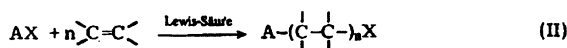
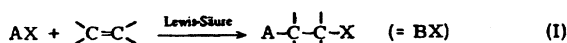


Lewis-Säure-katalysierte Alkylierungen von CC-Mehrfachbindungen: Eine Möglichkeit zum gezielten Aufbau von Kohlenstoffgerüsten^[**]

Von Herbert Mayr^[*]

Lewis-Säure-katalysierte Additionen von Alkylhalogeniden an Olefine (Gl. I) werden in der präparativen organischen Chemie nur selten zur Knüpfung von CC-Bindungen verwendet^[1a, b], weil derartige Reaktionen vielfach nicht auf der Stufe von 1:1-Produkten stehenbleiben, sondern zu Polymeren führen (Gl. II).



In diesem Beitrag wird gezeigt, wie mit einer einfachen Regel vorausgesagt werden kann, unter welchen Bedingungen eine gezielte Vergrößerung des Kohlenstoff-Gerüsts nach Gl. I möglich ist.

In Abbildung 1 ist die Bruttoreaktion I vereinfachend in drei unabhängige Teilschritte zerlegt: 1) Dissoziation von AX unter Bildung des Carbeniumions A⁺; 2) Addition von A⁺ an die CC-Mehrfachbindung unter Bildung des neuen Carbeniumions B⁺; 3) Ionenkombination.

Abbildung 1 behandelt zwei Fälle bezüglich der relativen Größe von ΔG_1^\ddagger und ΔG_2^\ddagger :

- a) Im Additionsschritt entsteht ein Carbeniumion B⁺, das besser stabilisiert^[2] ist als A⁺, d. h. $(\Delta G_2^\ddagger)_a < \Delta G_1^\ddagger$ (gepunktete Kurve). Nach geringem Umsatz liegen AX und BX gemeinsam neben dem Olefin vor. Da $(\Delta G_2^\ddagger)_a < \Delta G_1^\ddagger$, redissoziiert BX unter dem Einfluß der Lewis-Säure rascher als AX, und B⁺ reagiert mit weiterem Olefin. Dieser Prozeß wiederholt sich; das Olefin polymerisiert, während AX größtenteils unverändert zurückbleibt.
- b) Bei der Addition entsteht ein Carbeniumion B⁺, das weniger stabilisiert^[2] ist als A⁺, d. h. $(\Delta G_2^\ddagger)_b > \Delta G_1^\ddagger$ (gestrichelte Kurve). Abbildung 1 zeigt, daß auch in diesem Fall

der Additionsschritt exotherm sein kann, weil durch die Umwandlung einer π - in eine σ -Bindung Energie gewonnen wird^[3]. In diesem Fall dissoziiert AX rascher als BX, so daß AX mit dem Olefin reagiert, während BX im Reaktionsgemisch angereichert wird.

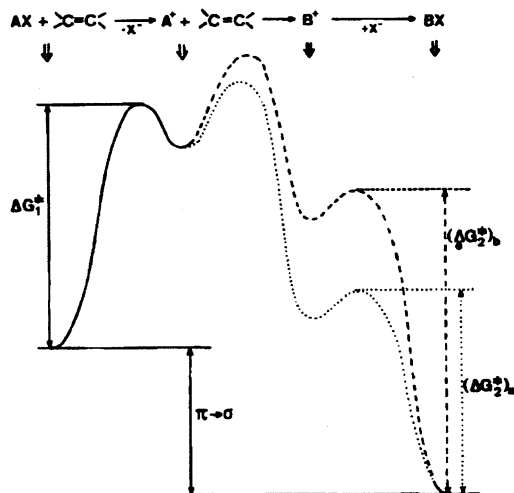


Abb. 1. Energieprofile der Additionen eines Alkylhalogenids AX an Olefine. Fall a) (.....): $\Delta G_1^\ddagger > \Delta G_2^\ddagger$; Fall b) (----): $\Delta G_1^\ddagger < \Delta G_2^\ddagger$ (siehe Text).

Aus diesen Betrachtungen wird gefolgert: *Lewis-Säure-katalysierte Additionen von Alkylhalogeniden an CC-Mehrfachbindungen können nur dann zu 1:1-Produkten führen, wenn die Edukte rascher dissoziieren als die Produkte.* Mit anderen Worten: Um Polymerisation zu vermeiden, muß im Additionsschritt ein stabiles in ein weniger stabiles Carbeniumion umgewandelt werden. Natürlich wird BX auch dann nicht gebildet, wenn B⁺ energetisch extrem hoch liegt; die Bedingung $\Delta G_1^\ddagger < \Delta G_2^\ddagger$ ist daher ein notwendiges, aber kein hinreichendes Kriterium für die Bildung von 1:1-Additionsprodukten.

Die vorstehenden Folgerungen basieren auf der Annahme, daß Olefine mit rasch dissoziierenden Alkylhalogeniden schneller reagieren als mit langsam dissoziierenden Systemen. Diese Bedingung ist in Abwesenheit starker sterischer Effekte erfüllt, weil nach dem Leffler-Hammond-Postulat^[4] der Übergangszustand der Addition von Carbeniumionen A⁺, A₂⁺, ..., A_n⁺ an ein Standardolefin um so tiefer liegt, je energieärmer A⁺ ist.

Da die meisten Informationen über Carbeniumionen-Stabilitäten aus Solvolysen stammen, verwenden wir nä-

Tabelle 1. Solvolysenkonstanten der Alkylchloride (1)–(9) in 80% wäbrigem Ethanol bei 25 °C.

RX	10 ⁴ k, [s ⁻¹]	Lit.
(1) CH ₂ =CPhCl	≈ 10 ⁻¹⁰	[a]
(2) (CH ₃) ₂ CHCl	2 · 10 ⁻³	[5a]
(3) CH ₂ =CH-CH(CH ₃)Cl	5 · 10 ⁻¹	[5b]
(4) CH ₂ =CH=CH-CH ₂ Cl	≈ 1	[b]
(5) (CH ₃) ₂ CCl	9	[5b, c]
(6) C ₆ H ₅ -CH(CH ₃)Cl	1 · 10 ¹	[5d]
(7) (CH ₃) ₂ C=CH-CH ₂ Cl	≈ 4 · 10 ²	[b]
(8) (C ₆ H ₅) ₂ CHCl	2 · 10 ³	[5b]
(9) CH ₃ O-CH ₂ Cl	≈ 1.5 · 10 ⁷	[5e]

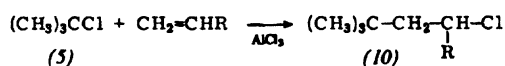
[a] Aus den Aktivierungsparametern der Solvolyse von α -Bromstyrol [5f] abgeschätzt. [b] Berechnet aus k, (3) und dem Geschwindigkeitsverhältnis bei 44,6 °C in 80% Ethanol, das mit der Winstein-Grunwald-Beziehung [5b, c] aus den Daten in [5g] erhalten wurde.

[*] Dr. H. Mayr
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

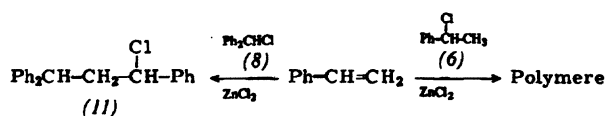
herungsweise zur Bestimmung der relativen Größe von ΔG_1^\ddagger und ΔG_2^\ddagger die Solvolysekonstanten in 80% Ethanol (Tabelle 1). Obwohl dieses Vorgehen wegen der geringeren Nucleophilie unseres Reaktionssystems mit einem gewissen Fehler behaftet ist, zeigen die folgenden Anwendungsbeispiele, daß die Daten übertragbar sind: Nur wenn der Strukturtyp des Produkts BX in Tabelle 1 oberhalb des Strukturtyps des Edukts AX steht, konnte die Bildung von 1:1-Addukten nach Gl. I beobachtet werden.

Anwendungsbeispiele: Schmerling berichtete über die vorwiegende Bildung der 1:1-Produkte (10) bei der Aluminiumchlorid-katalysierten Umsetzung von *tert*-Butylchlorid (5) mit Ethen und Propen^[6]. Dabei entsteht aus dem leicht dissoziierbaren (5) ein schwer dissoziierbares primäres bzw. sekundäres Alkylhalogenid. Über Additionen an Isobuten wurde nicht berichtet.

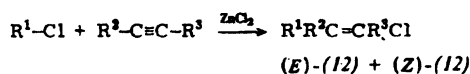


R = H, CH₃

Während die Zinkchlorid-katalysierte Addition von Benzhydrylchlorid (8) an Styrol in 54% Ausbeute das Additionsprodukt (11) ergibt, wurden unter gleichen Bedingungen aus 1-Phenylethylchlorid (6) und Styrol nur Polymere erhalten^[7]. Im ersten Fall bleibt die Reaktion auf der Stufe des 1:1-Produkts stehen, weil das rasch dissoziierende (8) in (11), ein Produkt vom Strukturtyp (6), übergeht, das nach Tabelle 1 langsamer als (8) dissoziiert. Im zweiten Fall gehören dagegen Edukt und Produkt dem gleichen Strukturtyp an.

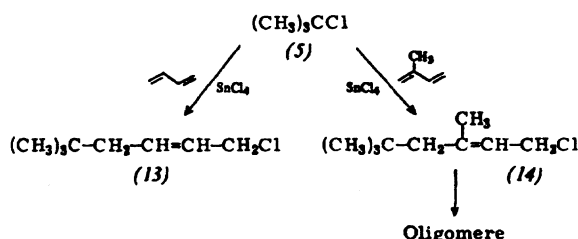


Die guten Ausbeuten an 1:1-Produkten bei den Lewis-Säure-katalysierten RX-Additionen an Alkine^[8] lassen sich ebenfalls dadurch erklären, daß die dabei gebildeten Vinylhalogenide (12) nicht mehr dissoziieren.

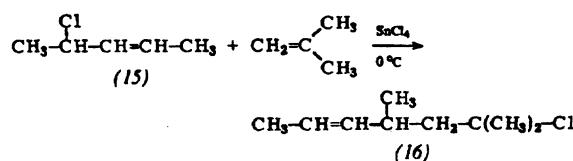


R¹ = *t*Bu, PhCH₂, Ph₂CH; R² = H, Alkyl; R³ = Alkyl, Aryl

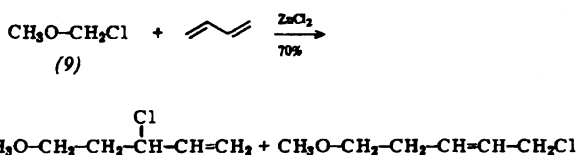
In Gegenwart von SnCl₄ konnte *tert*-Butylchlorid (5) an Butadien unter Bildung von (13) addiert werden^[9]; dagegen ergab (5) mit Isopren nur Oligomere, was *Petrov* und *Leets* dadurch erklärten, daß Isopren rascher mit (14) reagiert als mit (5). Tabelle 1 ermöglicht eine quantitative Deutung: (4), das Modell für (13), dissoziiert langsamer, (7), das Modell für (14), dagegen rascher als (5).



Konsequenterweise ist es möglich, das Dialkylallylchlorid (15), das eine ähnliche Solvolysekonstante wie (7) hat^[5a,10], an Isobuten zu addieren; dabei entsteht das *tert*-Alkylhalogenid (16)^[11].



Chlordimethylether (9) kann in Gegenwart von ZnCl₂ oder HgCl₂ an eine Reihe von Olefinen und Dienen wie Isobuten, 2-Methyl-2-buten, 1,3-Butadien und auch 1,3-Cyclohexadien addiert werden^[12]. Wiederum ist die hohe Dissoziationsgeschwindigkeit des Edukts (9) (Tabelle 1) für die Bildung von 1:1-Produkten ausschlaggebend.



Nach einer qualitativen Analyse scheinen auch die präparativ bedeutsamen Lewis-Säure-katalysierten Additionen von Acetalen und Ketalen an Enolether^[13] sowie die ionisch verlaufenden Additionen von Halogenalkanen an Halogenalkene (Prins-Reaktion)^[14] mit diesen Regeln vereinbar. Das Fehlen geeigneter Solvolysedaten verhindert jedoch quantitative Aussagen.

Anwendungsbereich: Diese Regel wurde für Additionsreaktionen abgeleitet, bei denen Carbeniumionen in geringen Gleichgewichtskonzentrationen auftreten. Sie gilt daher nicht, wenn Edukte und Produkte vorwiegend dissoziiert vorliegen oder wenn Carbeniumionen durch irreversible Reaktionen erzeugt und abgefangen werden, wie dies beispielsweise bei den Silbertrifluoracetat-initiierten kationischen Additionen der Fall ist^[13]. Ebenso ist diese Regel nicht auf Substitutionsreaktionen anwendbar, bei denen auf den Additionsschritt eine rasche Eliminierung folgt; dazu gehören elektrophile Substitutionen an Arene sowie die Reaktionen von Siloxyalkenen mit Alkyl- und Acylhalogeniden^[14]. Der Einfluß sterischer Effekte bleibt zu klären.

Eingegangen am 14. Mai,
ergänzt am 2. Oktober 1980 [Z 683]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 618-34-8 / (2): 75-29-6 / (3): 563-52-0 / (4): 591-97-9 / (5): 507-20-0 / (6): 672-65-1 / (7): 503-60-6 / (8): 90-99-3 / (9): 107-30-2 / (10), R = H: 2855-08-5 / (10), R = CH₃: 33429-72-0 / (11): 70550-48-0 / (13): 1871-70-1 / (14): 76358-37-7 / (15): 1458-99-7 / (16): 76358-38-8 / Ethen: 74-85-1 / Propen: 115-07-1 / Styrol: 100-42-5 / Butadien: 106-99-0 / Isopren: 78-79-5 / Isobuten: 115-11-7 / 2-Methyl-2-buten: 513-35-9.

[1] a) L. Schmerling in G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Bd. II, Kap. 26. Interscience, New York 1963; b) J. Mathieu, J. Weill-Raynal: Formation of C-C Bonds. Bd. I-III, Thieme, Stuttgart 1973-1979; c) siehe [1b], Bd. III, S. 196 ff.

[2] Wir folgen hier der Definition von Bethell und Gold, wonach die Dissoziationsgeschwindigkeit von RX als Maß für die Stabilität des Carbeniumions R⁺ angesehen wird: D. Bethell, V. Gold: Carbonium Ions. Academic Press, London 1967, S. 88.

[3] Die Tatsache, daß stabile Carbeniumionen sich in weniger stabile Carbeniumionen umwandeln können, findet bei intramolekularen Cyclisierungen

- häufig präparative Anwendung; vgl. z. B. *W. S. Johnson*, *Angew. Chem.* **88**, 33 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 9 (1976).
- [4] *J. E. Leffler, E. Grunwald: Rates and Equilibria of Organic Reactions*. Wiley, New York 1963, S. 156, 163.
- [5] a) *K. A. Cooper, E. D. Hughes*, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1183; b) *E. Grunwald, S. Winstein*, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 846 (1948); c) *A. H. Fainberg, S. Winstein*, *ibid.* **78**, 2770 (1956); d) *V. J. Shiner, Jr., W. E. Buddenbaum, B. L. Murr, G. Lamaty*, *ibid.* **90**, 418 (1968); e) *T. C. Jones, E. R. Thornton*, *ibid.* **89**, 4863 (1967); f) *C. A. Grob, G. Csek*, *Helv. Chim. Acta* **47**, 194 (1964); g) *A. Streitwieser, Jr.: Solvolytic Displacement Reactions*. McGraw-Hill, New York 1962, S. 78.
- [6] *L. Schmerling*, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1152 (1945); *L. Schmerling, E. E. Meisinger*, *ibid.* **75**, 6217 (1953).
- [7] a) *F. Marcuzzi, G. Melloni, G. Modena*, *J. Org. Chem.* **44**, 3022 (1979); b) im Gegensatz dazu berichten *G. A. Olah, S. J. Kuhn, D. G. Barnes* (*J. Org. Chem.* **29**, 2685 (1964)) auch über die Bildung von 1:1-Produkten aus (6) und Styrol; vermutlich ist der Widerspruch zwischen diesen Angaben darauf zurückzuführen, daß bei ähnlichen Dissoziationsgeschwindigkeiten von Edukten und Produkten die Reaktionsbedingungen eine entscheidende Rolle spielen.
- [8] Siehe [7a] und dort zitierte frühere Arbeiten; vgl. auch *H. Mayr, I. K. Halberstadt*, *Angew. Chem.* **92**, 840 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 814 (1980).
- [9] *A. A. Petrov, K. V. Leets*, *J. Gen. Chem. USSR* **26**, 1263 (1956); *Z. N. Kolyaskina, A. A. Petrov*, *ibid.* **32**, 1067 (1962).
- [10] *H. Mayr, W. Förner, P. von R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6032 (1979).
- [11] *M. L. Genusov, A. A. Petrov*, *J. Gen. Chem. USSR* **33**, 2787 (1963); *K. V. Leets, V. O. Chernyshev, T. I. Pekhk, K. A. Rang, A. Yu. Erm*, *J. Org. Chem. USSR* **14**, 852 (1978).
- [12] *F. Straus, W. Thiel*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **525**, 151 (1936); vgl. auch *H. Gross, E. Höft*, *Angew. Chem.* **79**, 358 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 335 (1967).
- [13] *H. M. R. Hoffmann, G. F. P. Kernaghan, G. Greenwood*, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 2257.
- [14] *J. K. Rasmussen*, *Synthesis* **1977**, 91.