

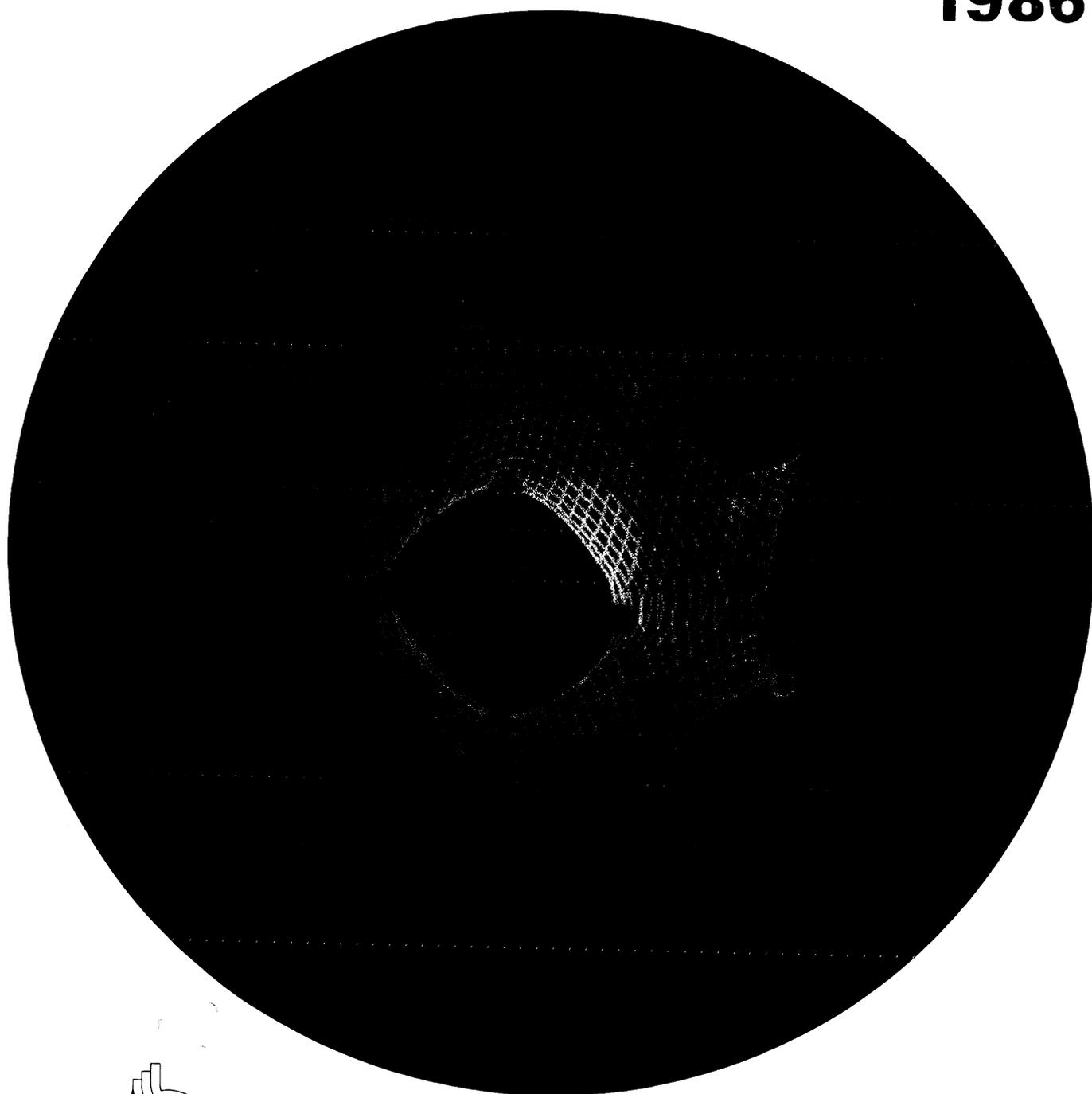
ANGEWANDTE

CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

25 Jahre International Edition

98/ 1
1986

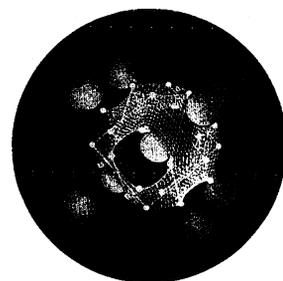


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

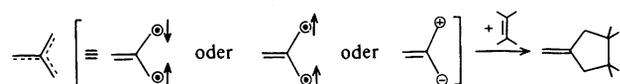
98 (1986) 1

Die Titelseite zeigt am Beispiel des Superionenleiters AgI (grün: Ag^+ ; rot: I^-), was ein neues Computerprogramm zu leisten vermag: Erstmals ist die gemeinsame Darstellung von experimentell ermittelten Kristallstrukturen und berechneten periodischen Potentialflächen für verschiedene Raumgruppensymmetrien möglich. Besonders informativ ist die Wiedergabe der Nullpotentialflächen, denn ihre Topologie wird offensichtlich von der Natur genutzt. Durch diese berechneten Flächen läßt sich ein Zusammenhang zwischen Aufbau und Eigenschaften von Kristallen herstellen. Mehr darüber – und in Farbe – berichten H. G. von Schnering et al. auf Seite 111 ff.



Aufsätze

In enger Analogie zur Diels-Alder-Reaktion läßt sich heute die [3+2]-Cycloaddition auch zur Synthese fünfgliedriger Carbocyclen nutzen. So konnten anhand der Titelreaktion neue Strategien für Naturstoffsynthesen entwickelt werden.

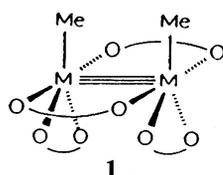


B. M. Trost*

Angew. Chem. 98 (1986) 1 ... 20

Fünfgliedrige Ringe durch [3+2]-Cycloaddition mit Trimethylenmethan und Syntheseäquivalenten [Neue synthetische Methoden (55)]

Komplexe mit $\text{M}\equiv\text{M}$ -Bindungen zeigen ein Reaktivitätsmuster, das an das von Alkinen erinnert, wie zahlreiche Reaktionen belegen. $\text{M}\equiv\text{M}$ -Verbindungen wie **1** können vielfältig zum Aufbau von Clustern verwendet werden. Darüber hinaus zeichnet sich ab, daß sie sich auch als Katalysatoren nutzen lassen.



M. H. Chisholm*

Angew. Chem. 98 (1986) 21 ... 30

Die $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung zwischen Molybdän- und Wolframatom – eine anorganische funktionelle Gruppe

Feststoffe, die weitgehend fehlgeordnet sind – nicht-kristalline oder amorphe Stoffe – haben besondere chemische und physikalische Eigenschaften. Ein Schlüssel zum Verständnis des Verhaltens solcher Materialien ist die Kenntnis ihrer Nahordnung. Unter den neueren technischen Anwendungen amorpher Stoffe seien Katalysatoren, Lichtleitfasern, Dünnschicht-Transistoren und großflächige Solarzellen genannt.

S. R. Elliott, C. N. R. Rao,
J. M. Thomas*

Angew. Chem. 98 (1986) 31 ... 46

Die Chemie des nicht-kristallinen Zustands

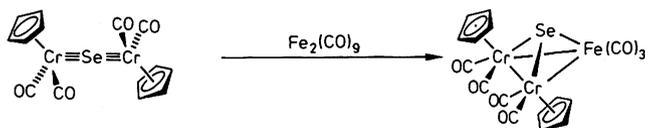
Immer wieder auftretende Grippeepidemien – eine der schlimmsten war 1968 die Hongkong-Grippe – demonstrieren, daß die Influenza eine der letzten großen Seuchen ist, die noch nicht unter Kontrolle gebracht werden konnten. Dies beruht auf der hohen Variabilität der Influenza-A-Viren, die es ihnen ermöglicht, die Immunabwehr des Menschen zu unterlaufen. Bei jeder Doppelinfektion eines Organismus mit zwei verschiedenen Influenza-A-Stämmen können theoretisch $2^8 - 2 = 254$ Neukombinationen erwartet werden, die alle verschiedene Eigenschaften haben.

C. Scholtissek*

Angew. Chem. 98 (1986) **47** ... 56

Molekularbiologische Grundlagen der Spezies- und Organspezifität von Influenza-A-Viren

Für Komplexe mit Mehrfachbindungen zwischen substituentenfreien Elementen der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffgruppe und Übergangsmetallen gibt es eine schnell wachsende Zahl von Beispielen. Diese Verbindungen sind nicht nur strukturchemisch und bindungstheoretisch von Interesse, sondern sie zeigen auch ein vielfältiges Reaktionsverhalten. Als Beispiel diene die unten abgebildete Clustersynthese.



W. A. Herrmann*

Angew. Chem. 98 (1986) **57** ... 77

Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und „nackten“ Hauptgruppenelementen: Brücken zwischen der anorganischen Festkörperchemie und der Organometallchemie

Zuschriften

Kristallographisch unterscheidbare zwei- und dreiwertige Silber-Ionen jeweils in quadratisch-planarer Sauerstoffumgebung enthält das Silberoxid Ag_3O_4 . Aus den Bindungslängen wird geschlossen, daß zwischen Ag^{2+} und Ag^{3+} ein weitgehender Ladungsausgleich stattfindet. Ag_3O_4 wird durch anodische Oxidation von Silbersalzlösungen erhalten.

B. Standke, M. Jansen*

Angew. Chem. 98 (1986) **78** ... 79

Ag_3O_4 , das erste Silber(II,III)-oxid

Der experimentelle Nachweis der Übertragung eines β -H-Atoms von einem Alkylradikal auf ein Alken schließt eine Lücke im System der Elementarreaktionen von Alkylradikalen. Daß die Kettenübertragung bei Polymerisationen durch diese Reaktion stattfindet, ist sehr unwahrscheinlich.

J. O. Metzger*

Angew. Chem. 98 (1986) **79** ... 80

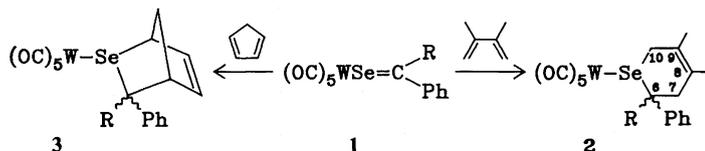
Metathese von Alkylradikalen und Alkenen – eine neuartige Elementarreaktion von Alkylradikalen



Als bequem handhabbare Synthesebausteine erweisen sich Selenoaldehyde und -ketone in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls. So ergeben die Komplexe 1, $\text{R}=\text{H}, \text{Ph}$, bei Diels-Alder-Reaktionen mit Dimethylbutadien und Cyclopentadien die Heterocyclen 2 bzw. 3.

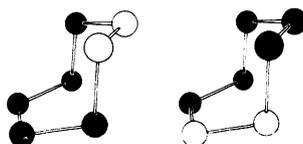
H. Fischer*, U. Gerbing,
J. Riede, R. Benn

Angew. Chem. 98 (1986) **80** ... 81



[4+2]-Cycloadditionen mit Übergangsmetallkoordinierten Selenoaldehyden und Selenoketonen als Heterodienophile

Als Gemisch zweier Isomere kristallisiert Se_5S_2 , das aus Titanocenpentaselenid und S_2Cl_2 erhalten werden kann. Das Mengenverhältnis der Isomere ist temperaturabhängig. Die Untersuchung von Selschwefelringen mit benachbarten Se-Atomen kann zum Verständnis der Zusammensetzung von glasartigem Selen, das als Photohalbleiter Bedeutung hat, beitragen.

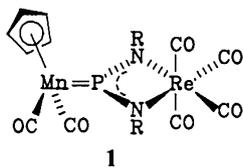


R. Steudel*, M. Papavassiliou,
E.-M. Strauss, R. Laitinen

Angew. Chem. 98 (1986) **81** ... 83

Selenreiche Chalkogenringe Se_5S , Se_5S_2 und Se_7 aus Titanocenpentaselenid

Chelat- und zugleich η^1 -P-Koordination des RNPNR⁻-Liganden, R = SiMe₃, wird im Zweikernkomplex **1** beobachtet. Nach einer Röntgen-Strukturanalyse ist die exocyclische Mn-P-Bindung bemerkenswert kurz (Mehrfachbindungscharakter).

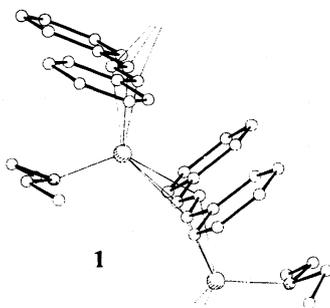


O. J. Scherer*, E. Franke, J. Kaub

Angew. Chem. 98 (1986) **83**...84

Me₃SiNPNSiMe₃⁻, das Monophosphor-Analogon eines Triazenido-Liganden

Polymere Ketten aus η^3 -Allyllithium-Einheiten bildet die Titelverbindung **1** im Kristall und wahrscheinlich auch in Lösung. Die Li-Atome liegen annähernd symmetrisch ober- und unterhalb der nahezu planaren Allylgruppen, die um 120° gegeneinander geneigt sind.

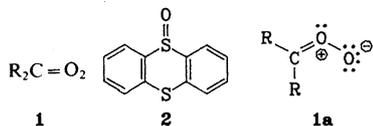


G. Boche*, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi

Angew. Chem. 98 (1986) **84**...85

Kristallstruktur der η^3 -Allyllithium-Verbindung [1,3-Diphenylallyllithium · Diethylether]_n

Die Ladungsverhältnisse in Carbonyloxiden **1** lassen sich mit Thianthren-5-oxid **2** erforschen: **2** wird von stärker nucleophilen Oxidantien am Sulfoxid-Schwefel, von stärker elektrophilen Oxidantien am Sulfid-Schwefel oxidiert. Nach Befunden an zwölf Carbonyloxiden trägt die Grenzstruktur **1a** wesentlich zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse dieser Zwischenstufen bei.

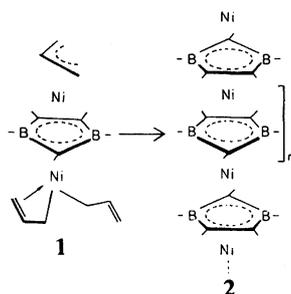


W. Adam*, H. Dürr, W. Haas, B. Lohray

Angew. Chem. 98 (1986) **85**...87

Thianthren-5-oxid als mechanistische Sonde bei Sauerstofftransferreaktionen: Der nucleophile Charakter von Carbonyloxiden

Eine alte Idee in der Sandwich-Chemie konnte jetzt realisiert werden: Durch thermische Polykondensation des Dinickel-Komplexes **1** im Vakuum wird das schwarze, filmartige Polymer **2** erhalten. Das thermisch sehr stabile, aber sauerstoffempfindliche **2** ist ein Halbleiter. EXAFS-Untersuchungen legen eine verzerrte Polydecker-Sandwichstruktur nahe.

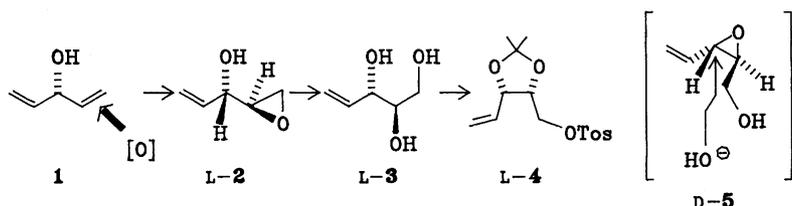


T. Kuhlmann, S. Roth, J. Rozière, W. Siebert*

Angew. Chem. 98 (1986) **87**...88

Polymeres (η^5 - μ -2,3-Dihydro-1,3-diborol)nickel – die erste Polydecker-Sandwichverbindung

Neue, vielseitig verwendbare *erythro*-C₅-Bausteine mit D- oder L-Konfiguration nach Wahl konnten in hoher Enantiomerenreinheit aus dem achiralen Alkohol **1** erhalten werden. Die Reaktionsfolge ist unten für die L-Reihe wiedergegeben. L-2 läßt sich in L-3 und L-4 umwandeln, jedoch auch – via D-5 – in D-3 und D-4.

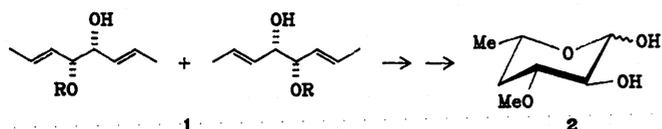


B. Häfele, D. Schröter, V. Jäger*

Angew. Chem. 98 (1986) **89**...90

erythro-D- und -L-4-Pententriole; selektive Epoxyallylalkohol-Hydrolyse unter Retention oder zweifacher Inversion (Enantiomerisierung)

Kohlenhydrate und verwandte Naturstoffe mit D- oder L-Konfiguration nach Wahl, z.B. L-Chalose **2**, sind in wenigen Schritten enantiomerenrein aus Divinylglykolen wie **1** erhältlich. Entscheidend ist die kinetische Racematrennung durch Sharpless-Oxidation.



U. Kufner, R. R. Schmidt*

Angew. Chem. 98 (1986) **90**...91

Divinylglykole zur Synthese von Desoxyhexosen - Synthese von D- und L-Chalose

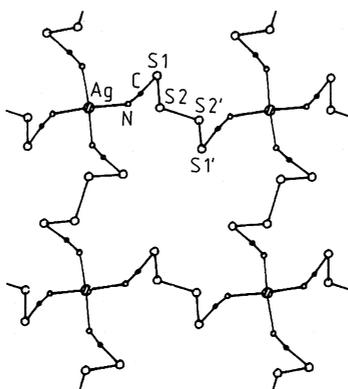
Monomeres Metaphosphat PO_3^- und Analoga erregen seit langem das Interesse von Anorganikern und Biochemikern, doch konnte bisher PO_3^- im Festkörper nicht nachgewiesen werden. Vieles spricht dafür, daß dies nun für das homologe PS_3^- -Ion gelang; es entsteht bei der Reaktion von P_4S_{10} mit KCN und H_2S und kann als Ph_4As -Salz isoliert werden. Rechnungen stützen den Vorschlag einer planaren Struktur mit D_{3h} -Symmetrie für das Anion in der Gasphase. Im Festkörper könnte auch eine monomere, pyramidale Struktur vorliegen.

H. W. Roesky*, R. Ahlrichs*, S. Brode

Angew. Chem. 98 (1986) **91**...93

Trithiometaphosphat PS_3^- - ein Anion mit Phosphor der Koordinationszahl 3

Ein Ketten- oder ein Schichtpolymer (rechts) wird gebildet, je nachdem, ob Silberionen von Dicyantri- oder -tetrasulfan über deren endständige N-Atome verbrückt werden. Die polymeren Kationen können in flüssigem SO_2 aus $\text{S}_n(\text{CN})_2$ ($n=3, 4$) und $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$ hergestellt und in Form orangegelber Kristalle isoliert werden. Ihre Schmelzen polymerisieren unter Gasentwicklung bei 125 bzw. 110°C.



H. W. Roesky*, T. Gries, J. Schimkowiak, P. G. Jones

Angew. Chem. 98 (1986) **93**...94

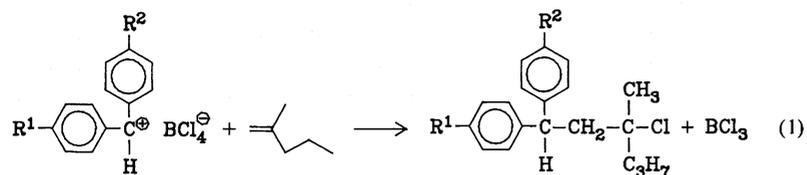
Polymere Silberkomplexe $[\text{Ag}[\text{S}_n(\text{CN})_2][\text{AsF}_6]]$ ($n=3, 4$), stabile Koordinationsverbindungen von Dicyantri- und -tetrasulfan

Für das Verständnis kationischer Polymerisationen ist die Kenntnis der Aktivierungsparameter der Titelreaktion von Bedeutung. Sie konnten jetzt erstmals bestimmt werden. Reaktion (1) verläuft exakt nach erster Ordnung bezüglich beider Edukte, ohne daß Komplikationen durch Ionenpaar-Gleichgewichte auftreten.

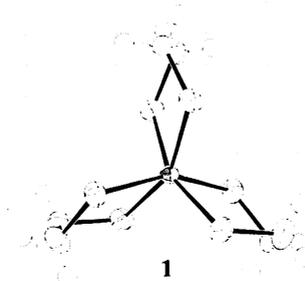
R. Schneider, U. Grabis, H. Mayr*

Angew. Chem. 98 (1986) **94**...95

Direkte Bestimmung der Additionsgeschwindigkeiten von Carbenium-Ionen an Alkene



Einfache S,S-Chelatkomplexe von Niob und Tantal, die Titelverbindungen mit dem Anion **1**, konnten aus MCl_5 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$), $(\text{LiSCH}_2)_2$ und Et_4NCl in Acetonitril erhalten werden. Die drei Liganden sind propellerartig angeordnet, die Koordination des Metallions liegt zwischen trigonal-prismatischer und oktaedrischer.

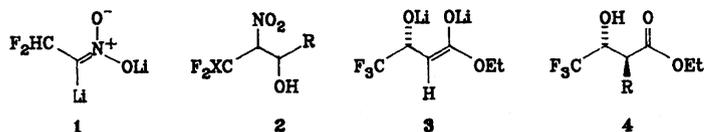


K. Tatsumi, Y. Sekiguchi, A. Nakamura*, R. E. Cramer*, J. J. Rupp

Angew. Chem. 98 (1986) **95**...96

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

Unerwartet stabil gegen Fluorid-Eliminierung sind die Dilithium-Derivate **1** sowie **1**, F₃C statt F₂HC, und **3** (>90% ee, (R)-Form). Sie können bei tiefen Temperaturen in Tetrahydrofuran erzeugt und mit Carbonylverbindungen bzw. Alkylierungsmitteln in Ausbeuten um 50% zu **2** (X = H, F) bzw. **4** umgesetzt werden.

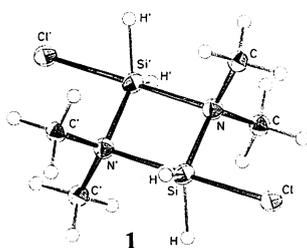


D. Seebach*, A. K. Beck, P. Renaud

Angew. Chem. 98 (1986) **96**...97

Di- und trifluorsubstituierte Dilithium-Verbindungen für die Organische Synthese

Als eingefrorene Zwischenstufe einer S_N2-Reaktion kann das Dimer **1** betrachtet werden, das in Kristallen der Titelverbindung vorliegt. Die gasförmige Verbindung ist monomer; Bindungslängen und Bindungswinkel weichen deutlich von denen des kristallinen Dimers ab.

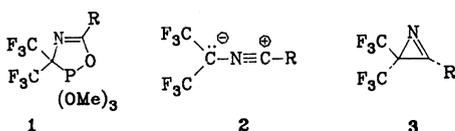


D. G. Anderson, A. J. Blake, S. Cradock*, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, A. J. Welch

Angew. Chem. 98 (1986) **97**...99

Die Struktur von gasförmigem und festem Chlorsilyl-*N,N*-dimethylamin

Ein thermisch erzeugtes Nitrilylid konnte erstmals direkt beobachtet werden: Die Pyrolyse von **1** bei 700°C führt zum Nitrilylid **2** (scharfe IR-Bande bei $\nu = 2250 \text{ cm}^{-1}$). Die Blitzpyrolyse von **1** bei 400°C ergibt dagegen das Azirin **3**, das bei Bestrahlung den Ring zu **2** öffnet (R = *t*Bu).

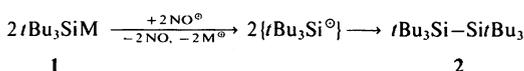


C. Wentrup*, S. Fischer, H.-M. Berstermann, M. Kuzaj, H. Lürssen, K. Burger

Angew. Chem. 98 (1986) **99**...100

Nitrilylide und Azirine: Erzeugung in der Gasphase aus 2,3-Dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphospholen und Matrix-Isolierung

Aus der sterischen Abstoßung der *tert*-Butylgruppen im Disilan **2** resultiert ein Si-Si-Abstand, der um über 35 pm größer ist als der in Disilanen übliche. **2** entsteht durch Einwirkung von Nitrosyl-Kationen auf **1**, M = Na, K, über eine radikalische Zwischenstufe.

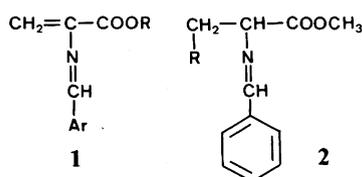


N. Wiberg*, H. Schuster, A. Simon, K. Peters

Angew. Chem. 98 (1986) **100**...101

Hexa-*tert*-butyldisilan – das Molekül mit der bisher längsten Si-Si-Bindung

Additionen an 2-Azabutadiene **1** sind ein Weg zu α-Aminocarbonsäure-Derivaten wie **2**; besonders günstig ist die Umsetzung mit Lithiumcupraten R₂(CN)CuLi₂. Verbindungen vom Typ **1** interessieren auch als Modelle für das extrem labile *N*-Pyridoxyliden-dehydroalanin, das in der Biosynthese einiger Aminosäuren eine Rolle spielt.

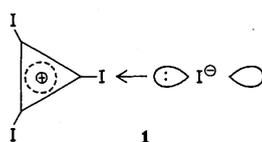


G. Wulff*, H. Böhnke

Angew. Chem. 98 (1986) **101**...102

Aminosäure-Derivate aus *N*-(Arylmethylen)dehydroalaninmethylestern

Die Sonderstellung der Iodverbindung in der Reihe der Perhalogenocyclopropene geht daraus hervor, daß *cyclo*-C₃I₄ das Salz **1** bildet – die Analoga mit F, Cl, Br sind kovalente Verbindungen. **1** neigt zu explosionsartigem Zerfall in die Elemente.

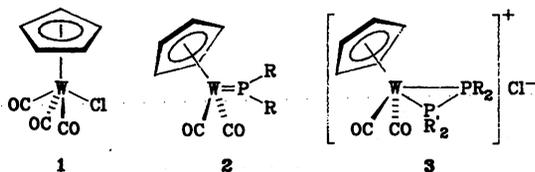


R. Weiss*, G.-E. Miess, A. Haller, W. Reinhardt

Angew. Chem. 98 (1986) **102**...103

cyclo-C₃I₄ – die erste salzartige Halogenkohlenstoff-Verbindung

Die durch Dehydrohalogenierung aus **1** und R_2PH zugänglichen $W=PR_2$ -Komplexe **2** reagieren mit Chlorphosphanen zu den Komplexsalzen **3**, deren Kationen die ersten side-on koordinierten Diphosphanliganden enthalten ($R = iPr, tBu$; $R' = iPr, Me$).

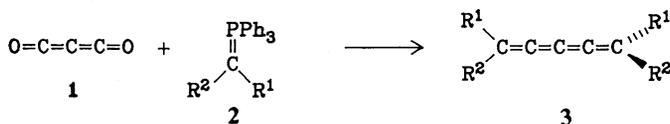


K. Jörg, W. Malisch*,
W. Reich, A. Meyer, U. Schubert

Angew. Chem. 98 (1986) **103**... 104

Synthese, Struktur und Additionsreaktionen von $[Cp(CO)_2W=PR_2]$, $R = iPr, tBu$

Das erste funktionalisierte Pentatetraen, das kristallin erhalten werden konnte, ist der Diester **3**. Er wurde durch doppelte Wittig-Reaktion von Kohlensuboxid **1** mit dem Ylid **2** hergestellt. Das thermisch äußerst labile **3** reagiert leicht mit Nucleophilen zu ungewöhnlichen Michael-Addukten ($R^1 = Ph$, $R^2 = CO_2Me$).

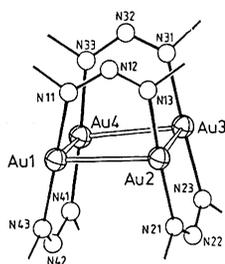


F. W. Nader*, A. Brecht

Angew. Chem. 98 (1986) **105**... 106

Wittig-Reaktion mit Kohlensuboxid: Synthese von 1,5-Diphenyl-1,2,3,4-pentatetraendicarbonsäure-dimethylester

Ein Gold-Stickstoff-Cluster Au_4N_{12} liegt in der Titelverbindung vor (Phenylgruppen nicht gezeichnet). Sie enthält eine Raute aus vier Au^+ -Ionen, die von vier zweizähligen Diphenyltriazenidoliganden abwechselnd ober- und unterhalb der Au_4 -Ebene verbrückt werden. Die Verbindung kann aus AuI und $Na(PhN_3Ph)$ in flüssigem Ammoniak erhalten werden.

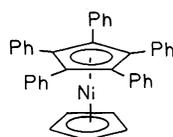


J. Beck, J. Strähle*

Angew. Chem. 98 (1986) **106**... 107

Synthese und Struktur von 1,3-Diphenyltriazenidogold(I), einem tetrameren Molekül mit kurzen Gold-Gold-Abständen

Die oxidative Addition von C_5Ph_5Br an Carbonylnickel- und -cobalt-Verbindungen ist eine effektive Synthesemethode für Pentaphenylcyclopentadienyl-Komplexe dieser Metalle. Auf diese Weise konnte z. B. erstmals Pentaphenylnickelocen erhalten werden.

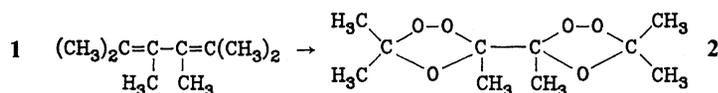


W. Kläui*, L. Ramacher

Angew. Chem. 98 (1986) **107**... 108

Einfache Synthese von Pentaphenylnickelocen und anderen Pentaphenylcyclopentadienylnickel- sowie -cobalt-Komplexen

Die Ozonolyse auf Polyethylenpulver bewährte sich auch beim Diolefin **1**: So konnte **2**, das erste stabile Diozonid, isoliert und charakterisiert werden. **2** bildet zwei Isomere vom Fp 51 und $< -60^\circ C$, die bei Raumtemperatur einige Stunden, bei $-20^\circ C$ monatelang haltbar sind.

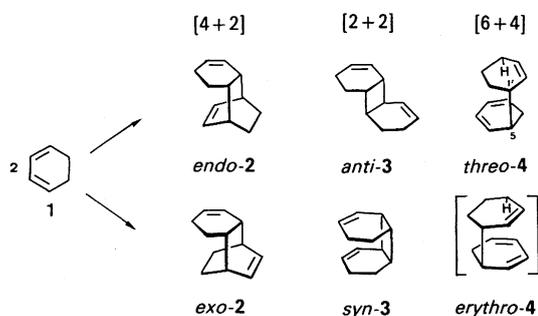


K. Griesbaum*, W. Volpp

Angew. Chem. 98 (1986) **108**... 109

Ein stabiles Diozonid eines konjugierten Diens durch Ozonolyse von 2,3,4,5-Tetramethyl-2,4-hexadien auf Polyethylen

Das Studium der Druckabhängigkeit der Titelreaktion (bis 7 kbar) ergab wertvolle Aufschlüsse über deren Reaktionsmechanismus. Das gleichfalls zu erwartende Produkt *erythro-4* wird nicht gefunden.



F.-G. Klärner*, B. M. J. Dogan,
O. Ermer, W. von E. Doering,
M. P. Cohen

Angew. Chem. 98 (1986) **109**...111

Mechanismus der thermischen 1,3-Cyclohexadien-Dimerisierung: Eine nicht-konzertierte Diels-Alder-Reaktion zum *exo*-[4+2]-Addukt sowie eine neuartige [6+4]-En-Reaktion

Die gemeinsame Darstellung von experimentell ermittelten Kristallstrukturen und berechneten periodischen Potentialflächen ist mit einem neuen Programmsystem möglich. Dabei zeigte sich, daß insbesondere die Nullpotentialflächen den zugehörigen periodischen Minimalflächen gleicher Symmetrie topologisch sehr ähnlich sind. Die periodischen Potentialflächen ermöglichen auch Aussagen über die Eigenschaften von Kristallen.

R. Nesper, H. G. von Schnering*

Angew. Chem. 98 (1986) **111**...113

Periodische Potentialflächen in Kristallstrukturen

Neue Bücher

Industrielle Anorganische Chemie

W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K. H. Büchel

J. Köhler

Angew. Chem. 98 (1986) **113**

Macrolide Antibiotics. Chemistry, Biology and Practice

S. Omura

W. Keller-Schierlein

Angew. Chem. 98 (1986) **113**

Allenes in Organic Synthesis

H. E. Schuster, G. M. Coppola

H. Hopf

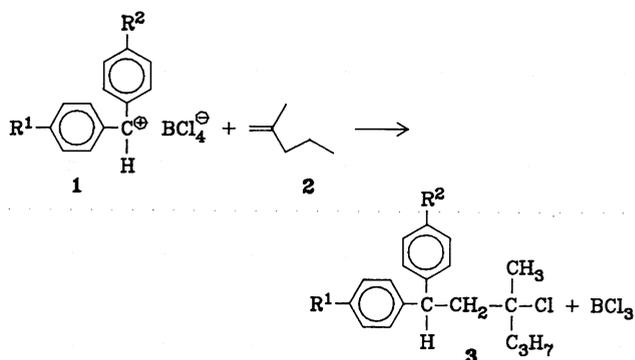
Angew. Chem. 98 (1986) **114**

Neue Geräte und Chemikalien A-18

Bezugsquellen A-25

Englische Fassungen aller Beiträge dieses Heftes erscheinen in der Januar-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE *International Edition in English*". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im Februar-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt ist.

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



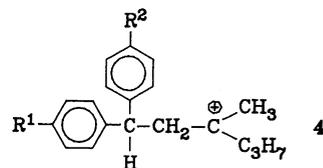
Die Diarylcarbenium-tetrachlorborate **1a-1e** lassen sich in Dichlormethan aus den entsprechenden Diarylmethylchloriden und Bortrichlorid bei -20 bis -90°C quantitativ erzeugen. Setzt man 2-Methyl-1-penten **2** zu, erhält man die unter diesen Bedingungen vorwiegend kovalent vorliegenden Additionsprodukte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

Im untersuchten Konzentrationsbereich von $1.1 \cdot 10^{-2}$ bis $8.6 \cdot 10^{-5}$ mol/L (**2**) und $4.1 \cdot 10^{-3}$ bis $4.1 \cdot 10^{-5}$ mol/L (**1d**) verlaufen die Reaktionen streng nach erster Ordnung bezüglich Alken und Carbenium-Ion. Um vollständige Ionisation der Diarylmethylchloride zu erreichen, sind bei **1a-1d** 1-2 Äquivalente an BCl_3 ausreichend, während in dem untersuchten Konzentrationsbereich zur vollständigen Ionisation der Di-*p*-tolyl-Verbindung **1e** etwa 500 Äquivalente der Lewis-Säure erforderlich sind. Am Beispiel von **1d** ($2.1 \cdot 10^{-4}$ mol/L) wurde gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Variation der BCl_3 -Konzentration von 10^{-1} bis $3.6 \cdot 10^{-3}$ mol/L nicht beeinflußt wird.

Direkte Bestimmung der Additions geschwindigkeiten von Carbenium-Ionen an Alkene**

Von Reinhard Schneider, Ute Grabis und Herbert Mayr*

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



Die Addition von **1** an **2** liefert zunächst das Carbenium-Ion **4**, und es wäre denkbar, daß **4** entweder mit BCl_4^- zu **3** und BCl_3 reagiert oder wieder zu **1** und **2** zerfällt. Die Reversibilität der Bildung von **4** wurde jedoch ausgeschlossen, weil beim Zusatz von 10^{-2} mol/L Benzyltriethylammonium-tetrachlorborat zu einer 10^{-4} M **1d**- BCl_4^- -Lösung die Reaktionsgeschwindigkeit unverändert bleibt. Auch aus der Beobachtung, daß die Systeme **1a**- BCl_4^- ($k_2 = 2.9 \cdot 10^{-2}$ mol $^{-1}$ s $^{-1}$), **1a**- BBr_3Cl^- ($2.7 \cdot 10^{-2}$ mol $^{-1}$ s $^{-1}$) und **1a**- SnCl_3^+ ($2.5 \cdot 10^{-2}$ mol $^{-1}$ s $^{-1}$) annähernd gleiche Reaktivität zeigen, obwohl durch die Variation der Anionen die Geschwindigkeit der Reaktion **4** \rightarrow **3** verändert wird^[3], kann man schließen, daß der Rückreaktion von **4** keine große Bedeutung zukommen kann.

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

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

Aus dem Befund, daß die 100fache Erhöhung der BCl_4^{\ominus} -Konzentration keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit von **1d** hat, läßt sich weiterhin folgern, daß entweder keine spezifischen Ionenpaare vorliegen oder daß Ionenpaare und freie Ionen sich in ihrer Reaktivität gegenüber **2** nicht unterscheiden.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten (CH_2Cl_2 , -70°C) und Aktivierungsparameter der Additionsreaktionen von Diarylcarbeniumtetrachlorboraten **1** an 2-Methyl-1-penten **2**.

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

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

Mit abnehmendem Elektronenschub von R¹ und R² steigt die Reaktivität von **1a** zu **1e** um fünf Zehnerpotenzen (Tabelle 1). In Übereinstimmung mit den Solvolysengeschwindigkeiten Methoxy-substituierter Diphenylmethyl-derivate^[4] finden wir keine lineare Korrelation zwischen $\lg k_2$ und σ^+ . Ein einheitlicher Reaktionsmechanismus und damit die Abwesenheit von Ionenpaareffekten zeigt sich auch durch das Auffinden linearer Korrelationen zwischen $\ln k_2/T$ und $1/T$ in allen untersuchten Temperaturbereichen (meist -30 bis -70°C), woraus sich die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger ermitteln ließen. Vor allem bei den weniger stabilisierten Carbenium-Ionen liefert der Entropieterm $T\Delta S^\ddagger$ den Hauptbeitrag zur freien Aktivierungsenthalpie (Tabelle 1). Während die Aktivierungsentropie durch Variation von R¹ und R² kaum verändert wird, nimmt ΔH^\ddagger mit abnehmender Stabilisierung der Carbenium-Ionen von **1a** nach **1e** stark ab. Falls ΔS^\ddagger auch für die Addition des Diphenylmethyl-Kations **1** (R¹, R² = H) in der gleichen Größenordnung liegt, läßt sich für ΔH^\ddagger ein Wert von Null oder kleiner Null abschätzen.

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

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

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