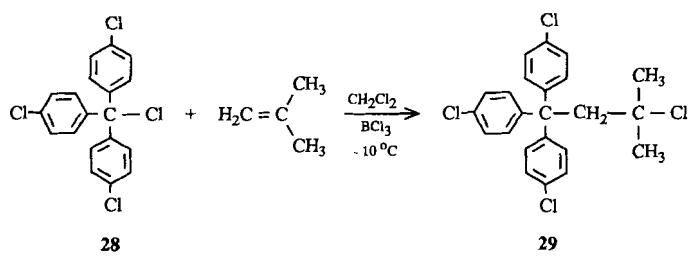
#### 4. Thermodynamik der Additionsreaktion: Addition versus Grob-Fragmentierung

Für die thermodynamischen Überlegungen betrachten wir vier Grenzfälle, die sich hinsichtlich des Ionisationsgrads von Reaktanten und Produkten unterscheiden:

- a) Reaktanten und Produkte kovalent
  - b) Reaktanten und Produkte ionisch
  - c) Reaktanten kovalent, Produkte ionisch
  - d) Reaktanten ionisch, Produkte kovalent
- Die hier gewählte Untergliederung (a–d) findet sich in den Subskripten ( $\Delta G_a^0 \dots \Delta G_d^0$ ) in Schema 11 wieder.

Schema 11.

**Fall a:** Treten Carbenium-Ionen nur in kleinen Gleichgewichtskonzentrationen auf, d. h. liegen die Reaktanten und die Produkte weitgehend kovalent vor, ergibt sich  $\Delta H_a^0$  aus dem Energiegewinn der Umwandlung einer  $\pi_{CC}$ - in eine  $\sigma_{CC}$ -Bindung. Aus den gemittelten Bindungsenergien<sup>[26]</sup> schätzt man hierfür einen Betrag von  $\Delta H_a^0 = -84 \text{ kJ mol}^{-1}$  ab, der die kalorimetrisch bestimmten Reaktionswärmen<sup>[27]</sup> der Additionen von Benzhydrylchloriden an 2-Methyl-1-penten ( $-84.5$ ), Styrol ( $-83.4$ ), 2-Methyl-2-butene ( $-78.9$ ) und Isopren ( $-74.2$ ) annähernd wiedergibt. Die unterschiedlichen Grundzustände der  $\pi$ -Systeme sowie die unterschiedlichen sterischen Spannungen in den Additionsprodukten beeinflussen somit die Größenordnung der Additionsenthalpie nur wenig. Mit der aus Inkrementen<sup>[28]</sup> ermittelten Reaktionsentropie ( $-150$  bis  $-175 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) ergibt sich  $\Delta G_a^0$  ( $-70^\circ\text{C}$ ) zu etwa  $-50 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Das von der Art der Lewis-Säure unabhängige  $\Delta G_a^0$  erfährt nur dann merkliche Veränderungen, wenn in den Additionsprodukten beträchtliche sterische Spannungen auftreten. Da aber selbst das sperrige Tris(*p*-chlorphenyl)methylchlorid **28** bei  $\sim 10^\circ\text{C}$  mit Isobuten glatt unter Bildung des Addukts **29** reagiert<sup>[29]</sup>, ist zu folgern, daß  $\Delta G_a^0$  nur in Extremfällen positive Werte annimmt.



**Fall b:** Liegen die Reaktanten und Produkte ionisch vor, ergibt sich die Freie Standardreaktionsenthalpie entsprechend Schema 11 nach Gleichung (a).

$$\Delta G_b^0 = \Delta G_a^0 - (\Delta G_{\text{ir}}^0 - \Delta G_{\text{ip}}^0) \quad (\text{a})$$

Gleichung (a) zeigt, daß  $\Delta G_a^0$  nun um den Unterschied der freien Ionisationsenthalpie der Produkte und der Reaktan-

ten korrigiert werden muß. Wir diskutierten früher, daß im Fall ionischer Reaktanten und Produkte die selektive Bildung von 1:1-Produkten nur möglich ist, wenn  $\Delta G_{\text{ir}}^0 > \Delta G_{\text{ip}}^0$ , d. h. wenn  $R^\oplus$  weniger stabilisiert ist als das daraus entstehende Carbenium-Ion  $R-\text{CH}_2-\text{CHR}'$  (addition rate control); andernfalls bilden sich Polymere<sup>[2a, 30]</sup>. Da nach obigen Ausführungen  $\Delta G_a^0$  üblicherweise negativ ist, muß dies unter der Voraussetzung  $\Delta G_{\text{ir}}^0 > \Delta G_{\text{ip}}^0$  auch für  $\Delta G_b^0$  gelten. Mit anderen Worten: Die Addition eines wenig stabilisierten Carbenium-Ions an eine CC-Doppelbindung, die zur Bildung eines besser stabilisierten Carbenium-Ions führt, ist bei den üblichen Reaktionstemperaturen immer exergon.

**Fall c:** Die Bildung ionischer Produkte aus kovalenten Reaktanten ist gegeben, falls  $\Delta G_{\text{ir}}^0 > 0$  und  $\Delta G_{\text{ip}}^0 < 0$ . Da nunmehr  $\Delta G_a^0$  und  $\Delta G_{\text{ip}}^0$  negativ sind, muß dies auch für  $\Delta G_c^0$  gelten [Gl. (b)].

$$\Delta G_c^0 = \Delta G_a^0 + \Delta G_{\text{ip}}^0 \quad (\text{b})$$

Es ist somit zu erwarten, daß thermodynamische Gründe einer Additionsreaktion unter den Bedingungen c nicht im Wege stehen können.

**Fall d:** Sollen aus ionischen Reaktanten kovalente Produkte entstehen (d. h.  $\Delta G_{\text{ir}}^0 < 0$  und  $\Delta G_{\text{ip}}^0 > 0$ ), ergibt sich die Freie Standardreaktionsenthalpie der Addition nach Gleichung (c).

$$\Delta G_d^0 = \Delta G_a^0 - \Delta G_{\text{ir}}^0 \quad (\text{c})$$

Nach Gleichung (c) wird  $\Delta G_d^0$  negativ, wenn  $\Delta G_a^0 < \Delta G_{\text{ir}}^0$ . Für  $\Delta G_a^0$  ( $-70^\circ\text{C}$ ) wurde oben ein ungefährer Wert von  $-50 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeleitet, so daß Carbenium-Salze sich nur dann unter Bildung kovalenter Addukte an Alkene addieren können, wenn  $\Delta G_{\text{ir}}^0 \gtrsim -50 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Da  $\Delta G_{\text{ir}}^0$  von der Struktur von  $R^\oplus$  wie auch von der Lewis-Acidität von  $\text{MCl}_n$  abhängt, ergibt sich, daß im Fall d die thermodynamische Triebkraft zunimmt, wenn die Stabilisierung von  $R^\oplus$  oder die Affinität der Lewis-Säure  $\text{MCl}_n$  zu Chlorid-Ionen vermindert wird.

Für die Ionisation von Diarylmethylchloriden mit  $\text{BCl}_3$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ) läßt sich die Korrelation (d) herleiten<sup>[31]</sup>.

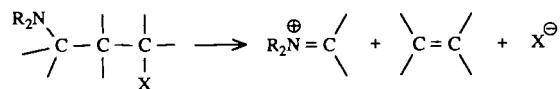
$$\Delta G_{\text{ir}}^0 / \text{kJ mol}^{-1} = -6.1 \text{ p}K_{\text{R}\oplus} - 67.1 \quad (\text{d})$$

Setzt man den Ausdruck (d) sowie  $\Delta G_a^0 \approx -50 \text{ kJ mol}^{-1}$  in Gleichung (c) ein, erhält man Gleichung (e).

$$\Delta G_d^0 / \text{kJ mol}^{-1} \approx 6.1 \text{ p}K_{\text{R}\oplus} + 17.1 \quad (\text{e})$$

Daraus geht hervor, daß für die Reaktion von Carbenium-tetrachloroboraten mit Alkenen unter Bildung kovalenter Produkte ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ) ein positiver Wert von  $\Delta G_d^0$  resultiert, wenn Carbenium-Ionen mit  $\text{p}K_{\text{R}\oplus} \gtrsim -2.8$  eingesetzt werden<sup>[33]</sup>. Sollen besser stabilisierte Carbenium-Ionen ( $\text{p}K_{\text{R}\oplus} \gtrsim -2.8$ ) mit Alkenen zur Reaktion gebracht werden ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ), muß  $\text{BCl}_4^\ominus$  durch ein Anion mit höherer Lewis-Basizität ersetzt werden.

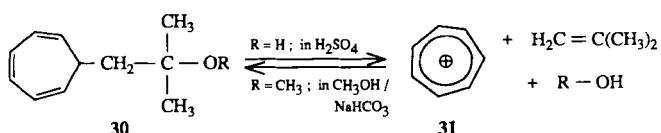
Die Umkehr der hier diskutierten Additionsreaktionen ist die Grob-Fragmentierung<sup>[32]</sup>. In qualitativer Übereinstimmung mit Gleichung (e) wird die Fragmentierung kovalenter Produkte dann beobachtet, wenn bei dem Zerfall ein gut stabilisiertes Carbenium-Ion (großer  $\text{p}K_{\text{R}\oplus}$ -Wert) gebildet



Schema 12.

wird, wie dies beispielsweise bei der Ionisation β-Amino-substituierter Alkylderivate der Fall ist (Schema 12).

Fragmentierung unter Bildung des aromatischen Tropylium-Ions **31** ( $\text{p}K_{\text{R}\oplus} = +4.76$ ) beobachtete man beim Behandeln von **30** ( $\text{R}=\text{H}$ ) mit Schwefelsäure<sup>[34]</sup>. Um den oben diskutierten Gegenionen-Effekt auf die Thermodynamik des



Fragmentierungs-Additions-Gleichgewichts zu illustrieren, setzten wir Tropylium-tetrafluoroborat (**31** ·  $\text{BF}_4^\ominus$ ) in *Methanol* mit Isobuten um und isolierten **30** ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) in 45% Ausbeute<sup>[35]</sup>.

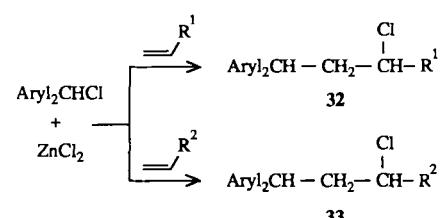
## 5. Kinetische Untersuchungen

### 5.1. Methoden

Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktionsgeschwindigkeit wurden durch Konkurrenzexperimente sowie durch Messungen absoluter Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Carbenium-Ionen von der Natur der Gegenionen unabhängig ist (siehe Abschnitt 5.1.2), lassen sich die beiden Meßreihen direkt miteinander verknüpfen.

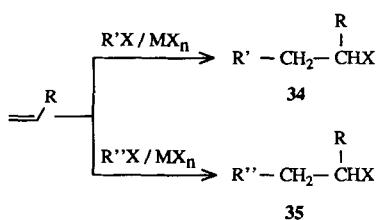
#### 5.1.1. Bestimmung relativer Reaktivitäten durch Konkurrenzexperimente

Relative Alken-Reaktivitäten bestimmte man, indem Diarylcarbenium-Ionen *in situ* aus Diarylmethylchloriden und Lewis-Säuren in Gegenwart eines Überschusses zweier konkurrierender Olefine erzeugt wurden<sup>[23, 36]</sup>. Arbeitet man hierbei unter Bedingungen, unter denen Folgereaktionen der 1:1-Produkte mit den im Überschuß vorliegenden Alkenen ausgeschlossen sind, läßt sich das Reaktivitätsverhältnis der beiden Alkene aus dem Verhältnis der Additionsprodukte **32** und **33** ermitteln (Schema 13).



Schema 13.

Entsprechend wurden relative Elektrophil-Reaktivitäten aus dem Verhältnis der 1:1-Addukte **34** und **35** ermittelt, die bei Zugabe eines Alkens zu einem Gemisch von Elektrophilen entstehen (Schema 14)<sup>[30, 37]</sup>. Wie in Abschnitt 5.2



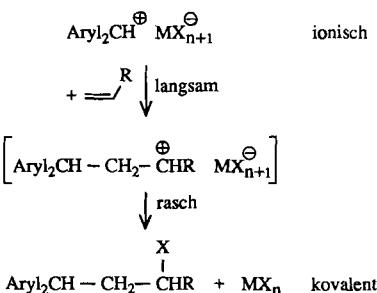
#### Schema 14.

gezeigt wird, ist die relative Elektrophilie stark abhängig von Art und Menge der Lewis-Säure MX.

### 5.1.2. Bestimmung absoluter Geschwindigkeitskonstanten

Absolute Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Carbenium-Ionen mit Alkenen wurden erstmals dadurch bestimmt, daß die Extinktionsabnahme pulsradiolytisch erzeugter<sup>[38]</sup> Benzhydryl- und Benzyl-Kationen in 1,2-Dichlorethan in Gegenwart von Alkenen und Dienen verfolgt wurde<sup>[39]</sup>. Dieses Verfahren eignet sich jedoch nur zur Untersuchung sehr rascher Reaktionen ( $k_2 > 10^5$  bis  $10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

Ein wesentlich erweiterter Datensatz basiert auf dem Befund, daß sich zahlreiche Diarylmethylchloride durch Lewis-Säure in Dichlormethan vollständig ionisieren lassen und dabei farbige, elektrisch leitende Lösungen ergeben<sup>[40]</sup>. Setzt man diesen Lösungen Alkene zu, kommt es häufig zur Bildung kovalenter Produkte (Schema 15), und die Reaktions-



Schema 15.

geschwindigkeit lässt sich photometrisch und konduktometrisch verfolgen<sup>[41, 14]</sup>. Dabei handelt es sich um Reaktionen 2. Ordnung [Gl. (f)], wobei  $[\text{Aryl}_2\text{CH}^{\oplus}]$  der Summe der Konzentrationen ungepaarter und gepaarter Diarylcarbenium-Ionen entspricht.

$$\sim -d[\text{Aryl}_2\text{CH}^\oplus]/dt = k_2 [\text{Aryl}_2\text{CH}^\oplus] [\text{Alken}] \quad (f)$$

Da im Verlauf einer Reaktion die Ionen-Konzentration sinkt, so daß das Verhältnis ungepaarter/gepaarter Ionen ansteigt, impliziert die Gültigkeit von Gleichung (f), daß ungepaarte und mit komplexen Gegenionen gepaarte Di-

arylcationen die gleiche Reaktivität gegenüber Alkenen besitzen. In Einklang mit dieser Schlussfolgerung wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Zusatz von quartären Ammoniumsalzen mit dem gleichen Gegenion nicht verändert.

Eine Erklärung dieser Beobachtung ergibt sich aus dem Befund, daß im Gegensatz zur Ionisationskonstanten  $K_1$  (Schema 16) die Dissoziationskonstante  $K_n$  von Salzen mit



### Schema 16.

komplexen Anionen weitgehend unabhängig von der Natur der Ionen ist. Für alle uns bekannten Kombinationen der Kationen  $\text{Aryl}_2\text{CH}^{\oplus}$ ,  $\text{Aryl}_3\text{C}^{\oplus}$ , Tropylium, Pyrylium und Tetraethylammonium mit den Anionen  $\text{BCl}_4^{\ominus}$ ,  $\text{SbCl}_6^{\ominus}$ ,  $\text{SbF}_6^{\ominus}$  und  $\text{AsF}_6^{\ominus}$  wurden in Dichlormethan  $K_D$ -Werte von etwa  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> bestimmt<sup>[40]</sup>. Es ist daher anzunehmen, daß  $K_D$  auch für Reaktanten, Produkte und aktivierte Komplexe der in Abbildung 1 skizzierten Reaktionsfolge den gleichen Wert hat, woraus ein konstantes Populationsverhältnis zwischen gepaarten und ungepaarten Ionen in Grund- und Übergangszustand resultiert. Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Ausmaß der Ionenpaarung wird dadurch erklärbar.

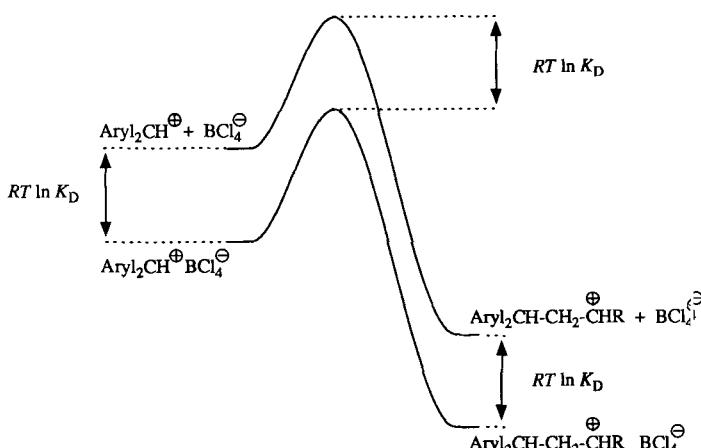


Abb. 1. Energieprofile des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts bei Additionen gepaarter und ungepaarter Carbenium-Ionen an ein Alken.

Es ist wohlbekannt, daß die Dissoziationskonstante  $K_D$  metallorganischer Verbindungen von der Natur des Kations wie von der Struktur des Carbanions abhängig ist<sup>[42]</sup>. In Einklang damit wurden große Reaktivitätsunterschiede zwischen freien und gepaarten Carbanionen beobachtet<sup>[43, 44]</sup>.

In einigen Fällen wurden Energieprofile der gesamten in Schema 15 skizzierten Reaktionsfolge einschließlich des vorausgehenden Ionisationsschritts bestimmt<sup>[14]</sup>. Dabei zeigte es sich, daß üblicherweise ein rascher Ionenkombinationsschritt dem langsamen Angriff des Carbenium-Ions auf das Alken folgt.

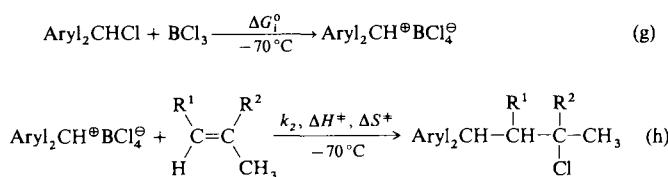
Da im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt somit ein Carbenium-Ion aus einem anderen Carbenium-Ion hervor-

geht, ist es nicht überraschend, daß eine Variation des Lösungsmittels nur einen geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Für die Umsetzung von  $\text{An}_2\text{CH}^{\oplus}$  mit 2-Methyl-1-penten fanden wir eine lineare Korrelation mit dem Lösungsmittel-Parameter  $E_T(30)$ <sup>[45]</sup>; in Nitromethan ( $E_T = 46.3$ ) verlief diese Addition 4.8mal rascher als in Chloroform ( $E_T = 39.1$ )<sup>[14]</sup>.

Für die Umsetzung von  $\text{AnPhCD}^{\oplus}$  mit einigen Alkenen wurden sekundäre kinetische Isotopeneffekte bestimmt. Ihre Größe ( $k_D/k_H \approx 1.2$ ) deutet darauf hin, daß im Übergangszustand die Umhybridisierung des Benzhydryl-C-Atoms ( $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$ ) weit fortgeschritten ist<sup>[14]</sup>.

## 5.2. Variation der Carbenium-Ionen

Erwartungsgemäß führt eine Verminderung des Elektronenschubs der *p*-Substituenten zu einer Erhöhung der Reaktivität der Diarylcarbenium-Ionen, die nach Tabelle 3 auf eine Absenkung der Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^*$  zurückzuführen ist. Dabei bleibt die Aktivierungsentropie innerhalb einer Reaktionsserie annähernd konstant. Eine Interpretation der negativen Werte von  $\Delta H^*$  wurde versucht<sup>[46]</sup>.



Die Korrelationen der in Tabelle 3 angeführten Reaktivitäten mit  $\sum\sigma^+$  sind nur von geringer Güte, da in den Diarylcarbenium-Ionen ungleich substituierte Arylreste in unterschiedlichem Maße aus der Ebene herausgedrängt werden, so daß die Substituenten-Effekte nicht additiv sind<sup>[14, 47]</sup>. Auftragungen der Freien Aktivierungsenthalpie der Additionen ( $\Delta G^*$ ) gegen die Freie Ionisationsenthalpie der Benzhydrylchloride (Abb. 2) ergeben lineare Beziehungen mit Steigungen zwischen 0.64 und 0.94. Daraus folgt, daß im Übergangszustand der Additionen der Carbenium-Charakter des Diarylmethyl-Fragments zu mehr als 2/3 verlorengegangen ist, d.h. es liegen Produkt-ähnliche Übergangszustände vor.

Abbildung 3, in der die nicht-ionisierten Benzhydrylchloride aufeinander projiziert sind, macht deutlich, daß im Übergangszustand der Additionsreaktion die Stabilitätsrei-

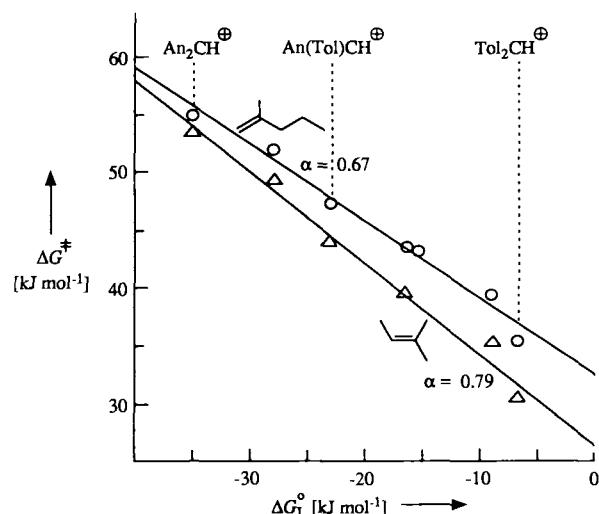


Abb. 2. Korrelation zwischen  $\Delta G^*$  der Reaktionen von Diarylcarbenium-Ionen mit Alkenen [Gl. (h)] und  $\Delta G_i^0$  der Ionisation der entsprechenden Diarylmethylchloride [Gl. (g)].

hung der Benzhydryl-Kationen zwar noch erhalten, die Aufspaltung der Energieniveaus jedoch viel geringer ist als im Grundzustand.

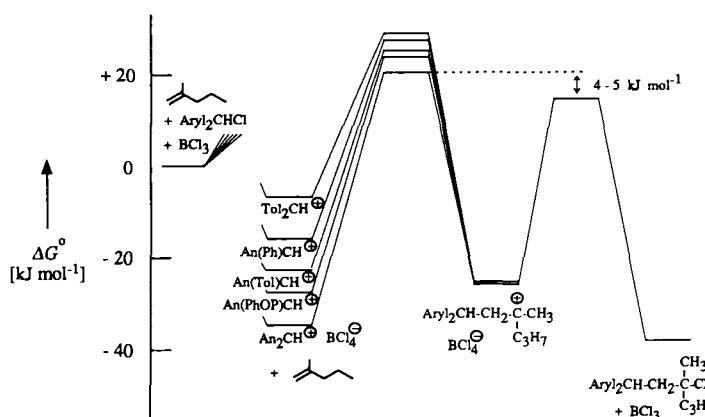


Abb. 3. Freie-Enthalpie-Profil der Bortrichlorid-induzierten Additionen von Diarylmethylchloriden an 2-Methyl-1-penten [14].

In Konkurrenzexperimenten nach Schema 14 beobachtet man eine Umkehr der vorher beschriebenen Elektrophilie-Reihe, wenn lediglich katalytische Mengen einer Lewis-Säure eingesetzt werden<sup>[2a, 30]</sup>. Nunmehr ist aufgrund des höheren Ionisationsgrads das Benzhydrylchlorid reaktiver, das die besser stabilisierten Carbenium-Ionen bildet, denn

Tabelle 3. Freie Ionisationsenthalpien  $\Delta G_i^0$  von Diarylmethylchloriden [Gl. (g)] und Kinetik der Additionen von Diarylcarbenium-Ionen an 2-Methyl-1-penten und 2-Methyl-2-butene [Gl. (h)] in Dichlormethan [14, 46].

Carbenium-Ion	$\Delta G_i^0$ (-70 °C) [kJ mol <sup>-1</sup> ]	2-Methyl-1-penten			2-Methyl-2-butene		
		$k_2$ (-70 °C) [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^*$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^*$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$k_2$ (-70 °C) [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^*$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^*$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\text{An}_2\text{CH}^{\oplus}$	-35.1	$2.92 \times 10^{-2}$	29.7	-125	$8.38 \times 10^{-2}$	21.9	-155
$\text{An}(\text{PhOP})\text{CH}^{\oplus}$	-27.9	$1.69 \times 10^{-1}$			$7.5 \times 10^{-1}$		
$\text{An}(\text{Tol})\text{CH}^{\oplus}$	-22.8	3.38	22.7	-120	$1.83 \times 10^1$	13.6	-151
$\text{An}(\text{Ph})\text{CH}^{\oplus}$	-16.6	$2.58 \times 10^1$	18.6	-123	$2.47 \times 10^2$	7.5	-159
$\text{PhOP}(\text{Tol})\text{CH}^{\oplus}$	-15.4	$3.30 \times 10^1$					
$\text{PhOP}(\text{Ph})\text{CH}^{\oplus}$	-9.2	$2.86 \times 10^2$	15.3	-119	$3.92 \times 10^3$	5.3	-147
$\text{Tol}_2\text{CH}^{\oplus}$	-7.0	$3.40 \times 10^3$	11.6	-117	$6.79 \times 10^4$	-1.4	-156

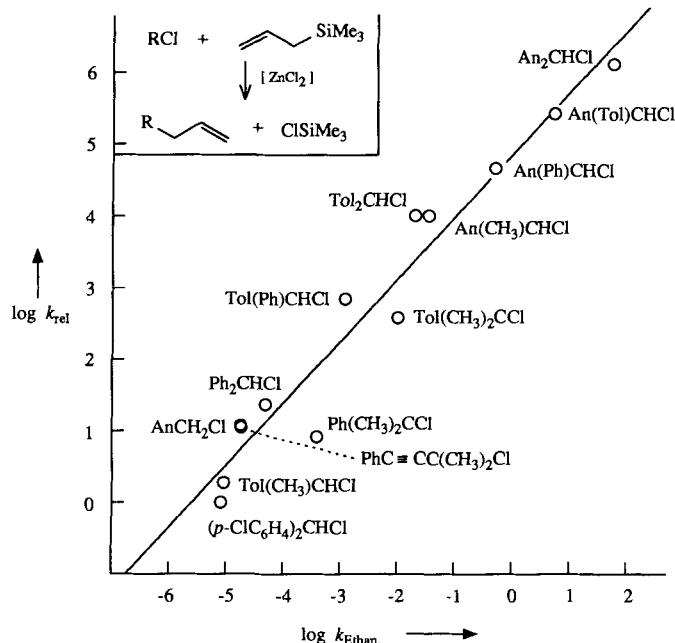


Abb. 4. Auftragung der relativen Reaktivitäten von Alkylchloriden gegenüber Allyltrimethylsilan (aus Konkurrenzexperimenten mit  $ZnCl_2$  in  $CH_2Cl_2$  bei  $-70^\circ C$ ) [49] gegen die Logarithmen der Ethanolysegeschwindigkeitskonstanten  $\log k_{\text{Ethan}}$ . (100% EtOH,  $25^\circ C$ ) [50].

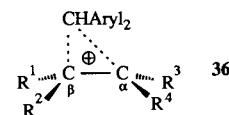
nach dem Curtin-Hammett-Prinzip<sup>[48]</sup> wird die relative Reaktivität allein durch die relative Höhe der Übergangszustände des CC-Verknüpfungsschritts in Abbildung 3 beschrieben, sofern die Einstellung des vorgelagerten Ionisationsgleichgewichts rasch gegenüber dem Additionsschritt ist. Die Tatsache, daß durch Variation der Lewis-Säure Elektrophilie-Reihen invertiert werden können, wurde bei Synthesen genutzt<sup>[2a]</sup>. Obwohl die kinetischen Untersuchungen bisher vorwiegend mit Diarylcarbenium-Ionen durchgeführt worden sind, sind die daraus gezogenen Schlußfolgerungen auf andere Systeme übertragbar, wie Abbildung 4 zeigt. Die relative Reaktivität von Benzhydryl-, Phenethyl-, Cumyl- und Propargylchloriden gegenüber Allyltrimethylsilan (das als substituiertes Ethylen betrachtet werden kann, siehe Abb. 5–7) ist in Gegenwart katalytischer Mengen Zinkchlorid den Ethanolysegeschwindigkeiten dieser Verbindungen proportional. Da die Ethanolysegeschwindigkeiten ein Maß für die „Stabilität“ der dabei auftretenden Carbenium-Ionen sind<sup>[50]</sup>, stellt Abbildung 4 einen experimentellen Beleg dafür dar, daß in Gegenwart *katalytischer Mengen* Lewis-Säure die relative Elektrophilie von Alkylchloriden mit der „Stabilität“ der intermediären Carbenium-Ionen zunimmt.

Die über sechs Zehnerpotenzen reichende Reaktivitätskorrelation in Abbildung 4 bedeutet, daß bei diesen Systemen sterische Effekte gegenüber den elektronischen Einflüssen vernachlässigbar sind. Die Grenze dieser Näherung zeigt sich jedoch daran, daß Triarylcarbenium-Ionen aufgrund ihres großen Raumbedarfs um ein Vielfaches langsamer reagieren als aufgrund ihrer „Stabilität“ ( $pK_{\text{R}^+}$  oder Solvolysegeschwindigkeit) zu erwarten wäre<sup>[29, 49]</sup>.

### 5.3. Variation der Alkene

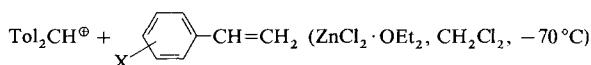
Aus stereochemischen Befunden (Abschnitt 2) wurde gefolgert, daß der Angriff von Carbenium-Ionen auf Alkene

über wenig verbrückte Übergangszustände erfolgt, so daß unterschiedliche Effekte durch Substituenten am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom (dem sich entwickelnden Carbenium-Zentrum) und am  $\beta$ -Kohlenstoffatom (dem Angriffspunkt des Elektrophils) zu erwarten sind (siehe 36).



#### 5.3.1. $\alpha$ -Substituenteneffekte

Zur Charakterisierung der Ladungsverteilung in aktivierten Komplexen wird häufig die Hammett-Reaktionskonstante  $\rho$  verwendet<sup>[51]</sup>. Aus Konkurrenzexperimenten mit *in situ* erzeugten Diphenylcarbenium-Ionen (Schema 17) ergaben sich Hammett-Korrelationen mäßiger Güte mit den Reaktionskonstanten  $\rho^+ = -5.0$  ( $r = 0.993$ ) oder  $\rho = -5.2$  ( $r = 0.984$ )<sup>[23]</sup>.



X	H	p-F	p-Br	p-Cl	m-NO <sub>2</sub>
$k_{\text{rel}}$	1.00	1.14	0.26	0.26	0.00031

Schema 17. Siehe [23].

Die Reaktionskonstanten liegen damit in der gleichen Größenordnung wie bei der Protonierung ( $\rho^+ = -3.6$  bis  $-5.4$ ,  $\rho = -4.8$  bis  $-7.0$ )<sup>[52]</sup> und Bromierung von Styrolen ( $\rho^+ = -4.2$ )<sup>[53]</sup> und sind deutlich negativer als bei NO-Cl-Additionen ( $\rho = -3.84$ ,  $\rho^+ = -2.08$ )<sup>[54]</sup> oder Additionen des 2,4-Dinitrophenylsulfenylchlorids ( $\rho = -2.33$ ,  $\rho^+ = -2.03$ )<sup>[54]</sup>. Die daraus für den Übergangszustand ableitbare hohe positive Ladungsdichte am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom ist in Einklang mit der starken Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von R (Tabelle 4)<sup>[61]</sup>.

Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung 2-substituierter Propene mit dem p-Methoxy-substituierten Diphenylmethyl-Kation ( $CH_2Cl_2$ ,  $-70^\circ C$ ):  $An(Ph)CH^{\oplus} + H_2C=C(CH_3)R$ .

R	$k_2 [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$k_{\text{rel}}$
C≡CH	keine Reaktion	< 0.1
H	$9.39 \times 10^{-4}$	1.0
CH <sub>3</sub>	23.3	$2.5 \times 10^4$
CH=CH <sub>2</sub>	15.6	$1.7 \times 10^4$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$1.45 \times 10^3$	$1.5 \times 10^6$
Cyclopropyl	$5.65 \times 10^3$	$6.0 \times 10^6$

Nach Tabelle 4 nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 25 000 zu, wenn das H-Atom in Position 2 von Propen durch eine Methylgruppe ersetzt wird ( $\rightarrow$  Isobuten). Der daraus ableitbare Wert  $\Delta\Delta G^+ = 17 \text{ kJ mol}^{-1}$  entspricht etwa der Hälfte des Unterschieds der Protonenaffinitäten von Propen und Isobuten in dem nicht-nucleophilen Solvens  $SO_2ClF$ <sup>[36b]</sup>. Während eine Vinylgruppe (Isopren) etwa denselben aktivierenden Effekt wie eine Methylgruppe ausübt,

beschleunigen Phenyl und Cyclopropyl millionenfach. Überraschenderweise ist die Ethinylgruppe im Vergleich zum Wasserstoffatom sogar desaktivierend, so daß 2-Methyl-1-butene-3-in unter Bedingungen inert ist, unter denen Propen glatt mit Elektrophilen reagiert.

Etwas andersartige Substituenteneinflüsse beobachtet man jedoch, wenn die Variation von R an einem sekundären Kohlenstoffatom durchgeführt wird (Tabelle 5)<sup>[16]</sup>. Butadien

Tabelle 5. Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung monosubstituierter Ethylene mit dem *p*-Methoxy-substituierten Diphenylmethyl-Kation ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ):  $\text{An}(\text{Ph})\text{CH}^+$  +  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$ .

R	$k_2$ [ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]	$k_{\text{rel}}$
$\text{CH}_3$	$9.39 \times 10^{-4}$	1.0
$\text{CH}=\text{CH}_2$	$1.93 \times 10^{-2}$	21
$\text{C}_6\text{H}_5$	10.9	$1.2 \times 10^4$
$\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	46.2	$4.9 \times 10^4$

ist nämlich 21mal reaktiver als Propen, woraus hervorgeht, daß nun eine Vinylgruppe deutlich stärker aktiviert als eine Methylgruppe. Die beim *trans*-Piperiden noch hinzukommende Methylgruppe verursacht einen Geschwindigkeitsanstieg um 2400 gegenüber Butadien. Deutlich stärker als in Tabelle 4 kommt nun der aktivierende Effekt eines Phenylrests zum Tragen: Während  $\alpha$ -Methylstyrol nur 62mal reaktiver ist als Isobuten, reagiert Styrol 12 000mal rascher als Propen. Damit ist Styrol gegenüber Carbenium-Ionen ähnlich nucleophil wie Isobuten; dies ist in Einklang mit der Faustregel, daß Carbenium-Ionen durch zwei Methylgruppen etwa gleich gut stabilisiert werden wie durch eine Phenylgruppe<sup>[55]</sup>. Gegenüber anderen Elektrophilen ist Isobuten jedoch bis zu 1000mal reaktiver als Styrol<sup>[56]</sup>.

Eine Verzweigung des  $\alpha$ -Substituenten in allylischer Position führt zu einer mäßigen Reaktivitätsminderung: Die *tert*-Butyl-substituierte Verbindung in Schema 18 reagiert nur 19mal langsamer als Isobuten.



R	Me	Et	iPr	tBu
$k_2$ [ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]	23.3	18.4	6.08	1.21

Schema 18. Effekt von Methylgruppen in Allyl-Stellung [6].

Dagegen beobachtet man sogar eine geringfügige Reaktivitätssteigerung, wenn die Verzweigung in der homoallylischen Position erfolgt. Der aktivierende hyperkonjugative Effekt vermag nunmehr den sterischen Effekt zu überspielen (Schema 19).



R	Me	Et	tBu
$k_2$ [ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]	18.4	25.8	28.6

Schema 19. Effekt von Methylgruppen in Homoallyl-Stellung [6].

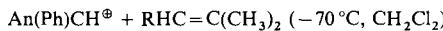
### 5.3.2. $\beta$ -Substituenteneffekte

Während die  $\alpha$ -Substituenteneffekte im wesentlichen enthalpischer Natur sind, resultieren die  $\beta$ -Effekte aus einem komplexen Zusammenspiel enthalpischer und entropischer Einflüsse. Weiterhin ist zu beachten, daß die Größe der  $\alpha$ -Effekte von der Natur des Referenzkations unabhängig ist, während sich die  $\beta$ -Effekte verändern, wenn das Benzhydryl-Kation variiert wird (vgl. Abschnitt 5.4). Generell beobachtet man jedoch, daß die Einführung einer Methylgruppe in  $\beta$ -Position zu einer Vergrößerung des negativen Betrags von  $\Delta S^\ddagger$  führt. Gleichzeitig wird auch die Aktivierungsenthalpie ( $\Delta H^\ddagger$ ) gesenkt (Ausnahme: *cis*-1-Phenylpropen), so daß eine Methylgruppe in  $\beta$ -Stellung den elektrophilen Angriff erleichtern oder erschweren kann (Tabelle 6). Die Diskussion

Tabelle 6. Der Einfluß von  $\beta$ -Methylgruppen an Alkenen auf deren Reaktivität gegenüber dem Methoxy-substituierten Benzhydryl-Kation  $\text{An}(\text{Ph})\text{CH}^+$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ).

	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$k_2$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{rel}}$	$\Delta \Delta S^\ddagger$ (rel.)
	32.6	-139	$9.39 \times 10^{-4}$	1.0	0
	31.4	-145	$1.01 \times 10^{-3}$	1.1	-6
	29.9	-150	$1.26 \times 10^{-3}$	1.3	-11
	21.1	-112	23.3	1.0	0
	7.5	-159	247	10.6	-47
	(8.0)	(-188)	>5.62	>0.24	-76
	19.3	-127	10.9	1.0	0
	15.5	-154	3.87	0.36	-27
	26.1	-134	0.083	0.0076	-7
	22.4	-99	46.2	1.0	0
	15.1	-124	182	3.9	-25

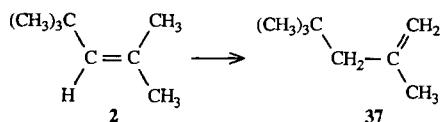
des Einflusses der zweiten  $\beta$ -Methylgruppe ist problematisch, weil bei der Umsetzung von Diarylcarbenium-Ionen mit Tetramethylethylen der CC-Verknüpfungsschritt nicht geschwindigkeitsbestimmend ist<sup>[21]</sup>.



R	CH <sub>3</sub>	tBu
$k_2$ [ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]	247	<0.247

Schema 20. Siehe [6].

Eine massive sterische Behinderung wird beobachtet, wenn eine *tert*-Butylgruppe in  $\beta$ -Position eingeführt wird. So reagiert **2** mindestens 1000mal langsamer als 2-Methyl-2-butene (Schema 20). Da **2** unter Säurekatalyse in das wesentlich reaktivere **37** umlagert, ist dieser Quotient sogar als untere Grenze anzusehen.



### 5.3.3. Cyclische Alkene und Diene

Cycloalkene und Methylencycloalkane unterscheiden sich in ihrer Nucleophilie zum Teil erheblich von ihren acyclischen Analoga<sup>[6, 36b]</sup>. Da die Gründe hierfür noch weitgehend unverstanden sind, sei auf eine Diskussion an dieser

$\text{An}(\text{Ph})\text{CH}^\oplus + \text{---}(\text{CH}_2)_n \text{---}$ ( $-70^\circ\text{C}$ , $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )				
n	1	2	3	4
$k_2 [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$	1740	27.5	3.04	0.326

Schema 21.

Stelle verzichtet. In der Reihe der Cycloalkadiene bewirkt zunehmende Störung der Planarität des  $\pi$ -Elektronensystems eine Verminderung der Nucleophilie (Schema 21).

### 5.3.4. Vergleich mit anderen Nucleophilie-Reihen

Kinetische wie stereochemische Befunde deuten auf einen nur wenig verbrückten Übergangszustand beim Angriff der Carbenium-Ionen auf Alkene, so daß es nicht überrascht, daß die gegenüber Carbenium-Ionen beobachteten Reaktivitätsabstufungen nicht mit den Reaktivitätsreihen gegenüber verbrückenden Elektrophilen korreliert sind. Aus Tabelle 7 geht beispielsweise die ähnliche Größe von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyleffekten bei Bromierung hervor<sup>[57]</sup>: (*E*)-2-Buten und Isobu-

ten werden mit vergleichbarer Geschwindigkeit bromiert, während Styrol deutlich reaktionsträger ist. Bei Protonierungen beobachtet man wie bei Additionen von Carbenium-Ionen stark unterschiedliche  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyleffekte (Isobuten/(*E*)-2-Buten =  $10^4$ ; Tabelle 7), doch bewirkt  $\pi$ -Konjugation eine viel schwächere Aktivierung als bei den Additionen von Carbenium-Ionen. So ist die Protonierung von Isopren um eine Zehnerpotenz, die von Styrol um drei Zehnerpotenzen langsamer als die von Isobuten, während diese drei Verbindungen mit Carbenium-Ionen fast gleich rasch reagieren.

Der Vergleich der Reaktivitäten von zwanzig Alkenen und Dienen gegenüber  $\text{H}_3\text{O}^\oplus$  und  $\text{An}(\text{Ph})\text{CH}^\oplus$  zeigte, daß die

beiden Datensätze allenfalls mäßig miteinander korreliert sind ( $r = 0.71$ )<sup>[6]</sup>, so daß wir derzeit keine Möglichkeit sehen, Reaktivitäten gegenüber Carbenium-Ionen aus anderen Reaktivitätsreihen vorauszusagen. In Einklang mit dem postulierten späten Übergangszustand der Additionen von Carbenium-Ionen fand man jedoch eine brauchbare Korrelation ( $r = 0.91$ ) zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten der Alkene und den Solvolysegeschwindigkeiten der Additionsprodukte<sup>[6]</sup>.

### 5.4. Lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen

Korrelationen höherer Güte als in Abbildung 2 ergeben sich, wenn die Reaktivitäten der Alkene gegenüber Diarylcarbenium-Ionen untereinander verglichen werden, d.h. wenn als Bezugsskala die Reaktivität dieser Carbenium-Ionen gegen ein Referenznucleophil gewählt wird. Abbildung 5 zeigt, daß die für terminale Alkene resultierenden Reaktivitäts-Reaktivitäts-Korrelationen annähernd parallele Geraden ergeben, d.h. die relative Reaktivität dieser Verbindungen ist unabhängig vom Elektrophil<sup>[46]</sup>.

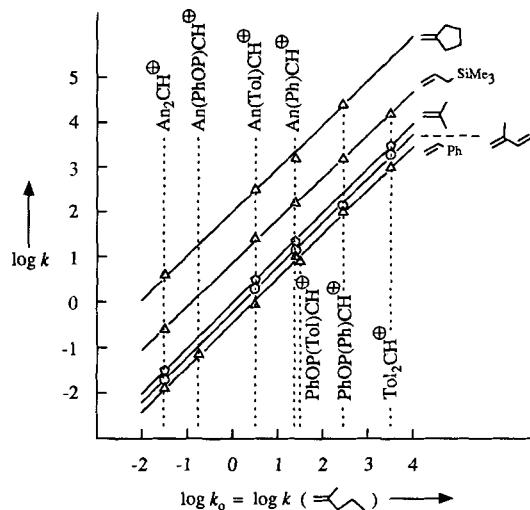


Abb. 5. Reaktivitäten von terminalen Alkenen gegenüber Diarylcarbenium-Ionen ( $-70^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Referenzreaktion:  $\text{Aryl}_2\text{CH}^\oplus + 2\text{-Methyl-1-penten}$ ) [46].

Eine alternative Darstellung dieser Beziehungen (Abb. 6) zeigt, daß die Selektivität der Carbenium-Ionen gegenüber einem Paar von Nucleophilen konstant bleibt, selbst wenn die Reaktivität um acht Zehnerpotenzen variiert wird. Man findet somit „constant selectivity correlations“ im Sinne von Ritchie<sup>[59]</sup>, obwohl die gängige Erklärung dieser Beziehungen durch Solvatationseffekte<sup>[60]</sup> hier versagt.

Es ist daher zu folgern, daß strukturelle Variationen in größerer Entfernung vom Reaktionszentrum keinen Einfluß auf die Struktur des Übergangszustands haben. Diese Deutung bietet sich vor allem deswegen an, weil bei Einbeziehung von Olefinen mit nicht-terminaler Doppelbindung zwar ebenfalls lineare Reaktivitäts-Reaktivitäts-Beziehungen resultieren (Abb. 7), die Geraden nun aber nicht mehr parallel verlaufen, so daß eine Veränderung der Struktur des Übergangszustands durch die Substituentenvariation am Reaktionszentrum angezeigt wird. Anders als in Abbildung

Tabelle 7. Relative Reaktivitäten von  $\pi$ -Nucleophilen gegenüber einigen Elektrophilen.

	$\text{---}\diagup\diagdown\text{---}$	$\text{---}\diagup\text{---}\diagdown\text{---}$	$\text{---}\diagup\text{---}\text{---}\diagdown\text{---}$	$\text{---}\diagup\text{---}\diagup\text{---}\diagdown\text{---}$	$\text{---}\diagup\text{---}\text{---}\diagdown\text{---Ph}$
$\text{An}(\text{Ph})\text{CH}^\oplus$ ( $-70^\circ\text{C}$ ) [a]	1.00	1.34	$2.48 \times 10^4$	$1.66 \times 10^4$	$1.16 \times 10^4$
$\text{Br}_2$ ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , $25^\circ\text{C}$ ) [b]	1.00	32.3	92.3		3.80
$\text{H}_3\text{O}^\oplus$ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $25^\circ\text{C}$ ) [c]	1.00	14.8	$1.56 \times 10^5$	$1.34 \times 10^4$	$1.01 \times 10^2$

[a] Lit. [6]. [b] Lit. [57]. [c] Lit. [58].

ten werden mit vergleichbarer Geschwindigkeit bromiert, während Styrol deutlich reaktionsträger ist. Bei Protonierungen beobachtet man wie bei Additionen von Carbenium-Ionen stark unterschiedliche  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyleffekte (Isobuten/(*E*)-2-Buten =  $10^4$ ; Tabelle 7), doch bewirkt  $\pi$ -Konjugation eine viel schwächere Aktivierung als bei den Additionen von Carbenium-Ionen. So ist die Protonierung von Isopren um eine Zehnerpotenz, die von Styrol um drei Zehnerpotenzen langsamer als die von Isobuten, während diese drei Verbindungen mit Carbenium-Ionen fast gleich rasch reagieren.

Der Vergleich der Reaktivitäten von zwanzig Alkenen und Dienen gegenüber  $\text{H}_3\text{O}^\oplus$  und  $\text{An}(\text{Ph})\text{CH}^\oplus$  zeigte, daß die

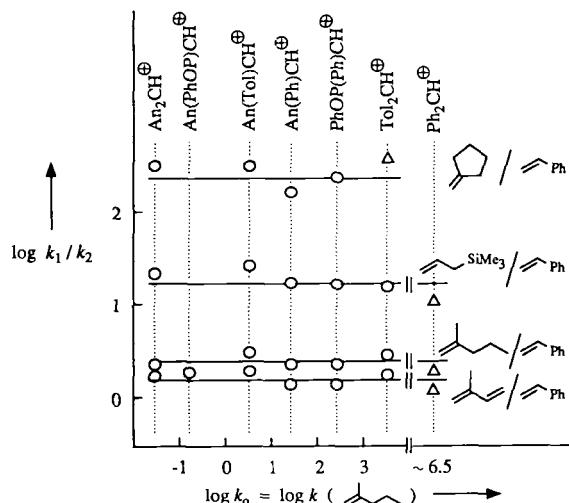


Abb. 6. Konstante Selektivität von Diarylcarbenium-Ionen gegenüber Paaren von terminalen Alkenen ( $-70^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Die als Dreiecke angegebenen Selektivitäten stammen aus Konkurrenz-Experimenten [23, 36 b], alle anderen aus direkt gemessenen Geschwindigkeitskonstanten.

5 treten nun Überkreuzungen auf, und die gegenüber einem bestimmten Carbenium-Ion ermittelte Nucleophilie-Reihe ist nicht auf andere Elektrophile übertragbar.

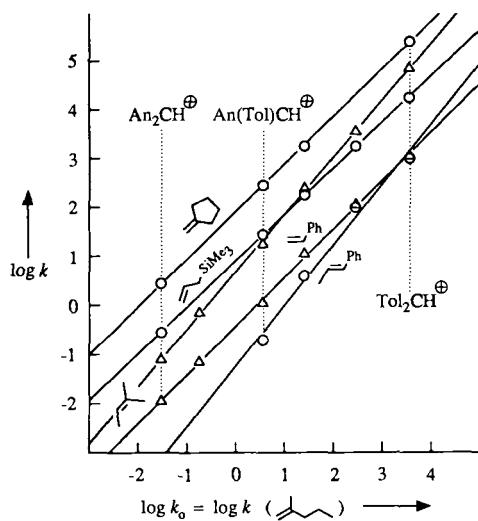


Abb. 7. Reaktivitäten von Olefinen gegenüber Diarylcarbenium-Ionen ( $-70^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Referenzreaktion:  $\text{Aryl}_2\text{CH}^\oplus + 2\text{-Methyl-1-penten}$ ) [46].

Da nach Abbildung 2 eine lineare Korrelation zwischen Reaktivität der Diarylcarbenium-Ionen und deren Grundzustandsenergie ( $\Delta G_i^0$ ) besteht, welche nach Gleichung (d) mit den  $pK_{\text{R}\oplus}$ -Werten verknüpft ist, lässt sich für die Reaktivität von Diarylcarbenium-Ionen mit Alkenen die Gleichung (i) ableiten. Entsprechend ergibt sich aus der Korrelation von  $\Delta G_i^0$  mit den Ethanolysekonstanten der Benzhydrylchloride die Gleichung (j)<sup>[46]</sup>.

$$\log k (\text{CH}_2\text{Cl}_2, -70^\circ\text{C}) = -7.42 \cdot s - 1.07 \cdot s \cdot pK_{\text{R}\oplus} + c \quad (i)$$

$$\log k (\text{CH}_2\text{Cl}_2, -70^\circ\text{C}) = 0.90 \cdot s - 1.26 \cdot s \cdot \log k_{\text{Ethan}} + c \quad (j)$$

Einige Werte für  $c$ , einem Maß für die Nucleophilie der Alkene, und für  $s$ , einem Maß für die Empfindlichkeit, mit der die Geschwindigkeitskonstante auf Variation des Carbenium-Ions reagiert, finden sich in Tabelle 8.  $pK_{\text{R}\oplus}$ -

Werte sind in Lit.<sup>[61]</sup> und die Ethanolysegeschwindigkeiten der Benzhydrylchloride bei  $25^\circ\text{C}$  ( $\log k_{\text{Ethan}}$ ) in Lit.<sup>[31]</sup> zusammengestellt. Da die Steigungen der Reaktivitäts-Reaktivitäts-Korrelationen in Abbildung 7 hauptsächlich von der Substitution am elektrophil angegriffenen Kohlenstoffatom abhängig sind, können die Gleichungen (i) und (j) auch zur Berechnung der Reaktivitäten solcher Alkene genutzt werden, die in Tabelle 8 nicht enthalten sind; eine detaillierte

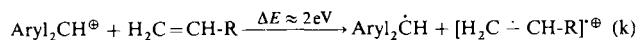
Tabelle 8. Alken-Parameter zur Berechnung der Reaktivitäten gegenüber Diarylcarbenium-Ionen nach Gleichung (i) und (j) [46].

Alken	$s$	$c$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1.000	0.000
$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	1.000	0.014
$\text{CH}_2=\text{Cyclohexene}$	0.948	2.00
$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	0.978	-0.418
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	0.977	-0.174
$\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_3$	0.950	0.918
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$	1.164	0.722
$\text{CH}_2=\text{Cyclohexene}$	1.106	-0.633
$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	1.248	-1.26
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	1.394	-1.25

Vorgehensweise hierfür ist beschrieben<sup>[46]</sup>. Aufgrund der in Abbildung 4 gezeigten Beziehung ist anzunehmen, daß die Korrelationen (i) und (j) auch Näherungswerte für andere Klassen von Carbenium-Ionen liefern, sofern Systeme mit großem Raumanspruch, z. B. Triphenylmethyl-Systeme ausgespart bleiben.

### 5.5. Spielen SET-Prozesse eine Rolle?

Eine Alternative zu den bisher diskutierten Mechanismen ist der in Gleichung (k) formulierte Einelektronenübergang (single electron transfer, SET) unter Bildung eines Diarylmethyl-Radikals und eines Alken-Radikalkations, dem eine Kombination dieser beiden Radikale folgt<sup>[62]</sup>.



Da dieser Schritt thermodynamisch ungünstig ist (Ionisationspotential von  $\text{Ph}_2\text{CH}^\cdot$  und Isobuten: 7.32 bzw. 9.23 eV), schlossen Dorfman et al. einen derartigen Elektronenübergang aus<sup>[39]</sup>. Obwohl sich die angegebenen Ionisationspotentiale auf die Gasphase beziehen, ist es unwahrscheinlich, daß Solvatationseffekte die Energetik stark beeinflussen, da die Polarität durch den Einelektronenübergang kaum verändert wird.

Nähme man dennoch an, daß beim Angriff von Carbenium-Ionen auf Alkene der in Gleichung (k) formulierte Einelektronenübergang geschwindigkeitsbestimmend ist, sollten die Reaktionsgeschwindigkeiten mit den Ionisationspotentialen der Alkene verknüpft sein. Aus Tabelle 6 geht her-

vor, daß Isobuten trotz seines etwas höheren Ionisationspotentials (9.23 eV) 20 000mal reaktiver ist als die 2-Butene (9.13 eV)<sup>[6,3]</sup>. Dieser Befund spricht wiederum gegen einen geschwindigkeitsbestimmenden SET-Schritt, doch lassen sich bei diesem Vergleich sterische Effekte als Ursache für den Reaktivitätsunterschied nicht mit Sicherheit ausschließen.

In Abbildung 8 sind die Reaktivitäten terminaler Alkene gegen ihre Ionisationspotentiale aufgetragen. Man erkennt,

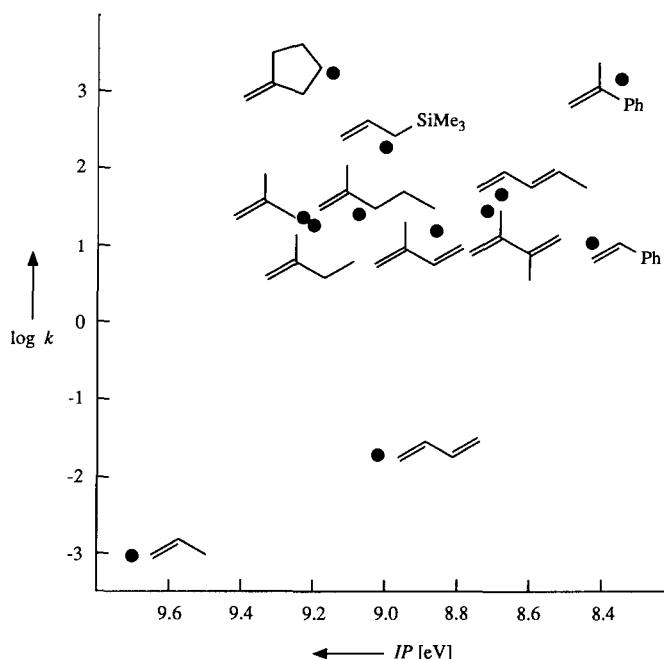


Abb. 8. Auftragung der Reaktivitäten terminaler Alkene gegenüber An(Ph)CH<sup>+</sup> gegen ihre Ionisationspotentiale IP [64].

daß sich einerseits Butadien und Methylencyclopantan trotz ähnlicher Ionisationspotentiale in ihren Reaktivitäten um fünf Zehnerpotenzen unterscheiden. Andererseits haben Isobuten und Styrol trotz eines um 0.8 eV verschiedenen Ionisationspotentials annähernd gleiche Reaktivität. Da aus Abbildung 5 auf strukturell ähnliche Übergangszustände beim Angriff von Diarylcarbenium-Ionen auf terminale Alkene geschlossen wurde, interpretieren wir die fehlende Korrelation zwischen Reaktivitäten und Ionisationspotentialen in Abbildung 8 als Beweis gegen einen geschwindigkeitsbestimmenden SET-Prozeß.

## **6. Ausblick**

Wie eingangs geschildert, wurden für die hier beschriebenen Untersuchungen bevorzugt Diarylcarbenium-Ionen 1 als mechanistische Sonden gewählt, weil sich deren Reaktivität durch Variation der *para*-Substituenten modifizieren läßt, ohne die sterischen Gegebenheiten am Reaktionszentrum zu verändern. Die damit erarbeiteten Gesetzmäßigkeiten sind jedoch auf andere Elektrophile übertragbar: Kinetische Untersuchungen mit Cyclopentenylium-Ionen haben beispielsweise ergeben, daß sich die in Tabelle 4 und 5 wiedergegebenen *relativen* Reaktivitäten der Alkene nur gering-

fügig ändern, wenn als Referenz-Elektrophile Allyl-Kationen anstelle von Benzhydryl-Kationen eingesetzt werden<sup>[65]</sup>. Es ist somit zu erwarten, daß die in Abschnitt 5.3 angegebenen Nucleophilie-Reihen der Alkene näherungsweise auf Alkylierungen von Alkenen mit beliebigen Carbenium-Ionen anwendbar sind.

Nach Abbildung 4 besteht eine Korrelation zwischen relativer Elektrophilie und Ethanolysegeschwindigkeit ( $S_N1$ -Reaktivität) nicht nur bei Diarylmethylchloriden, sondern auch für andere  $S_N1$ -aktive Verbindungen, einschließlich des primären *p*-Methoxybenzylchlorids und der tertiären Cumylchloride. Damit bietet sich dem Synthetiker die Möglichkeit, auf der Basis von Abbildung 4 oder Gleichung (j) relative und absolute Reaktionsgeschwindigkeiten bei Alkylierungen vorauszusagen, sofern die Solvolysegeschwindigkeiten der Carbenium-Ionen-Vorstufen bekannt sind.

Diarylcarbenium-Ionen haben sich somit als geeignete Sonden erwiesen, um Einblick in den Mechanismus des Angriffs von Carbenium-Ionen auf Alkene sowie in einige prinzipielle Zusammenhänge zwischen Reaktivität und Selektivität zu gewinnen. Da sich diese Ionen auch durch Laserpuls-Photolyse in Gegenwart von reaktiveren Olefinen (Enolether etc.) erzeugen lassen<sup>[66]</sup>, ist es möglich, die hier beschriebenen Reaktivitätsreihen bis in den Bereich diffusionskontrollierter Reaktionen weiterzuverfolgen. Kinetische Untersuchungen der Reaktionen von Diarylcarbenium-Ionen mit Allylelementverbindungen der 4. Hauptgruppe<sup>[67, 68]</sup> und mit Arenen<sup>[68]</sup> haben gezeigt, daß diese Nucleophile den gleichen linearen Freie-Enthalpie-Beziehungen gehorchen wie Alkene. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, eine große Vielfalt polarer CC-Verknüpfungen durch ein einheitliches mechanistisches Schema zu beschreiben. Einige der daraus für die Syntheseplanung resultierenden Konsequenzen wurden in einer kurzen Zusammenfassung dargestellt<sup>[2a]</sup>.

Der überwiegende Teil der hier beschriebenen Arbeiten wurde von den Herren Drs. R. Pock, R. Schneider und C. Schade mit ratkräftiger Unterstützung durch M. Deters (geborene Rubow) und U. Grabis durchgeführt. Ihrem engagierten und zielbewußten Schaffen ist es zu verdanken, daß innerhalb weniger Jahre eine komplexe Reaktionsfolge weitgehend aufgeklärt werden konnte. Diese Arbeiten wären nicht möglich gewesen ohne die großzügigen Erstausstattungsmittel der Universität Lübeck und die stete, unbürokratische Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft. Mein Dank gilt weiterhin dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Volkswagen-Stiftung für die Gewährung eines Kekulé-Stipendiums an C. Schade.

Eingegangen am 17. April 1990 [A 797]

[1] a) D. Schinzer (Hrsg.): *Selectivities in Lewis Acid Promoted Reactions* (NATO ASI Series C, Bd. 289), Kluwer, Dordrecht 1989; Ältere Übersichtsartikel: b) P. A. Bartlett in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis, Vol. 3, Part B*, Academic Press, New York 1984, Kap. 5 und 6; c) G. A. Olah (Hrsg.): *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Wiley-Interscience, New York 1963–1965; d) G. A. Olah: *Friedel-Crafts Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1973; e) R. M. Roberts, A. A. Khalaf: *Friedel-Crafts Alkylation Chemistry*, M. Dekker, New York 1984.

[2] a) H. Mayr in [1a], S. 21; b) H. Mayr, *Angew. Chem.* 93 (1981) 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 184; c) H. Mayr, W. Striepe, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1159; d) L. Schmerling in [1c], Vol. II, Kap. 26; e) G. A. Olah, S. J. Kuhn, D. G. Barnes, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 2685; f) H. Stetter, P. Goebel, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1039; g) A. A. Petrov, K. V. Leets, *J. Gen. Chem. USSR* 26 (1956) 1263; h) M. L. Genusov, A. A. Petrov, *ibid.* 33 (1963) 2787.

- [3] a) P. B. D. De la Mare, R. Bolton: *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1982, Kap. 3; b) G. H. Schmid, D. G. Garratt in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups Suppl. A, Part 2*, Wiley, London 1977, Kap. 9, S. 732; c) V. J. Nowlan, T. T. Tidwell, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 252.
- [4] a) H. Mayr, H. Klein, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3528; b) H. Mayr, H. Klein, G. Kolberg, *ibid.* 117 (1984) 2555.
- [5] Siehe [3b], S. 860.
- [6] H. Mayr, R. Schneider, B. Irrgang, C. Schade, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4454.
- [7] F. Marcuzzi, G. Melloni, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1976, 1517.
- [8] F. Marcuzzi, G. Melloni, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3295.
- [9] H. Groß, E. Höft, *Angew. Chem.* 79 (1967) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 335.
- [10] M. J. S. Dewar, C. H. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1744.
- [11] W. S. Johnson, *Angew. Chem.* 88 (1976) 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 9; *Bioorg. Chem.* 5 (1976) 51; vgl. [1b].
- [12] R. Pock, H. Mayr, M. Rubow, E. Wilhelm, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7767.
- [13] K. Matyjaszewski in G. Allen, J. C. Bevington (Hrsg.): *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1989, Kap. 41.
- [14] H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4446.
- [15] a) J. H. Rolston, K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1469, 1477; b) M. F. Ruasse, *Acc. Chem. Res.* 23 (1990) 87.
- [16] E. von der Brüggen, *Dissertation*, Medizinische Universität zu Lübeck 1988.
- [17] a) P. Vogel: *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1985, Kap. 8; b) M. Saunders, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer in P. de Mayo (Hrsg.): *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 1, Academic Press, New York 1980, Kap. 1; c) W. Kirmse, *Top. Curr. Chem.* 80 (1979) 125; d) V. G. Shubin, *ibid.* 116/117 (1984) 267.
- [18] a) M. L. Genusov, A. A. Petrov, *Zh. Org. Khim.* 1 (1965) 2105; *Chem. Abstr.* 64 (1966) 11098 a; b) H. Klein, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1982; c) R. Pock, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg 1981; d) K. Musigmann, *Dissertation*, Medizinische Universität zu Lübeck 1990.
- [19] L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 1152.
- [20] Dieser Vorschlag entspricht einem „enforced mechanism“: W. P. Jencks, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 161.
- [21] R. Schneider, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1987.
- [22] E. Bäuml, G. Kolberg, H. Mayr, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 387.
- [23] R. Pock, H. Mayr, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2497.
- [24] C. Schade, H. Mayr, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [25] R. Pock, H. Klein, H. Mayr, *Chem. Ber.* 119 (1986) 929.
- [26] A. Streitwieser, Jr., C. H. Heathcock: *Introduction to Organic Chemistry*, 3. Aufl., Macmillan, New York 1985, S. 1153.
- [27] C. Schade, H. Mayr, E. M. Arnett, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 567.
- [28] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1976.
- [29] Tatsächlich wurde für diese Reaktion das Salz  $(\text{ClC}_2\text{H}_4)_3\text{C}^{\oplus}\text{BCl}_4^{\ominus}$  eingesetzt (Fall d), so daß  $\Delta G^\circ$  hier sogar stark negativ sein muß: C. Schade, H. Mayr, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 9 (1988) 477.
- [30] H. Mayr, C. Schade, M. Rubow, R. Schneider, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1029.
- [31] Durch Kombination der Gleichungen 5 und 7 in : C. Schade, H. Mayr, *Tetrahedron* 44 (1988) 5761.
- [32] a) C. A. Grob, P. W. Schiess, *Angew. Chem.* 79 (1967) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 1; b) C. A. Grob, *ibid.* 81 (1969) 543 bzw. 8 (1969) 535; c) K. G. Becker, C. A. Grob in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups, Suppl. A, Part 2*, Wiley, London 1977, Kap. 8.
- [33] Diese Grenze verschiebt sich natürlich, wenn das kovalente Produkt einen stabilen Komplex mit der Lewis-Säure bildet.
- [34] K. Conrow, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 5461.
- [35] E. Bäuml, C. Schell, H. Mayr, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [36] a) H. Mayr, R. Pock, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2155; b) H. Mayr, R. Pock, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2473.
- [37] H. Mayr, R. Schneider, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 5 (1984) 43.
- [38] L. M. Dorfman, R. J. Sujdak, B. Bockrath, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 352.
- [39] Y. Wang, L. M. Dorfman, *Macromolecules* 13 (1980) 63.
- [40] R. Schneider, H. Mayr, P. H. Plesch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 1369 zit. Lit.
- [41] R. Schneider, U. Grabis, H. Mayr, *Angew. Chem.* 98 (1986) 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 89.
- [42] J. Smid in M. Szwarc (Hrsg.): *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York 1972, Kap. 3.
- [43] a) H. Hostalka, G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 45 (1965) 286; b) D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 612; c) M. Szwarc in M. Szwarc (Hrsg.): *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York 1974, Kap. 4.
- [44] Eine detaillierte Analyse der unterschiedlichen Situation bei Carbokationen und Carbanionen findet sich in: H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 13/14 (1988) 43.
- [45] C. Reichardt: *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 365.
- [46] H. Mayr, R. Schneider, U. Grabis, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4460.
- [47] Auch die Solvolysesgeschwindigkeiten Methoxy-substituierter Diphenylmethylderivate sind aus diesem Grund schlecht mit  $\Sigma\sigma^+$  korreliert: S. Nishida, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 2692, 2695, 2697.
- [48] a) D. Y. Curtin, *Rec. Chem. Progr.* 15 (1954) 111; b) L. P. Hammett: *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1970; c) J. I. Seeman, *Chem. Rev.* 83 (1983) 83.
- [49] J. P. Dau-Schmidt, H. Mayr, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [50] E. M. Arnett, C. Petro, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 522.
- [51] O. Exner: *Correlation Analysis of Chemical Data*, Plenum Press, New York 1988, Kap. 2.4, zit. Lit.
- [52] a) W. M. Schubert, J. R. Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 559; b) A. D. Allen, M. Rosenbaum, N. O. L. Seto, T. T. Tidwell, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 4234.
- [53] J. H. Rolston, K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1483.
- [54] G. Collin, U. Jahnke, G. Just, G. Lorenz, W. Pritzkow, M. Röllig, L. Winguth, P. Dietrich, C.-E. Doering, H. G. Hauthal, A. Wiedenhöft, *J. Prakt. Chem.* 311 (1969) 238.
- [55] A. Streitwieser, Jr.: *Solvolytic Displacement Reactions*, McGraw Hill, New York 1962, S. 43.
- [56] Literaturübersicht siehe Tabelle 3 in [23].
- [57] M. F. Ruasse, J. E. Dubois, A. Argile, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1173.
- [58] a) W. K. Chwang, V. J. Nowlan, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7233; b) P. Knittel, T. T. Tidwell, *ibid.* 99 (1977) 3408; c) W. K. Chwang, P. Knittel, K. M. Koshy, T. T. Tidwell, *ibid.* 99 (1977) 3395.
- [59] a) C. D. Ritchie, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 348; b) C. D. Ritchie, *Can. J. Chem.* 64 (1986) 2239.
- [60] a) A. Pross, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 776; b) C. D. Ritchie, *Pure Appl. Chem.* 51 (1979) 153.
- [61] a) N. C. Deno, J. Jaruzelski, A. Schriesheim, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 3044; b) N. C. Deno, A. Schriesheim, *ibid.* 77 (1955) 3051.
- [62] Übersichten über SET-Prozesse: a) A. Pross, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 212; b) L. Eberson, F. Radner, *ibid.* 20 (1987) 53; c) L. Eberson, *Adv. Phys. Org. Chem.* 18 (1982) 79; d) J. K. Kochi, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1227.
- [63] F. Freeman, *Chem. Rev.* 75 (1975) 439.
- [64] a) Ionisationspotentiale aus der Datensammlung in [63]; sofern dort nicht vorhanden aus: b) D. W. Turner, *Adv. Phys. Org. Chem.* 4 (1966) 31; c) Allyltrimethylsilan: A. Schweig, U. Weidner, G. Manuel, *J. Organomet. Chem.* 67 (1974) C4.
- [65] B. Irrgang, H. Mayr, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [66] a) J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6918; b) R. A. McClelland, N. Banait, S. Steenken, *ibid.* 108 (1986) 7023.
- [67] H. Mayr, G. Hagen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 91.
- [68] J. Bartl, G. Hagen, B. Irrgang, H. Mayr, 22. GDCh-Hauptversammlung, Bonn 1989, Poster OC46.