

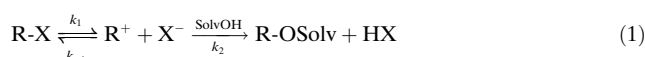
## Reaktionskinetik

**S<sub>N</sub>1-Reaktionen mit inversen Geschwindigkeitsprofilen\*\***

Bernard Denegri, Shinya Minegishi, Olga Kronja und Herbert Mayr\*

Professor Ingo-Peter Lorenz  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Solvolysen-Reaktionen nach dem S<sub>N</sub>1-Mechanismus (oder D<sub>N</sub> + A<sub>N</sub>)<sup>[1]</sup> wird üblicherweise ein langsamer Ionisations-schritt angenommen, dem ein rasches Abfangen der intermediären Carbokationen folgt [Gl. (1)].<sup>[2]</sup>



Zur Charakterisierung der Reversibilität des Ionisations-schritts wurden Salzeffekte herangezogen.<sup>[2]</sup> Schon Ingold hatte darauf hingewiesen, dass sich bei hoch stabilisierten Carbokationen die relativen Geschwindigkeiten der beiden Schritte umkehren können (S<sub>N</sub>2C<sup>+</sup>),<sup>[3]</sup> und wir beschrieben kürzlich erstmals eine Solvolysen-Reaktion, bei der die Geschwindigkeitskonstanten beider Schritte direkt gemessen werden können.<sup>[4]</sup> Wir berichten hier, dass eine rasche Ionisation und langsame Reaktion des Carbokations mit dem Solvens typisch für eine Vielzahl von S<sub>N</sub>1-Solvolysen ist. Da es gelang, die beiden Einzelschritte in Gleichung (1) separat zu untersuchen, können wir nun die Grenzen zwischen konventionellen S<sub>N</sub>1-Mechanismen und solchen mit invertierten Geschwindigkeitsprofilen definieren.

Wie bereits früher gezeigt wurde, beschreibt Gleichung (2) die Geschwindigkeitskonstanten der Kombinationsreaktionen von Carbokationen R<sup>+</sup> mit π-, σ- und n-Nucleophilen (*s* und *N* sind Nucleophil-spezifische Parameter, *E* ist ein Elektrophil-spezifischer Parameter).<sup>[5-9]</sup>

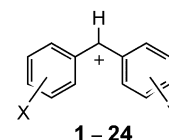
$$\lg k(20^\circ\text{C}) = s(N + E) \quad (2)$$

Angesichts des breiten Gültigkeitsbereichs von Gleichung (2) zur Beschreibung von Elektrophil-Nucleophil-

Kombinationen haben wir untersucht, ob ein analoger Ansatz zur Beschreibung von Heterolysen eingesetzt werden könnte. Wir schlagen nun Gleichung (3) vor, die nicht nur mathematisch analog zu Gleichung (2) ist (*s<sub>f</sub>* und *N<sub>f</sub>* sind Nucleofug-spezifische Parameter, *E<sub>f</sub>* ist ein Elektrofug-spezifischer Parameter).<sup>[10]</sup>

$$\lg k(25^\circ\text{C}) = s_f(N_f + E_f) \quad (3)$$

In gleicher Weise wie die Nucleophil-spezifischen Parameter *N* und *s* [Gl. (2)] für Anionen und Amine in Bezug auf ein bestimmtes Solvens definiert wurden,<sup>[8]</sup> beziehen sich die Nucleofug-spezifischen Parameter *N<sub>f</sub>* und *s<sub>f</sub>* [Gl. (3)] auf Kombinationen aus Abgangsgruppe und Solvens. Elektrofuge, *E<sub>f</sub>*, wird ebenso wie Elektrophilie, *E*, durch nur einen Parameter charakterisiert. Darüber hinaus werden die gleichen Benzhydrylium-Ionen (Schema 1), die zuvor als Referenz-Elektrophile eingesetzt wurden,<sup>[6]</sup> nun als Referenz-Elektrofuge verwendet, wodurch es möglich wird, Elektrophilie- und Elektrofuge-Skalen einfach zueinander in Beziehung zu setzen.<sup>[11-13]</sup>



**Schema 1.** Als Referenz-Elektrofuge und -Elektrophile eingesetzte Benzhydrylium-Ionen.

Eine Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung für die Solvolysen von Benzhydrylbromiden, -chloriden, -trifluoracetaten und -3,5-dinitrobenzoaten in 80-proz. wässrigem Ethanol, 100-proz. Ethanol, 80-proz. wässrigem Aceton und 90-proz. wässrigem Aceton, die entweder in dieser Arbeit bestimmt oder der Literatur entnommen wurden, findet sich in der Tabelle S1 der Hintergrundinformationen. Mit diesen Geschwindigkeitskonstanten wurden ausgehend von Gleichung (3) die Reaktivitätsparameter *E<sub>f</sub>*, *N<sub>f</sub>* und *s<sub>f</sub>* nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt,<sup>[14]</sup> wobei die Parameter *E<sub>f</sub>*[(4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>+</sup>] = 0 und *s<sub>f</sub>*(Cl<sup>-</sup>/100% EtOH) = 1 festgelegt wurden. Abbildung 1 zeigt 10 der 16 linearen Korrelationen (vier Abgangsgruppen in vier Solventien) und verdeutlicht, dass die Geschwindigkeitskonstanten von Heterolysen-Reaktionen nach Gleichung (3) miteinander korreliert werden können.

Die aus der Korrelationsanalyse erhaltenen Nucleofugie-Parameter (Tabelle 1) reichen über acht Zehnerpotenzen, von *N<sub>f</sub>* = -3.4 für 3,5-Dinitrobenzoate in 90-proz. wässrigem Aceton bis *N<sub>f</sub>* = 4.7 für Bromide in 80-proz. wässrigem Ethanol. Alle Steigungsparameter *s<sub>f</sub>* von Chloriden, Bromiden und 3,5-Dinitrobenzoaten liegen nahe bei 1. Die Steigungsparameter für Trifluoracetate sind in allen Solventien etwas niedriger, was auf einen geringeren carbokationischen Charakter der aktivierten Komplexe bei den Trifluoracetat-Solvolysen hinweist.

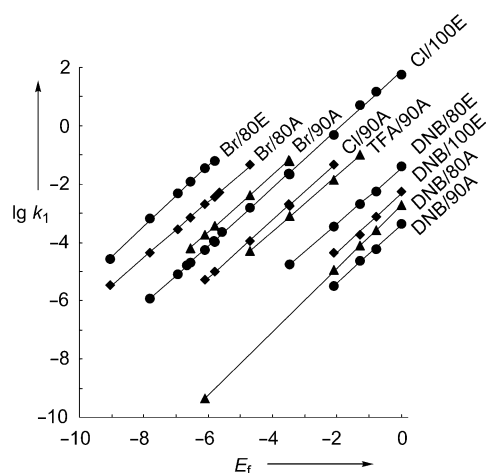
Ein Vergleich der Elektrofuge-Parameter *E<sub>f</sub>* mit den Elektrophilie-Parametern *E* (Tabelle 2) zeigt, dass in den meisten Fällen die Beziehung *E<sub>f</sub>* ≈ -*E* gilt. Ausnahmen sind die 4-Phenoxy- und 4,4'-Dichlor-substituierten Benzhydrylium-Ionen **6** und **15**, die schwächere Elektrofuge sind als aufgrund ihrer Elektrophilie zu erwarten wäre (siehe auch

[\*] S. Minegishi, Prof. Dr. H. Mayr  
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München  
Butenandtstraße 5-13 (Haus F), 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-77717  
E-mail: herbert.mayr@cup.uni-muenchen.de

B. Denegri, Prof. Dr. O. Kronja  
Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb  
A. Kovačića 1, 10000 Zagreb (Kroatien)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ma-673/20-1), dem Ministerium für Wissenschaft und Technologie der Republik Kroatien (Grant No. 0006451) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung sowie Prof. D. N. Kevill für wertvolle Hinweise.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Abbildung 1.** Auftragung von  $\lg k_1$  (25 °C) gegen den Elektrofugie-Parameter  $E_f$  für die Solvolys-Reaktionen von substituierten Benzhydryl-Verbindungen (TFA = Trifluoracetat, DNB = 3,5-Dinitrobenzoat). Zur besseren Übersicht sind lediglich 10 der 16 erhaltenen linearen Korrelationen gezeigt. Solvensgemische sind in Vol.-% angegeben. Solventien: A = Aceton, E = Ethanol, W = Wasser, 80E bedeutet 80% Ethanol/20% Wasser usw.

**Tabelle 1:** Nucleofugie-Parameter ( $N_f/s_f$ )<sup>[a]</sup> für vier Abgangsgruppen in vier Solventien.<sup>[b]</sup>

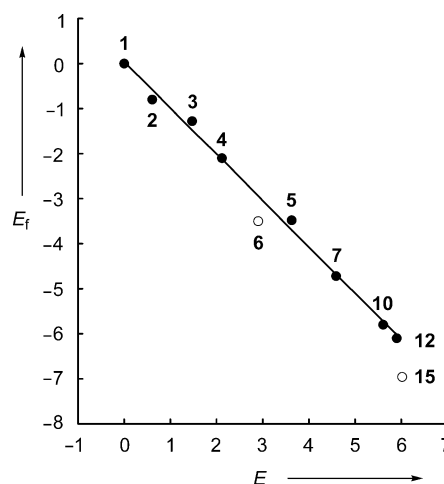
Solvens	Bromid	Chlorid	TFA	DNB
80E20W	4.69/1.04	3.36/0.99	1.45/0.81	−1.53/0.95
100E	3.09/0.96	1.87/1.00	0.32/0.87	−2.28/1.02
80A20W	3.26/0.95	1.95/1.01	0.54/0.85	−2.49/1.09
90A10W	2.27/0.98	0.73/0.99	0.22/0.96	−3.36/1.01

[a] Entsprechend der Definition in Gleichung (3). [b] Kürzel sind bei Abbildung 1 erläutert.

**Tabelle 2:** Elektrofugie- und Elektrophilie-Parameter ( $E_f$  bzw.  $E$ ) der Benzhydrylium-Ionen 1–17.

	Benzhydrylium-Ion X =	Y =	$E_f$ <sup>[a]</sup>	$E$ <sup>[b]</sup>
1	4-OCH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	0.00 <sup>[c]</sup>	0.00 <sup>[c]</sup>
2	4-OCH <sub>3</sub>	4-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	−0.79	0.61
3	4-OCH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	−1.27	1.48
4	4-OCH <sub>3</sub>	H	−2.10	2.11
5	4-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	−3.48	3.63
6	4-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	−3.49	2.90
7	4-CH <sub>3</sub>	H	−4.71	4.59
8	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	−5.56	—
9	4-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-NO <sub>2</sub>	−5.66	—
10	4-F	H	−5.81	5.60
11	3-CH <sub>3</sub>	H	−5.83	—
12	H	H	−6.09	5.90
13	4-Cl	H	−6.55	—
14	4-Br	H	−6.67	—
15	4-Cl	4-Cl	−6.95	6.02
16	3-Cl	H	−7.80	—
17	4-NO <sub>2</sub>	H	−9.05	—

[a] Entsprechend der Definition in Gleichung (3). [b] Entsprechend der Definition in Gleichung (2), aus Lit. [6]. [c] Als Fixpunkt definiert.



**Abbildung 2.** Lineare Korrelation der Elektrofugie-Parameter  $E_f$  mit den Elektrophilie-Parametern  $E$  ( $E_f = -1.03 E + 0.05$ ,  $n = 8$ ,  $r^2 = 0.9962$ ; die Elektrofuge 6 und 15 blieben in der Korrelation unberücksichtigt).

Abbildung 2). Die Ursachen für dieses abweichende Verhalten sind bisher nicht bekannt. Während eine inverse Beziehung zwischen  $E$  und  $E_f$  erwartet wurde, ist die Steigung von  $-1$  ein zufälliges Ergebnis, das durch die Festlegung der Steigungsparameter für Nucleophile ( $s = 1.0$  für 2-Methyl-1-penten)<sup>[5,6a]</sup> und Nucleofuge ( $s_f = 1.0$  für Cl in 100% EtOH, siehe oben) zustande kommt.

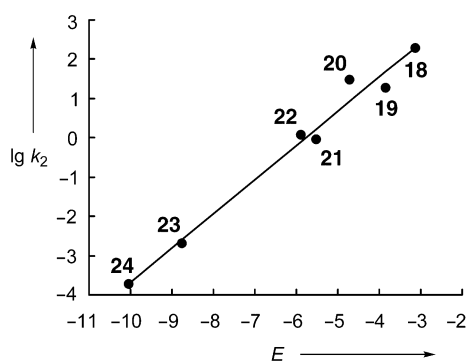
Um die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  in Gleichung (1) zu erhalten, wurde das Verschwinden der UV/Vis-Absorptionen der stabilen Tetrafluorborate der Benzhydrylium-

**Tabelle 3:** Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung  $k_2$  der Reaktionen von Benzhydrylium-Ionen 18–24 mit wässrigem Aceton (20 °C).

Benzhydrylium-Ion X = Y =	$E$ <sup>[a]</sup>	$k_2$ [s <sup>−1</sup> ] 80A20W	$k_2$ [s <sup>−1</sup> ] 90A10W
18 4-NPh(CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )	−3.14	$1.90 \times 10^2$	$1.37 \times 10^2$
19 4-NMe(CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )	−3.85	$1.90 \times 10^1$	$1.78 \times 10^1$
20 4-NPh <sub>2</sub>	−4.72	$3.07 \times 10^1$	$2.47 \times 10^1$
21 4-(N-Morpholino)	−5.53	$9.34 \times 10^{-1}$	$7.75 \times 10^{-1}$
22 4-NPhMe	−5.89	1.20	$9.40 \times 10^{-1}$
23	−8.76	$2.08 \times 10^{-3}$	$1.84 \times 10^{-3}$
24	−10.04	$1.89 \times 10^{-4}$	$2.21 \times 10^{-4}$

[a] Entsprechend der Definition in Gleichung (2), aus Lit. [6].

Ionen 18–24 in wässrigem Aceton gemessen (Tabelle 3), wobei bereits beschriebene Methoden verwendet wurden.<sup>[8b]</sup> Im Einklang mit den Arbeiten von Ritchie<sup>[15]</sup> und früheren Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe<sup>[8b]</sup> belegt die lineare Korrelation in Abbildung 3, dass sich die Reaktionen von Carbokationen mit Solventien ebenfalls durch Gleichung (2) beschreiben lassen. Es ist daher möglich,  $N$ - und  $s$ -Parameter für Solventien zu berechnen, wie sie beispielsweise in Tabelle 4 aufgeführt sind. Obwohl diese Parameter aus



**Abbildung 3.** Lineare Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung [ $\lg k_2(20^\circ\text{C})$ ] der Reaktionen von Benzhydrylium-Ionen mit 80-proz. wässrigem Aceton mit den Elektrophilie-Parametern  $E$  der entsprechenden Benzhydrylium-Ionen ( $\lg k_2 = 0.87 E + 5.03$ ,  $n = 7$ ,  $r^2 = 0.9806$ ).

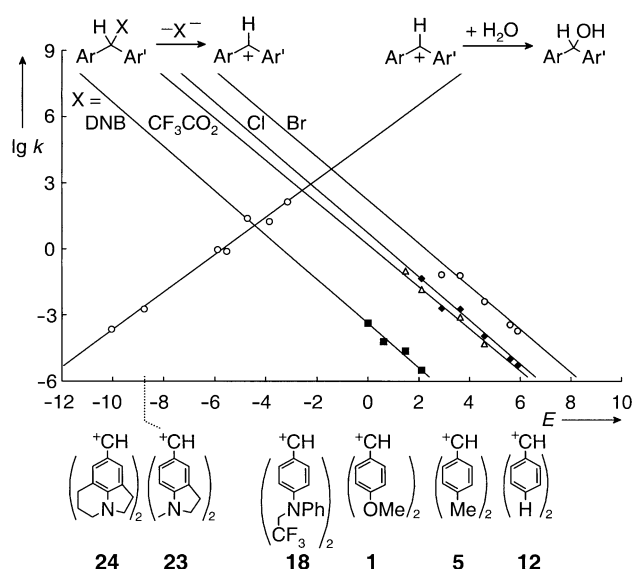
**Tabelle 4:** Nucleophilie-Parameter  $N$  und  $s$  für vier Solventien, die häufig bei kinetischen Untersuchungen von Solvolysen eingesetzt werden.

Solvens	$N^{[a]}$	$s^{[a]}$
90A10W	5.70	0.85
80A20W	5.77	0.87
80E20W	6.68 <sup>[b]</sup>	0.85 <sup>[b]</sup>
100E	7.44 <sup>[b]</sup>	0.90 <sup>[b]</sup>

[a] Entsprechend der Definition in Gleichung (2). [b] Lit. [16].

Reaktionen mit Benzhydrylium-Ionen abgeleitet wurden, können sie auch dazu verwendet werden, die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen dieser Solventien mit anderen Carbokation-Typen zu berechnen.<sup>[16]</sup>

Wegen der inversen Beziehung  $E_f \approx -E$  (Tabelle 2, Abbildung 2) kann die Elektrophilie-Skala  $E$  als gemeinsame Abszisse für die Auftragung von Geschwindigkeitskonstanten von Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen und von Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Rückreaktionen (Heterolysen) verwendet werden. In Abbildung 4 spiegeln die vier nahezu parallelen Geraden von unten rechts nach oben links die Abgangsgruppen-Eigenschaften  $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{CF}_3\text{CO}_2^- > \text{Dinitrobenzoat}^-$  in 90-proz. wässrigem Aceton wider. Die Ionisationsgeschwindigkeiten nehmen von rechts nach links mit zunehmender Stabilisierung der Carbokationen zu. Dagegen steigen die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Carbokationen mit Wasser von links nach rechts an, während sich die Stabilisierung der Carbokationen verringert. Wenn man Ionenpaar-Rekombinationen ebenso wie den Umstand vernachlässigt, dass sich die Geschwindigkeitskonstanten für Kombinationen und Ionisationen auf unterschiedliche Temperaturen beziehen ( $20^\circ\text{C}$  und  $25^\circ\text{C}$ ), lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung in Abbildung 4 direkt miteinander vergleichen. Da die Geschwindigkeitskonstanten der Ionisation und des Abfangens durch das Solvens am Schnittpunkt der Geraden gleich sind, befinden sich konventionelle  $S_N1$ -Reaktionen (langsame Ionisation, rasches Abfangen durch das Solvens) rechts von den Schnittpunkten,  $S_N1$ -Reaktionen mit inversen Geschwindigkeitsprofilen (rasche Ionisation, langsames Abfangen durch das Solvens) hingegen



**Abbildung 4.** Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der Ionisation ( $25^\circ\text{C}$ ) und der Kombination mit dem Solvens ( $20^\circ\text{C}$ ) für Benzhydrylium-Derivate in 90-proz. wässrigem Aceton. Abszisse: Elektrophilie-Parameter  $E$  der Benzhydrylium-Ionen.

links davon. Mit den Näherungen  $k_{20^\circ\text{C}} \approx k_{25^\circ\text{C}}$ ,  $E_f \approx -E$  und  $s_f \approx 1$  können die Gleichungen (2) und (3) so miteinander kombiniert werden, dass eine ungefähre Abschätzung der Schnittpunkte bei  $E = (N_f - N)/2$  erhalten wird.

Aus dieser Gleichung ebenso wie aus Abbildung 4 lässt sich zwanglos ableiten, dass eine Anreicherung carbokationischer Zwischenstufen bei zahlreichen Solvolysereaktionen zu erwarten ist (selbst mit mäßig stabilisierten Carbokationen), wenn Solventien mit geringer Nucleophilie  $N$  und Systeme mit hoher Nucleofugie  $N_f$  eingesetzt werden. Beispielsweise zeigt Abbildung 4, dass sich bei der Solvolyse von Bromalkanen in 90-proz. wässrigem Aceton intermediäre Carbokationen anreichern werden, wenn  $E < -2$  ist. In Solventien mit geringerer Nucleophilie<sup>[16,17]</sup> wird sich diese Grenze noch weiter hin zu weniger gut stabilisierten Carbokationen verschieben. In Einklang damit wurde das 4,4'-Dimethoxy-substituierte Benzhydrylium-Ion **1** während der Trifluoethanolyse des Benzhydrylchlorids **1-Cl** UV/Vis-spektroskopisch beobachtet.<sup>[4]</sup> Zur allgemeinen Vorhersage des Grenzverlaufs zwischen den beiden mechanistischen Alternativen werden zusätzliche Nucleofugie-Parameter ebenso wie weitere Nucleophilie-Parameter für Solventien benötigt.

Eingegangen am 5. Dezember 2003 [Z53468]

**Stichwörter:** Carbokationen · Lineare-Freie-Energie-Beziehungen · Nucleophile Substitution · Reaktionskinetik · Solvenseffekte

[1] R. D. Guthrie, W. P. Jencks, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 343–349; R. D. Guthrie, W. P. Jencks, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 270.

[2] a) A. Streitwieser, Jr., *Solvolytic Displacement Reactions*, McGraw-Hill, New York, **1962**; b) *Carbonium Ions*, Vol. 1–5

- (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Interscience, New York, **1968–1976**; c) P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1985**; d) X. Creary, *Advances in Carbocation Chemistry, Vol. 1*, JAI, Greenwich, **1989**; e) J. M. Coxon, *Advances in Carbocation Chemistry, Vol. 2*, JAI, Greenwich, **1995**; f) 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.
- [3] E. Gelles, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2918–2929.
- [4] H. Mayr, S. Minegishi, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4674–4676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4493–4495.
- [5] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938–957.
- [6] a) 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; b) H. Mayr, B. Kempf, A. R. Ofial, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 66–77.
- [7] a) B. Kempf, N. Hampel, A. R. Ofial, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2209–2218; b) T. Bug, M. Hartnagel, C. Schlierf, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4068–4076.
- [8] a) R. Lucius, R. Loos, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 97–102; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 91–95; b) S. Minegishi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 286–295; c) T. Bug, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12980–12986; d) R. Loos, S. Kobayashi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14126–14132.
- [9] H. Mayr, G. Lang, A. R. Ofial, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4076–4083.
- [10] Die Verwendung unterschiedlicher Bezugstemperaturen für die Gleichungen (2) und (3) erschien sinnvoll, da sich die meisten bekannten Geschwindigkeitskonstanten für Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen auf 20°C beziehen, während Solvolyse-Geschwindigkeiten in der Literatur üblicherweise bei 25°C angegeben werden.
- [11] Da sowohl  $s_f$  als auch  $N_f$  Nucleofug-spezifische Parameter sind, könnte man sich fragen, weshalb Gleichung (3) statt des mathematisch äquivalenten Ausdrucks  $\lg k = N_f' + s_f E_f$  mit  $N_f' = s_f N_f$  verwendet wird, der den meisten üblichen Lineare-Freie-Energie-Beziehungen (siehe Lit. [12]) entspricht. Wie wir bereits mehrfach für Gleichung (2) diskutiert haben, ist es dieser besondere Ausdruck, der die Nucleophilie  $N$  als negativen Schnittpunkt mit der Abszisse ( $E$ -Achse) definiert, der Nucleophilie-Parameter  $N$  liefert, die für die Praxis von unmittelbarem Nutzen sind (siehe auch Lit. [5, 13]). Während die Schnittpunkte der Korrelationsgeraden mit der Abszisse ( $\lg k = 0$ ) stets innerhalb oder zumindest in der Nähe des experimentell zugänglichen Bereichs liegen, befinden sich die Schnittpunkte mit der Ordinate ( $E$  oder  $E_f = 0$ ) häufig weit außerhalb des experimentellen Bereichs. Bei Verwendung der Ordinaten-Abschnitte  $N'$  oder  $N_f'$  können selbst qualitative Vergleiche von Verbindungen mit stark unterschiedlichen Reaktivitäten nur in Verbindung mit den zugehörigen Steigungsparametern durchgeführt werden. Im Unterschied dazu lassen sich sowohl die Nucleophilie- ( $N$ ) als auch die Nucleofugie-Parameter ( $N_f$ ) als Schnittpunkte mit der Abszisse immer qualitativ diskutieren, ohne dass die Steigungsparameter  $s$  oder  $s_f$  mit einbezogen werden müssen.
- [12] A. Williams, *Free Energy Relationships in Organic and Bioorganic Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**, zit. Lit.
- [13] a) H. Mayr, M. Patz, M. F. Gotta, A. R. Ofial, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1993–2000; b) H. Mayr, O. Kuhn, M. F. Gotta, M. Patz, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 642–654.
- [14] Die Parameter  $E_f$ ,  $N_f$  und  $s_f$  wurden durch Minimierung von  $\Sigma \Delta^2$  berechnet (Software „What'sBest! 4.0 Commercial“ von Lindo Systems), wobei gilt:  $\Delta^2 = (\lg k_i - \lg k_i^{\text{ber}})^2 = (\lg k_i - s_f(N_f + E_f))^2$ .
- [15] a) C. D. Ritchie, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 348–354; b) C. D. Ritchie, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 2239–2250.
- [16] S. Minegishi, S. Kobayashi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [17] a) D. N. Kevill in *Advances in Quantitative Structure–Property Relationships, Vol. 1* (Hrsg.: M. Charton), JAI, Greenwich, **1996**, S. 81–115; b) R. A. McClelland, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 6823–6858.