

Erstmalige direkte Beobachtung der beiden Einzelschritte einer S_N1-Reaktion**

Herbert Mayr* und Shinya Minegishi

Ingolds Unterscheidung von bimolekularen (S_N2) und unimolekularen nucleophilen Substitutionen (S_N1) steht am Beginn der mechanistischen Epoche der Organischen Chemie.^[1] Seitdem wurden zahllose Untersuchungen über Geschwindigkeiten und Produkte von S_N1-Reaktionen durchgeführt. Ein beträchtlicher Teil unserer Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität von Carbokationen (R⁺), den Zwischenstufen dieser Reaktionen, wurde aus Solvolyse-Studien abgeleitet^[2-5] [Gl. (1)].



Olahs Entdeckung der langen Lebensdauer vieler Carbokationen in supersauren Lösungen, einer Umgebung mit geringer Nucleophilie, ermöglichte deren direkte Beobachtung mit spektroskopischen Methoden.^[6,7]

In letzter Zeit wurden zahlreiche Geschwindigkeiten der Reaktionen von Carbokationen mit Nucleophilen,^[8,9] darunter auch Lösungsmittel (SolvOH) von S_N1 Reaktionen,^[10,11] bestimmt. Im Einklang mit früheren Schlussfolgerungen aus Solvolyse-Studien^[12,13] zeigten die Zerfalls geschwindigkeiten Blitzlicht-photolytisch erzeugter Carbokationen in 2,2,2-Trifluorethan (TFE), dass dieser Alkohol ein wenig nucleophiles Lösungsmittel ist.^[10] Damit übereinstimmend haben wir nun für die Abnahme der Konzentration von Bis(4-methoxyphenyl)carbenium-tetrafluoroborat (**1**-BF₄) in TFE/Acetonitril (91:9 (v/v)) bei 20°C eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung von 12.7 ± 0.4 s⁻¹ gemessen (Tabelle 1, Eintrag 1), was einer Halbwertszeit von 55 ms entspricht. Diese Geschwindigkeitskonstante wird durch den Zusatz von Tetra-*n*-butylammonium-chlorid (*n*Bu₄NCl) nur geringfügig verringert (Tabelle 1, Eintrag 2) und bleibt nahezu unverändert, wenn das TFE/CH₃CN-Verhältnis von 91:9 auf 20:80 herabgesetzt wird (Tabelle 1, Einträge 3–5). Die Einträge 6 und 7 in Tabelle 1 lassen erkennen, dass sich die Gegenwart von 0.5 M NaClO₄ oder LiClO₄ nicht auf die Geschwindigkeit der Reaktion von **1**⁺ mit TFE auswirkt.^[14]

Die Geschwindigkeitskonstante der Ethanolyse von Chlorbis(4-methoxyphenyl)methan (**1**-Cl), d.h. die Geschwindigkeit seiner S_N1-Reaktion in Ethanol, wurde früher bereits zu $k = 57 \text{ s}^{-1}$ bei 25°C bestimmt; sie ist damit 10⁶-mal größer als die Geschwindigkeitskonstante der Ethanolyse der Stamm-

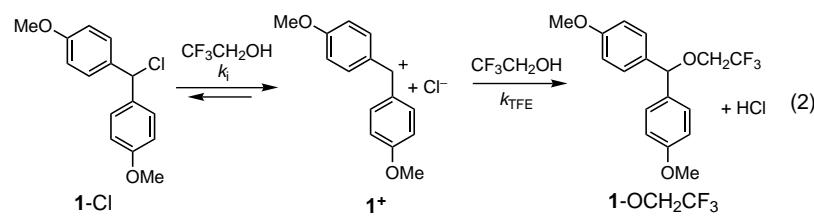
Tabelle 1. Kinetik der Reaktionen von **1**-BF₄ in TFE/CH₃CN-Mischungen bei 20°C.

Eintrag	TFE/CH ₃ CN ^[a]	Additiv	$k_{\text{TFE}} [\text{s}^{-1}]^{\text{[b]}}$
1	91:9		12.7 ^[c]
2	91:9	<i>n</i> Bu ₄ NCl (0.01 M)	10.3
3	80:20		13.5
4	60:40		13.1
5	20:80		10.0
6	20:80	NaClO ₄ (0.5 M)	10.0
7	20:80	LiClO ₄ (0.5 M)	10.4

[a] Volumenverhältnis der Lösungsmittel. [b] Die Reaktionen wurden bei $\lambda = 500 \text{ nm}$ verfolgt. [c] Vier voneinander unabhängige Experimente ergaben eine Standardabweichung für k_{TFE} von ± 0.4 .

verbindung Chlordiphenylmethan ($5.34 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).^[15] Da andererseits für die Solvolyse von Chlordiphenylmethan in einem Gemisch aus TFE und Wasser im Verhältnis 97:3 (w/w) eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 1.05 \text{ s}^{-1}$ angegeben wurde,^[16] haben wir für **1**-Cl in TFE/Wasser (97:3 (w/w)) eine S_N1-Reaktivität von $57 \text{ s}^{-1} \times (1.05/5.34 \times 10^{-5}) = 1.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ extrapoliert.

Diese Rechnung ließ erwarten, dass die Ionisierung von **1**-Cl in TFE 10⁵ mal schneller verläuft als die Reaktion von **1**⁺ mit diesem Lösungsmittel. Da sich Zwischenstufen, die schneller entstehen als sie verbraucht werden, im Reaktionsverlauf anreichern, sahen wir uns durch diesen Gedankengang veranlasst, nach dem bei der Trifluorethanolyse von **1**-Cl [Gl. (2)] intermedient auftretenden Bis(4-methoxyphenyl)carbenium-Ion (**1**⁺) zu suchen.



Unmittelbar nach dem Mischen einer farblosen Lösung von **1**-Cl in CH₃CN mit dem zehnfachen Volumen an TFE (durch Destillation über CaSO₄ getrocknet) in einem Stopped-Flow-Gerät konnte das bekannte UV/Vis-Spektrum des Kations **1**⁺ mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 500 \text{ nm}$ beobachtet werden (Abbildung 1). Das so erhaltene Spektrum ist identisch mit dem für **1**⁺ in reinem CH₃CN gemessenen Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$).^[17]

Unter Verwendung des molaren Absorptionskoeffizienten ($\lg \epsilon = 5.10$)^[17] lässt sich ableiten, dass sofort nach dem Mischen 80 % des ursprünglich eingesetzten **1**-Cl ($c_0 = 8.5 \times 10^{-6} \text{ M}$) als Kation **1**⁺ vorliegen. Diese Absorptionsbande verschwindet mit einer Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung von $k = 11.4 \text{ s}^{-1}$ (Abbildung 1), also mit einer ähnlichen Geschwindigkeit wie sie zuvor für die Reaktion von **1**-BF₄ mit TFE unter gleichen Bedingungen beobachtet wurde.

Die Geschwindigkeit des Zerfalls erster Ordnung änderte sich bei Verringerung des TFE/CH₃CN-Verhältnisses von 91:9 auf 50:50 nur wenig (Tabelle 2, Einträge 1 und 6–9). Die

[*] Prof. Dr. H. Mayr, S. Minegishi

Department Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13 (Haus F), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7717
E-mail: herbert.mayr@cup.uni-muenchen.de

[**] Wir danken Prof. D. N. Kevill und Dr. J. Crooks für hilfreiche Kommentare und Vorschläge sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

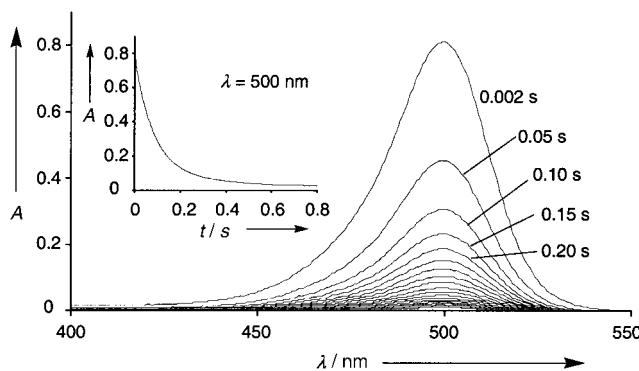


Abbildung 1. Abnahme der Absorption des aus **1-Cl** erzeugten Carbokationen **1⁺** in TFE/CH₃CN (91:9 (v/v)) bei 20°C.

Zugabe von Tetra-*n*-butylammonium-chlorid führte zu einer etwas langsameren Abnahme der Carbokationen-Absorption (Tabelle 2, Einträge 1–5). In Gegenwart von 10⁻² M *n*Bu₄NCl wurden eine hypsochrome Verschiebung um $\Delta\lambda = 1$ nm und eine Intensitätsverringerung der Absorptionsbande um 35 % beobachtet. Bei allen Experimenten wurde das Maximum der Carbokationen-Absorption (A_{\max}) sofort nach dem Vermischen beobachtet, was im Einklang mit der oben abgeschätzten hohen Geschwindigkeitskonstante für die Ionisierung steht.

Versuche, die Geschwindigkeit der Ionisierungsreaktion in einen messbaren Bereich abzusenken, indem TFE/CH₃CN-Mischungen mit einer geringeren Ionisierungsstärke als der von reinem TFE^[12] verwendet wurden, blieben erfolglos. Während das Maximum der Absorption, selbst in TFE/CH₃CN im Verhältnis 30:70 (Tabelle 2, Eintrag 11), immer noch sofort nach dem Mischen auftrat, waren die Absorptionskoeffizienten merklich kleiner als in Lösungen mit hohem TFE/CH₃CN-Verhältnis. Dies weist darauf hin, dass unter diesen Bedingungen das Ionisierungsgleichgewicht [erster Schritt in Gl. (2)] in Richtung des kovalent gebundenen Diarychlormethans (**1-Cl**) verschoben ist. Wegen der unvollständigen Ionisation folgt die Abreaktion von **1⁺** in

Fällen mit verminderter Anfangsabsorption keinem exponentiellen Verlauf, und die in den Einträgen 10, 11 und 13 der Tabelle 2 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sollten lediglich als Näherungen angesehen werden.

Sowohl die Bildung als auch die Abreaktion von **1⁺** waren jedoch in einem TFE/CH₃CN-Gemisch (20:80) zu beobachten, das 1.0 M LiClO₄ enthielt^[14] (Abbildung 2).

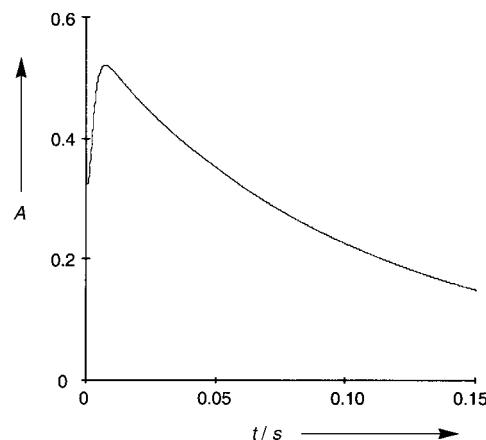


Abbildung 2. Entstehung und Abreaktion von **1⁺** beim Einbringen von **1-Cl** in eine TFE/CH₃CN-Lösung (20:80 (v/v)), die 1.0 M LiClO₄ enthält.

Zum Zeitpunkt des Maximums der Carbokationen-Konzentration, also 7 ms nach dem Mischen, lagen 40 % des eingesetzten **1-Cl** als Diarylmethyl-Kation **1⁺** vor. Das mit einer Geschwindigkeitskonstante (k_i) von 5 × 10² s⁻¹ gebildete **1⁺** wurde unter diesen Versuchsbedingungen mit einer Geschwindigkeitskonstante (k_{TFE}) von 10.4 s⁻¹ verbraucht (Tabelle 2, Eintrag 15). Entsprechend waren Entstehung und Verbrauch von **1⁺** auch bei anderen TFE/CH₃CN-Mischungsverhältnissen zu beobachten, wenn die Lösungen Alkalimetallperchlorate enthielten^[14] (Tabelle 2, Einträge 12 und 14).

Die direkte Beobachtung der Carbokation-Zwischenstufe, die in diesen Experimenten geschildert wurde, ist sicherlich kein Einzelfall. Zunehmende Stabilisierung des Carbokations und abnehmende Nucleophilie des Lösungsmittels verwandeln die üblicherweise angenommenen Energieprofile von S_N1 Reaktionen mit Carbokationen als kurzlebigen Zwischenstufen (Abbildung 3, obere Linie) in solche, die die Anreicherung beträchtlicher Konzentrationen des intermediären Carbokations implizieren (Abbildung 3, untere Linie).

Das Auftreten solcher Szenarien kann, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, zwangslässig aus verfügbaren Geschwindigkeitskonstanten für die Ionisierungs- und Kombinationsschritte vorhergesagt werden. Da Ionisierung und nucleophile Addition unabhängig voneinander sein müssen, wenn die Zwischenstufe beobachtbar ist,

Tabelle 2. Kinetik der Solvolysen von **1-Cl** in TFE/CH₃CN-Lösungen bei 20°C.

Eintrag	[1-Cl] ₀ [M]	TFE/CH ₃ CN ^[a]	Additiv	A_{\max} ^[b]	k_i [s ⁻¹]	k_{TFE} [s ⁻¹]
1	8.51×10^{-6}	91:9		0.81	rasch	11.4
2	8.51×10^{-6}	91:9	<i>n</i> Bu ₄ NCl (5 × 10 ⁻⁴ M)	0.83	rasch	11.1
3	8.51×10^{-6}	91:9	<i>n</i> Bu ₄ NCl (1 × 10 ⁻³ M)	0.81	rasch	11.0
4	8.51×10^{-6}	91:9	<i>n</i> Bu ₄ NCl (5 × 10 ⁻³ M)	0.68	rasch	10.6
5	8.51×10^{-6}	91:9	<i>n</i> Bu ₄ NCl (1 × 10 ⁻² M)	0.54 ^[c]	rasch	10.6
6	7.44×10^{-6}	80:20		0.67	rasch	14.1
7	7.44×10^{-6}	70:30		0.61	rasch	14.8
8	7.44×10^{-6}	60:40		0.55	rasch	13.2
9	7.44×10^{-6}	50:50		0.50	rasch	12.4
10	7.44×10^{-6}	40:60		0.37	rasch	(6.47) ^[d]
11	7.44×10^{-6}	30:70		0.20	— ^[e]	(3.80) ^[d]
12	1.10×10^{-5}	30:70	LiClO ₄ (1.0 M)	0.64	7×10^2	12.7
13	7.44×10^{-6}	20:80		0.10	— ^[e]	(2.66) ^[d]
14	7.44×10^{-6}	20:80	NaClO ₄ (1.0 M)	0.26	3×10^2	10.1
15	1.10×10^{-5}	20:80	LiClO ₄ (1.0 M)	0.52	5×10^2	10.4

[a] Volumenverhältnis der Lösungsmittel. [b] Maximale Absorption bei $\lambda = 500$ nm während des Reaktionsverlaufs. [c] Maximale Absorption bei $\lambda = 499$ nm während des Reaktionsverlaufs. [d] Die Geschwindigkeitskonstante (k_{TFE}) ist lediglich als Näherung anzusehen. Wegen unvollständiger Ionisierung wurde eine geringe Anfangsabsorption und ein nichtexponentieller Abfall der Carbokationen-Absorption beobachtet. [e] Die Geschwindigkeitskonstante für die Ionisierung (k_i) wurde wegen des zu geringen Absorptionsanstiegs während der Entstehung des Kations nicht bestimmt.

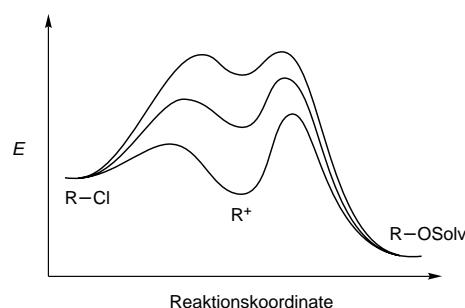


Abbildung 3. Schematische Energieprofile solvolytischer Austauschreaktionen in TFE. Obere Linie: Langsame Ionisation (konventionelle S_N1-Reaktion). Untere Linie: Geschwindigkeitsbestimmende Carbokation-Nucleophil-Kombination mit direkt beobachtbarer Zwischenstufe. – Ionenpaarung und Protonenübertragungsschritte sind nicht berücksichtigt.

könnte das Studium solcher Reaktionskaskaden eine neue Ära der Untersuchung solvolytischer Austauschreaktionen eröffnen. Weil nun Salz- und Solvens-Effekte für beide Reaktionsschritte getrennt studiert werden können, sollten sich viele Ungereimtheiten früherer Interpretationen von Mechanismen solvolytischer Austauschreaktionen beseitigen lassen.

Eingegangen am 5. Juli 2002 [Z19671]

- [1] a) C. K. Ingold, E. Rothstein, *J. Chem. Soc.* **1928**, 1217–1221; b) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Cornell University, New York, **1969**.
- [2] *Carbonium Ions*, Vol. 1–5 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Interscience, New York, **1968–1976**.
- [3] P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1985**.
- [4] a) X. Creary, *Advances in Carbocation Chemistry*, Vol. 1, JAI, Greenwich, CT, **1989**; b) J. M. Coxon, *Advances in Carbocation Chemistry*, Vol. 2, JAI, Greenwich, CT, **1995**.
- [5] a) Siehe die Kapitel „Carbocations“: R. A. Cox in *Organic Reaction Mechanisms* (Hrsg.: A. C. Knipe, W. E. Watts), Wiley, Chichester, **1985–2001**; b) A. Streitwieser, Jr., *Solvolytic Displacement Reactions*, McGraw-Hill, New York, **1962**.
- [6] G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, S. J. Kuhn, M. E. Moffatt, I. J. Bastien, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1328–1334.
- [7] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1519–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1393–1405.
- [8] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 938–957.
- [9] H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9500–9512.
- [10] R. A. McClelland, *Tetrahedron* **1996**, 52, 6823–6858.
- [11] J. P. Richard, T. L. Amyes, M. M. Toteva, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 981–988.
- [12] T. W. Bentley, G. Llewellyn, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1990**, 17, 121–158.
- [13] D. N. Kevill in *Advances in Quantitative Structure-Property Relationships*, Vol. 1 (Hrsg.: M. Charton), JAI, Greenwich, CT, **1996**, S. 81–115.
- [14] Zu Salzeffekten bei Solvolysereaktionen: D. J. Raber, J. M. Harris, P. von R. Schleyer in *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 2 (Hrsg.: M. Szwarc), Wiley, New York, **1974**, S. 247–374.
- [15] C. Schade, H. Mayr, *Tetrahedron* **1988**, 44, 5761–5770.
- [16] C. A. Bunton, M. M. Mhala, J. R. Moffatt, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3639–3641.
- [17] J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6918–6928.

Umwandlung von *arachno*-Nonaboran in Azanonaboran: unerwartete Abspaltung eines fest eingebundenen Boratoms**

Mohamed E. El-Zaria,* Udo Dörfler,
Matthias Hofmann und Detlef Gabel

Das polyedrische Azanonaboran (RH₂N)B₈H₁₁NHR (R = iPr, **1**) ist durch Umsetzung des Dimethylsulfido-*arachno*-nonaborans 4-(Me₂S)B₉H₁₃ mit drei Äquivalenten eines primären Amins einfach zugänglich.^[1] Wie gezeigt wurde, verläuft die Reaktion stufenweise: Durch Ligandenaustausch bildet sich zunächst Amino-substituiertes 4-(RH₂N)B₉H₁₃, das mit weiterem Amin NH₂R¹ zur gemischten Spezies R¹H₂NB₈H₁₁NHR reagiert.^[1b] Diese Verbindungen erwiesen sich als Vorstufen für Azacarborane^[2] und Azametallaborane^[3] und kommen darüber hinaus für Anwendungen in der Bor-Neutroneneinfangtherapie infrage.^[4] Die Reaktion von (Me₂S)B₉H₁₃ zu (RH₂N)B₈H₁₁NHR umfasst die Abspaltung eines Boratoms und die Umlagerung des Clusters. Wir berichten hier über die Umwandlung von B-substituierten Nonaboranen in Azanonaborane. Anhand der Experimente können wir angeben, welches Boratom abgespalten wird, sowie einen Mechanismus für die Umlagerung des Clusters vorschlagen.

B-substituierte B₁₀H₁₄-Derivate^[5] lassen sich in einem zweistufigen Prozess über 6,9-(Me₂S)₂B₁₀H₁₂-Zwischenstufen leicht in die entsprechenden *arachno*-Nonaborane überführen.^[6] Wir synthetisierten Ethyl-, Brom- und Deuteroderivate des Decaborans(**14**), die unter den Reaktionsbedingungen stabil sind (die Brom- und Ethylsubstituenten werden durch Et₃N nicht substituiert,^[6a] und beim Rückflusserhitzen von tetradeuteriertem (Me₂S)B₉H₁₃ mit Et₂NH in Benzol findet kein Deuteriumaustausch statt^[6c]). Folgende (Me₂S)B₉H₁₃-Cluster mit substituierten Boratomen wurden von uns hergestellt (Schema 1, Tabelle 1): Et an B² (**2**) oder B⁷ (**3**), Br an B² (**4**), B⁶ (**5**) oder B¹ (**6**), D an B¹, B², B³ und B⁷ (**7**). Die Positionen der Substituenten wurde durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch eindeutig bestimmt.

Die Substituenten am B₉-Cluster wurden nach Umsetzen mit Isopropylamin in den folgenden Positionen des B₈N-Clusters wiedergefunden (Schema 1, Tabelle 1): Et an B² (**2**) ⇒ B² (**8**), Et an B⁷ (**3**) ⇒ B⁶ (**9**); Br an B² (**4**) ⇒ B² (**10**), Br an B⁶ (**5**) ⇒ B⁷ (**11**), Br an B¹ (**6**) ⇒ bromfreier B₈N-Cluster **1**. Das 1,2,3,7-tetradeuterierte Nonaboran **7** reagierte entweder zum 2,4,6- oder zum 2,5,7-trideuterierten B₈N-Cluster **12**. Die Ergebnisse der NMR-Studien belegen zwar den Verlust eines

[*] M. E. El-Zaria, Dr. U. Dörfler, Prof. Dr. D. Gabel

Fachbereich Chemie
Universität Bremen
Postfach 330440, 28334 Bremen (Deutschland)
Fax: (+49) 421-218-2871
E-mail: marzok@uni-bremen.de

Dr. M. Hofmann
Anorganisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
69120 Heidelberg (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.