

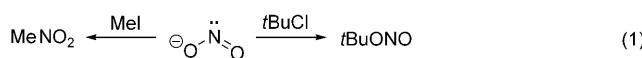
## Ambidente Anionen

## Die ambidente Reaktivität von Nitrit-Ionen neu aufgerollt\*\*

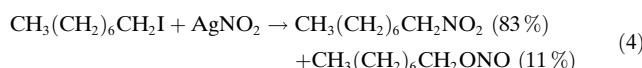
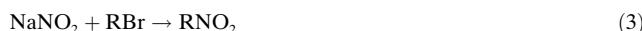
Alexander A. Tishkov, Uli Schmidhammer, Stefan Roth,  
Eberhard Riedle und Herbert Mayr\*

Professor Horst Kessler zum 65. Geburtstag gewidmet

Umfangreiche Untersuchungen der Reaktionen von Nitrit-Ionen mit Alkylierungsmitteln<sup>[1]</sup> veranlassten Kornblum zu der Schlussfolgerung: „*The greater the carbonium contribution to the transition state the greater is the yield of nitrite ester and the smaller is the yield of nitroparaffin.*“<sup>[1a]</sup> Pearsons Auslegung dieser Regel, „*tC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl reacts with the hard oxygen atom of NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, while the softer CH<sub>3</sub>I reacts with the softer nitrogen atom*“<sup>[2a]</sup> die in Form von Gleichung (1) in theoretische Abhandlungen ambidenter Reaktivität einging,<sup>[2b-d]</sup> ist jedoch nicht im Einklang mit experimentellen Befunden, denn CH<sub>3</sub>I und andere primäre Halogenalkane liefern Mischungen von Alkylnitriten und Nitroalkanen, unabhängig davon, ob NaNO<sub>2</sub> oder AgNO<sub>2</sub> verwendet wird.<sup>[1,2e]</sup>



Der Aussage Flemings „*obwohl Silbernitrit mit Alkylhalogeniden zu Nitriten reagiert, liefert Natriumnitrit mehr Nitroalkan als Alkylnitrit*“ [Gl. (2) und (3)]<sup>[3a]</sup> wird von Streitwieser, Heathcock und Kosower widersprochen, die die Reaktionen von Iodalkanen mit NaNO<sub>2</sub> und AgNO<sub>2</sub> vergleichen und feststellen: „*Yields of nitroalkane are higher when silver nitrite is used, but this added economy is tempered by the cost of silver salt*“ [Gl. (4)].<sup>[3b]</sup>



[\*] Dr. A. A. Tishkov, Prof. Dr. H. Mayr  
Department Chemie und Biochemie  
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  
Dipl.-Phys. U. Schmidhammer, Dipl.-Phys. S. Roth, Prof. Dr. E. Riedle  
Lehrstuhl für BioMolekulare Optik  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Oettingenstraße 67, 80538 München (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der Alexander von Humboldt-Stiftung (Stipendium für A.A.T.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

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

Diese Widersprüche veranlassten uns, die ambidente Reaktivität von Nitrit-Ionen unter Einbeziehung absoluter Geschwindigkeitskonstanten erneut zu untersuchen.

Kürzlich berichteten wir, dass die Kenntnis von absoluten Geschwindigkeitskonstanten und der Diffusionsgrenze ein Schlüssel ist, um das ambidente Verhalten von Thiocyanat<sup>[4a]</sup> und Cyanid-Ionen<sup>[4b]</sup> bei Alkylierungsreaktionen zu verstehen. Diese beiden ambidenten Anionen werden sowohl von harten wie auch von weichen Alkylierungsmitteln bevorzugt am weichen S- bzw. C-Terminus angegriffen. Erst bei Erreichen der Diffusionsgrenze kann der Angriff von Carbokationen am harten Stickstoffatom mit dem Angriff am Schwefelatom (SCN<sup>-</sup>) bzw. am Kohlenstoffatom (CN<sup>-</sup>) konkurrieren. Wir berichten hier über die Kinetik und die Selektivitäten der Alkylierungen von Nitrit-Ionen.

Die Reaktionen der blauen Benzhydrylium-Salze (**1a-d**)-BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (siehe Tabelle 1) mit nBu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> in wasserfreiem Acetonitril gemäß Gleichung (5) lieferten farblose Addukte; dementsprechend konnte der Reaktionsverlauf photometrisch mithilfe der Stopped-Flow-Methode verfolgt werden.<sup>[5]</sup> Die kinetischen Messungen wurden mit  $[\mathbf{1a-d}]_0 = (1-10) \times 10^{-6} \text{ M}$  und  $[\text{NO}_2^-]_0 = (1-100) \times 10^{-5} \text{ M}$  unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung durchgeführt, sodass aus der exponentiellen Abnahme der Absorptionen der Benzhydrylium-Ionen die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{1\psi} \text{ (s}^{-1}\text{)}$  erhalten wurden. Die in Tabelle 1 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung  $k_2 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$  entsprechen den Steigungen der Auftragungen von  $k_{1\psi}$  gegen  $[\text{NO}_2^-]_0$ .<sup>[6]</sup> Aus der Linearität dieser Auftragungen lässt sich entnehmen, dass Ionen-Paarung unter diesen Bedingungen keine Rolle spielt.

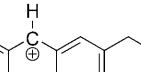
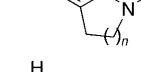
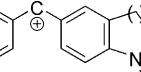


Die Reaktionen mit den stärker elektrophilen Benzhydrylium-Ionen **1e-k** (siehe Tabelle 1) verliefen so schnell, dass sie mit der Stopped-Flow-Technik nicht verfolgt werden konnten. Diese Carbokationen wurden daher in Gegenwart von NO<sub>2</sub><sup>-</sup> photolytisch erzeugt. Zu diesem Zweck wurden Lösungen der nach Gleichung (5) hergestellten Diarylnitromethane (**1e-h**)-NO<sub>2</sub> oder **1j**-Cl und nBu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> in Acetonitril mit einem Laser-Puls bestrahlt (<1 ps, ca. 1.5 μJ, maximale Strahlungsintensität zwischen 250 und 300 nm), wobei die Benzhydrylium-Ionen **1e-j** innerhalb von 2 ps entstanden. Das Verhalten dieser Transienten ( $\lambda_{\text{max}} = 460-612 \text{ nm}$ ) wurde in verschiedenen Zeitdomänen verfolgt, wobei wir Reaktionen mit  $10 \text{ ms} > \tau_{1/2} > 10 \text{ ns}$  beobachteten.<sup>[7]</sup> Wie bei den Stopped-Flow-Experimenten wurden die Reaktionen unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung durchgeführt ( $[\text{Ar}_2\text{CH}^+] \ll [\text{NO}_2^-]$ ), und die in Tabelle 1 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung wurden aus den Steigungen der Auftragungen von  $k_{1\psi}$  gegen  $[\text{NO}_2^-]$  ermittelt.

In vorangegangenen Arbeiten haben wir gezeigt, dass sich die Reaktionen von Carbokationen mit Nucleophilen durch Gleichung (6) beschreiben lassen, wobei  $k$  eine Geschwin-

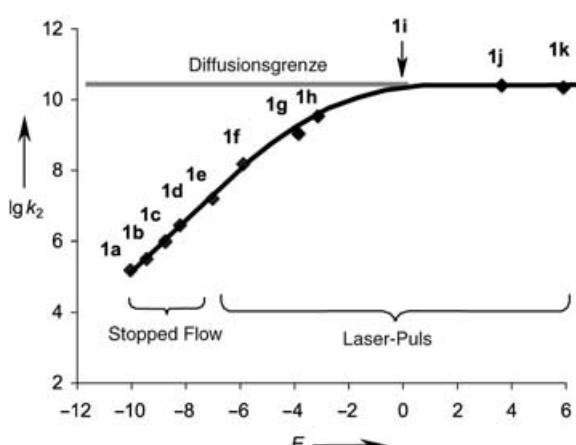
$$\lg k_{20^\circ\text{C}} = s(E + N) \quad (6)$$

**Tabelle 1:** Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der Reaktionen von Nitrit-Ionen mit den Benzhydrylium-Ionen 1a–k (20°C, MeCN).

Benzhydrylium-Ion			$E^{[a]}$	$k_2 [M^{-1} s^{-1}]$
	$n=1$	<b>1a</b>	-10.04	$1.58 \times 10^5$
	$n=2$	<b>1b</b>	-9.45	$3.30 \times 10^5$
	$n=1$	<b>1c</b>	-8.76	$9.85 \times 10^5$
	$n=2$	<b>1d</b>	-8.22	$2.76 \times 10^6$
	$R = NMe_2$	<b>1e</b>	-7.02	$1.56 \times 10^7$
	$R = NMePh$	<b>1f</b>	-5.89	$1.49 \times 10^8$
	$R = NMe(CH_2CF_3)$	<b>1g</b>	-3.85	$1.09 \times 10^9$
	$R = NPh(CH_2CF_3)$	<b>1h</b>	-3.14	$3.41 \times 10^9$
	$R = OMe$	<b>1i</b>	0.00	<u>[b]</u>
	$R = Me$	<b>1j</b>	3.63	$2.50 \times 10^{10}$
	$R = H$	<b>1k</b>	5.90	$2.2 \times 10^{10} [c]$

[a] Durch Gleichung (6) definierter Elektrophilie-Parameter  $E$ ; aus Lit [5]. [b] Nicht untersucht. [c] Aus Lit. [6].

digkeitskonstante 2. Ordnung,  $E$  ein Nucleophil-unabhängiger Elektrophilie-Parameter und  $N$  und  $s$  Elektrophil-unabhängige Nucleophilie-Parameter sind.<sup>[5,8]</sup> In Abbildung 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten



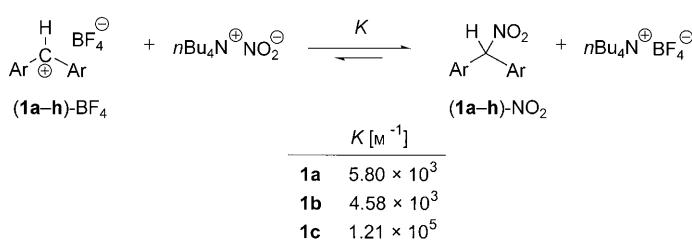
**Abbildung 1.** Auftragung von  $\lg k_2$  der Reaktionen von Nitrit-Ionen mit den Benzhydrylium-Ionen **1a–k** gegen deren Elektrophilie-Parameter  $E$  (20 °C, MeCN).<sup>[5a]</sup>

2. Ordnung  $k_2$  aus Tabelle 1 mit den früher bestimmten Elektrophilie-Parametern  $E$  der Benzhydrylium-Ionen<sup>[5]</sup> korreliert; die Abbildung zeigt, dass die Reaktionen von  $\text{NO}_2^-$  mit Carbokationen **1a-f** der Gleichung (6) folgen.

Aus dem linearen Teil der Korrelation (**1a-f**) lassen sich die Reaktivitätsparameter  $N = 17.2$  und  $s = 0.72$  für  $\text{NO}_2^-$  in Acetonitril ableiten. Für die stärker elektrophilen Benzhydrylium-Ionen **1g-k** flacht die Korrelationskurve ab. Die mit  $\text{NO}_2^-$  beobachtete Diffusionsgrenze ist dabei im Einklang mit den Geschwindigkeitskonstanten von  $(2.2\text{--}2.7) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , die zuvor im gleichen Lösungsmittel für die Reaktionen von

Carbokationen mit anderen Anionen erhalten worden waren.<sup>[6]</sup>

Auf welche Reaktionen ist die Abnahme der Absorptionen der Benzhydrylium-Ionen zurückzuführen? Die Zugabe eines Überschusses von  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{NO}_2^-$  zu Lösungen der Benzhydryliumtetrafluoroborate (**1a–h**)- $\text{BF}_4^-$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  führt ausschließlich zur Bildung der Nitromethanderivate (**1a–h**)- $\text{NO}_2^{[9]}$  (Schema 1), wie die charakteristischen chemischen Verschiebungen der Benzhydryl-Protonen ( $\delta = 6.5\text{--}6.8\text{ ppm}$ ) in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sowie der Nitro-Gruppe von **1e**- $\text{NO}_2$  ( $\delta = 3.8\text{ ppm}$ ) im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum zeigen.<sup>[10]</sup> Bei den am wenigsten reaktiven Carbokationen **1a–c** wird ein Überschuss an  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{NO}_2^-$  benötigt, um vollständigen Umsatz zu erreichen. Die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen wurden UV/Vis-spektroskopisch bestimmt (siehe Hintergrundinformationen) und sind in Schema 1 aufgeführt.<sup>[11]</sup>



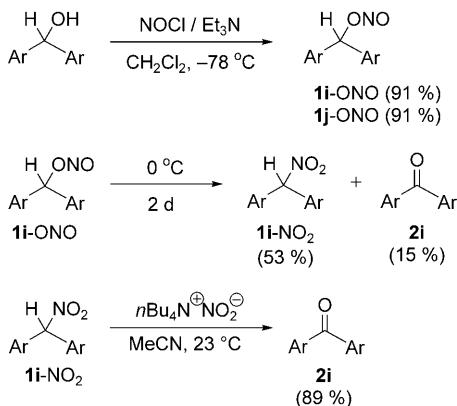
**Schema 1.** Reaktionen von Benzhydryliumtetrafluoroboraten mit  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{NO}_2^-$  (Gleichgewichtskonstanten  $K$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei  $20^\circ\text{C}$ ).

Diese Beobachtungen zeigen eindeutig, dass es sich bei den photometrisch verfolgten Reaktionen der Kationen **1a-c** mit  $\text{NO}_2^-$  um den N-Angriff handelt: Da Alkylnitrite thermodynamisch weniger stabil sind als die entsprechenden Nitro-Verbindungen,<sup>[12]</sup> müssen die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von **(1a-c)-ONO** viel kleiner sein als für die Bildung von **(1a-c)-NO<sub>2</sub>**. Es lässt sich daher ausschließen, dass die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten für die Abnahme der Carbokation-Konzentration auf die Bildung von **(1a-c)-ONO** zurückzuführen sind und es erst in Folgereaktionen zu Umlagerungen der Nitrite in die NMR-spektroskopisch beobachteten Nitro-Verbindungen kommt.<sup>[13]</sup>

Bei den elektrophileren Benzhydrylium-Ionen **1d-h** lässt sich nicht a priori ausschließen, dass UV/Vis-spektroskopisch die Geschwindigkeit der Bildung der Nitrite (**1d-h**)-ONO beobachtet wird und erst nachträglich eine Umlagerung zu den beobachteten Nitro-Verbindungen (**1d-h**)-NO<sub>2</sub> erfolgt. Da jedoch die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von NO<sub>2</sub><sup>-</sup> mit **1d-h** auf derselben Korrelationsgeraden liegen wie die Geschwindigkeitskonstanten des N-Angriffs von NO<sub>2</sub><sup>-</sup> auf **1a-c** (Abbildung 1), sind die Beobachtungen nur mit ausschließlichem N-Angriff oder mit gleichzeitigem, vergleichbar raschem N- und O-Angriff auf **1d-h** vereinbar. Während bei den Reaktionen einiger Benz-

hydrylium-Ionen mit  $\text{SCN}^-$  eine bi-exponentielle Abnahme der Absorption beobachtet wurde, die durch einen schnellen, reversiblen S-Angriff zustande kommt, dem ein langsamer, irreversibler N-Angriff nachfolgt.<sup>[4a]</sup> konnte kein vergleichbares Verhalten bei den untersuchten Reaktionen von Benzhydrylium-Ionen mit Nitrit-Ionen beobachtet werden.

Die Benzhydrylium-Nitrite (**1i,j**)-ONO wurden durch Behandlung der entsprechenden Benzhydrole mit  $\text{NOCl}/\text{Et}_3\text{N}$  in reiner Form erhalten (Schema 2). Versuche, (**1a-h**)-

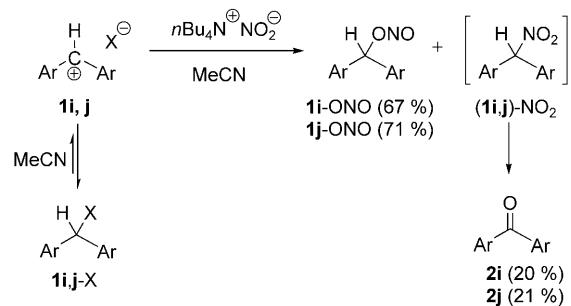


Schema 2. i:  $\text{Ar} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ; j:  $\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ .

ONO in analoger Weise zu synthetisieren, scheiterten dagegen.<sup>[14]</sup> Während **1j**-ONO in Substanz bei Raumtemperatur einige Tage lang unverändert blieb, lagerte sich **1i**-ONO bei  $0^\circ\text{C}$  innerhalb von zwei Tagen zu **1i**-NO<sub>2</sub> um, das sich spontan oder beim Behandeln mit  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{NO}_2^-$  in Acetonitril zu **2i** zersetzte (Schema 2).<sup>[15]</sup>

Die beiden Nitrite **1i**-ONO und **1j**-ONO wurden nach dreistündigem Lösen in Acetonitril in Gegenwart von  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{NO}_2^-$  unverändert zurückgewonnen. Diese Experimente belegen, dass die Benzhydryl-Nitrite **1i**-ONO und **1j**-ONO unter den in Schema 3 aufgeführten Reaktionsbedingungen kinetisch stabil sind. Beim Behandeln der Benzhydrylium-Derivate **1i**-Cl und **1j**-Br mit  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{NO}_2^-$  in MeCN erhielt man jeweils 7:2-Gemische von **1i**-ONO und **2i** bzw. **1j**-ONO und **2j**, die durch Vergleich der NMR-Spektren der Produktgemische mit denen authentischer Verbindungen analysiert wurden. Da die Nitrite **1i**-ONO und **1j**-ONO unter den gewählten Reaktionsbedingungen stabil sind, und die Benzophenonderivate **2i** und **2j** Folgeprodukte der entsprechenden Nitro-Verbindungen **1i**-NO<sub>2</sub> bzw. **1j**-NO<sub>2</sub> sind, spiegeln die in Schema 3 angegebenen Produktverteilungen das Verhältnis  $k_O/k_N = 3.4$  für diffusionskontrollierte Reaktionen von  $\text{NO}_2^-$  mit den Benzhydrylium-Ionen **1i** bzw. **1j** wider.

Wie folgern daher, dass diffusionskontrollierte Reaktionen von Benzhydrylium-Ionen mit  $\text{NO}_2^-$  bevorzugt am Sauerstoffatom erfolgen.<sup>[16]</sup> Abbildung 1 illustriert, dass Carbokationen mit  $E > 0$  (d.h. Carbo-



Schema 3.  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ .

kationen, die schwächer stabilisiert sind als **1i**) im Allgemeinen diffusionskontrollierte Reaktionen mit  $\text{NO}_2^-$  eingehen. Die Reaktionen von  $\text{NO}_2^-$  verlaufen also mit den meisten Carbokationen, die üblicherweise bei  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen generiert werden (z.B. *tert*-Alkyl-, Allyl- oder Benzyl-Kationen), ohne Aktivierungsbarriere. Deutungen der ambidenten Reaktivität von  $\text{NO}_2^-$  auf der Grundlage von Übergangszustandsmodellen sind bei diesen Systemen somit nicht zutreffend. Andererseits sind Benzhydryl-Nitrite, die durch aktiverungskontrollierte Reaktionen von besser stabilisierten Benzhydrylium-Ionen mit  $\text{NO}_2^-$  entstehen, thermodynamisch instabil, sodass sie rasch zu den entsprechenden Nitro-Verbindungen isomerisieren.

Wenden wir uns nun  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen von Nitrit-Ionen zu. Bei Reaktionen von  $\text{AgNO}_2$  mit Alkylhalogeniden wurde nachgewiesen, dass die Silber-Ionen den C-Hal-Bindungsbruch unterstützen.<sup>[1a]</sup> Im Unterschied zu späteren Ausführungen in der Sekundär-Literatur (z.B. Lit. [3a]) wurde jedoch berichtet, dass Silber-Ionen keinen signifikanten Einfluss auf die O/N-Selektivität haben (Tabelle 2, Nr. 1–4).<sup>[2c]</sup> Hingegen verändert sich das Methylnitrit/Nitromethan-Verhältnis signifikant, wenn das Lösungsmittel variiert wird (Tabelle 2, Nr. 5–8).<sup>[17]</sup>

Wir haben nun Reaktionen von  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{NO}_2^-$  mit weichen (MeI) und harten (MeOSO<sub>2</sub>Me, MeOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> und Me<sub>3</sub>O<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) Methylierungsmitteln in CDCl<sub>3</sub> untersucht. Die Ausbeuten wurden durch die Integration der Produktsignale in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestimmt, wobei MeOAc als

Tabelle 2: O/N-Selektivitäten bei Methylierungen am Nitrit-Ion.<sup>[a]</sup>

Nr.	Nitrit	Methylierungsmittel	Solvans	Me-ONO/Me-NO <sub>2</sub>
1	$\text{AgNO}_2$	MeI	DMSO	46:54 <sup>[b]</sup>
2	$\text{NaNO}_2$	MeI	DMSO	54:46 <sup>[b]</sup>
3	$\text{AgNO}_2$	MeI	DMF	54:46 <sup>[b]</sup>
4	$\text{NaNO}_2$	MeI	DMF	54:46 <sup>[b]</sup>
5	$\text{KNO}_2/[18]\text{Krone-6}$	MeOSO <sub>2</sub> Me	EtOH	30:70 <sup>[c]</sup>
6	$\text{KNO}_2/[18]\text{Krone-6}$	MeOSO <sub>2</sub> Me	MeCN	50:50 <sup>[c]</sup>
7	$\text{KNO}_2/[18]\text{Krone-6}$	MeOSO <sub>2</sub> Me	THF	92:8 <sup>[c]</sup>
8	$\text{KNO}_2/[18]\text{Krone-6}$	MeOSO <sub>2</sub> Me	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	85:15 <sup>[c]</sup>
9	$n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{NO}_2^-$	MeI	CDCl <sub>3</sub>	30:70 <sup>[d]</sup>
10	$n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{NO}_2^-$	MeOSO <sub>2</sub> Me	CDCl <sub>3</sub>	32:67 <sup>[d]</sup>
11	$n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{NO}_2^-$	MeOMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CDCl <sub>3</sub>	50:50 <sup>[d]</sup>
12	$n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{NO}_2^-$	MeOSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	59:41 <sup>[d]</sup>

[a] Bei Raumtemperatur. [b] Durch LC mit Detektion der Radioaktivität für Reaktionen von <sup>11</sup>CH<sub>3</sub>I bestimmt; Lit. [2e]. [c] Durch GC bestimmt; Lit. [17]. [d] Durch Integration der Produktsignale (<sup>1</sup>H-NMR) bestimmt (diese Arbeit, siehe Hintergrundinformationen).

interner Standard fungierte. Bei allen Reaktionen waren die Gesamtausbeuten nahezu quantitativ, und die Methylnitrit/Nitromethan-Verhältnisse (Tabelle 2, Nr. 9–12) zeigen eindeutig, dass sich die Natur der Abgangsgruppe nur schwach auf die O/N-Selektivität auswirkt. Der Wechsel vom weichen Methylierungsmittel  $\text{MeI}$  zum harten  $\text{Me}_3\text{O}^+$  verändert die O/N-Selektivität lediglich um den Faktor 2.3, während zwischen den harten Methylierungsmitteln  $\text{MeOSO}_2\text{Me}$  und  $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$  sogar größere Unterschiede auftreten.

Wir folgern daher, dass weder  $\text{S}_{\text{N}}1$ - noch  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Alkylierungen von Nitrit-Ionen im Rahmen der Störungs-Molekülorbital-Theorie (PMO-Theorie) befriedigend beschrieben werden. Die Reaktionen von Carbokationen mit  $\text{NO}_2^-$  liefern nur dann kinetisch kontrollierte Produktgemische, wenn sie mit Geschwindigkeitskonstanten  $k > 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , d. h. ohne Aktivierungsbarriere, ablaufen. PMO-Ansätze wie das Klopman-Salem-Modell, die auf dem Vergleich von relativen Aktivierungsenergien beruhen, können daher nicht angewendet werden. Weiterhin korrelieren auch die O/N-Selektivitäten bei Methylierungsreaktionen des Nitrit-Ions (Tabelle 2) nicht mit der Härte des Methylierungsmittels. Somit ist  $\text{NO}_2^-$  der dritte Prototyp ambidenter Anionen (nach  $\text{SCN}^-$  und  $\text{CN}^-$ ),<sup>[4]</sup> bei dem die bislang übliche, auf der Grenzorbital-Theorie beruhende Deutung der ambidenten Reaktivität widerrufen werden muss.

Eingegangen am 12. April 2005

**Stichwörter:** HSAB-Prinzip · Klopman-Salem-Gleichung · Kornblum-Regel · Nitroverbindungen · Reaktionskinetik

- [1] a) N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood, D. C. Iffland, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6269–6280; b) N. Kornblum, H. O. Larson, R. K. Blackwood, D. D. Mooberry, E. P. Oliveto, G. E. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1497–1501; c) N. Kornblum, R. A. Smiley, H. E. Ugnade, A. M. White, B. Taub, S. A. Herbert, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5528–5533; d) N. Kornblum, H. O. Larson, D. D. Mooberry, R. K. Blackwood, E. P. Oliveto, G. E. Graham, *Chem. Ind.* **1955**, *78*, 443; e) N. Kornblum, *Organic Reactions*, Vol. 12 **1962**, 101–156; f) N. Kornblum, L. Fishbein, R. A. Smiley, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6261–6266.
- [2] a) R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827–1836; b) G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 223–234; c) R. F. Hudson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 36–57; d) S. J. Formosinho, L. G. Arnaut, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, 1947–1952; e) K.-O. Schoeps, C. Halldin, S. Stone-Elander, B. Långström, T. Greitz, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **1988**, *25*, 749–758.
- [3] a) I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH, Weinheim, **1990**, S. 49; b) A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, *Introduction to Organic Chemistry*, Macmillan, New York, **1992**, S. 779. Diese Aussage stimmt mit der Feststellung von Kornblum überein (S. 114 in Lit. [1e]): „*In the synthesis of saturated primary nitro compounds, silver nitrite gives nitroparaffins in about 80% yield as against about 60% yields obtained with sodium nitrite. While silver nitrite is, therefore, the reagent of choice here, the lower cost and ready availability of sodium nitrite, the not very large disparity in yield, and the shorter reaction time all combine to make sodium nitrite an excellent second choice.*“
- [4] a) R. Loos, S. Kobayashi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14126–14132; b) A. A. Tishkov, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 145–148; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 142–145.
- [5] 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.
- [6] J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7710–7716.
- [7] Bei den Laser-Blitzlicht-Photolysen wurden Femtosekunden-Pulse zur Anregung und Licht-emittierende Dioden (LEDs) zum Auslesen der Signale verwendet. Ein neuartiger Versuchsaufbau wurde entwickelt, der mit Standard-„Anregungs-und-Abtast“-Vorrichtungen kompatibel ist. Einzelheiten dieser Methode werden an anderer Stelle publiziert: U. Schmidhammer, S. Roth, E. Riedle, A. A. Tishkov, H. Mayr, *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, eingereicht.
- [8] a) S. Minegishi, R. Loos, S. Kobayashi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2641–2649; b) S. Minegishi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 286–295; c) R. Lucius, R. Loos, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 97–102; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 91–95; d) T. Bug, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12980–12986; e) T. Bug, T. Lemek, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7565–7576.
- [9] Weil die Diarylnitromethane leicht in die Benzophenonderivate  $\text{Ar}_2\text{CO}$  übergehen (siehe Schema 2), wurden diese Reaktionen in NMR-Röhrchen durchgeführt und unverzüglich nach dem Mischen der Reagentien analysiert.
- [10] D. M. Grant, R. K. Harris, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Vol. 5, Wiley, Chichester, **1996**, S. 3232.
- [11] Weil bei diesen Experimenten keine Hinweise auf die Bildung von Tetraarylethanen gefunden wurden, können Elektronenübertragungsprozesse unter den gewählten Bedingungen keine Rolle spielen: a) N. Kornblum, L. Cheng, T. M. Davies, G. W. Earl, N. L. Holy, R. C. Kerber, M. M. Kestner, J. W. Manthey, M. T. Musser, H. W. Pinnick, D. H. Snow, F. W. Stuchal, R. T. Swiger, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 196–204; b) N. Kornblum, T. M. Davies, G. W. Earl, N. L. Holy, R. C. Kerber, M. T. Musser, D. H. Snow, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 725–727.
- [12] a) J. F. Liebman, M. S. Campbell, S. W. Slayden in *The Chemistry of Amino, Nitroso, Nitro and Related Groups, Supplement F2* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1996**, Kap. 8, S. 340; b) B. M. Rice, S. V. Pai, J. Hare, *Combust. Flame* **1999**, *118*, 445–458; c) „Neutral Thermochemical Data“: H. Y. Afeefy, J. F. Liebman, S. E. Stein in *NIST Chemistry WebBook* (Hrsg.: P. J. Linstrom, W. G. Mallard), NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, **2003** (<http://webbook.nist.gov>).
- [13] Diese Ergebnisse widersprechen der Behauptung, dass Malachitgrün  $[(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{PhC}^+]$  mit  $\text{NO}_2^-$  in Aceton oder Essigsäureethylester  $(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{PhCONO}$  als kinetisch kontrolliertes Produkt liefert, dem die (für ein konventionelles UV/Vis-Spektrometer) langsame, irreversible Bildung des stabileren  $(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{PhCNO}_2$  nachfolgt: O. H. Abed, N. S. Isaacs, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 839–842. Da der Elektrophilie-Parameter für Malachitgrün ( $E = -10.29$ , Lit. [8b]) mit dem von **1a** ( $E = -10.04$ ) vergleichbar ist, ist die von Isaacs angegebene Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion in Acetonitril um sechs Größenordnungen kleiner, als für die Bildung von  $(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{PhCNO}_2$  oder  $(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{PhCONO}$  zu erwarten wäre.
- [14] Bei der Zugabe von  $\text{NOCl}$  wurden Dichlormethan-Lösungen der Benzhydrole **1a–h**-OH in Gegenwart von Triethylamin unverzüglich blau, was charakteristisch für die entsprechenden Benzhydrylium-Ionen ist.
- [15] a) Zur spontanen Umwandlung von **1k**- $\text{NO}_2$  in Benzophenon: H. Feuer, H. Friedman, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 187–190; b) zur

Umwandlung sekundärer Nitro-Verbindungen in Ketone in Gegenwart von  $\text{NO}_2^-$ : N. Kornblum, R. K. Blackwood, D. D. Mooberry, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 1501–1504; c) A. Gissot, S. N'Gouela, C. Matt, A. Wagner, C. Mioskowski, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8997–9001.

- [16] In Lit. [1a,c,f] wurde beschrieben, dass die Alkylierungen von  $\text{AgNO}_2$  in Diethylether sowohl mit *tert*-Alkylhalogeniden wie auch mit 4-Methoxybenzylbromid oder 1-Phenylethylchlorid bevorzugt oder ausschließlich Nitrite liefern.
- [17] H. Lemmetyinen, L. Lehtinen, J. Koskikallio, *Finn. Chem. Lett.* **1979**, 6, 72–75.