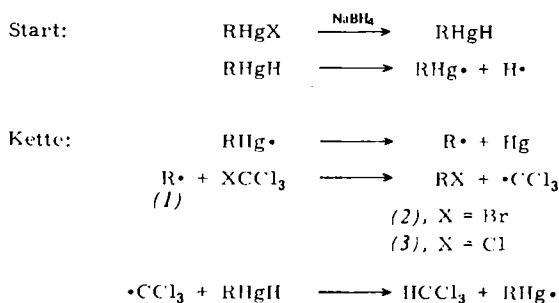




$$\kappa = \frac{k_{Br}}{k_{Cl}} = \frac{[RBr][CCl_4]}{[RCl][BrCCl_3]} \quad (a)$$

Nur wenig Beachtung hat bisher die Temperaturabhängigkeit der Selektivität  $\kappa$  gefunden, weil die Radikale vorzugsweise aus Perestern oder Azoverbindungen<sup>[3]</sup> bei höherer Temperatur erzeugt wurden. Erst unsere Beobachtung, daß bei der Umsetzung von Organoquecksilbersalzen mit  $NaBH_4$  in  $BrCCl_3/CCl_4$ -Gemischen die Bromide (2) und die Chloride (3) bis  $-20^\circ C$  momentan gebildet werden<sup>[4]</sup>, ermöglichte die Messung der kinetischen Selektivität der Radikale (1) über einen großen Temperaturbereich. Die Reaktion läuft nach einem Radikalkettenmechanismus ab<sup>[5]</sup>.



Chloroform konnte gaschromatographisch identifiziert werden; Quecksilber schied sich direkt aus der Lösung ab. Die Selektivitätswerte der aus Organoquecksilbersalzen und aus Perestern<sup>[6]</sup> erhaltenen Radikale liegen im Meßbereich von  $-20$  bis  $+130^\circ C$  für gleiche Radikale  $R\cdot$  im Eyring-Diagramm auf einer Geraden (Abb. 1).

Überraschenderweise bilden  $\pi$ - und  $\sigma$ -Radikale<sup>[7]</sup> je ein Geradenbüschel in der Eyring-Auftragung. Dabei fallen die Selektivitätswerte der  $\pi$ -Radikale bei  $60 \pm 20^\circ C$  und die der  $\sigma$ -Radikale bei  $50 \pm 10^\circ C$  zusammen (Abb. 1). Oberhalb und unterhalb dieser Temperaturen kehren sich die Selektivitätsreihen um. Bei  $0^\circ C$  entspricht die Selektivitätsabstufung der Erwartung: So ist das sperrige *tert*-Undecyl-Radikal (7) beträchtlich selektiver als das Methyl-Radikal (4). In der Reihe der  $\sigma$ -Radikale ist das abgeschirmte 2-*tert*-Butyl-phenyl-Radikal (12) selektiver als das unsubstituierte Vinyl-Radikal (8). Bei  $130^\circ C$  ist dagegen das Methyl-Radikal (4) das selektivste  $\pi$ -Radikal und das Vinyl-Radikal (8) das selektivste  $\sigma$ -Radikal (Abb. 1).

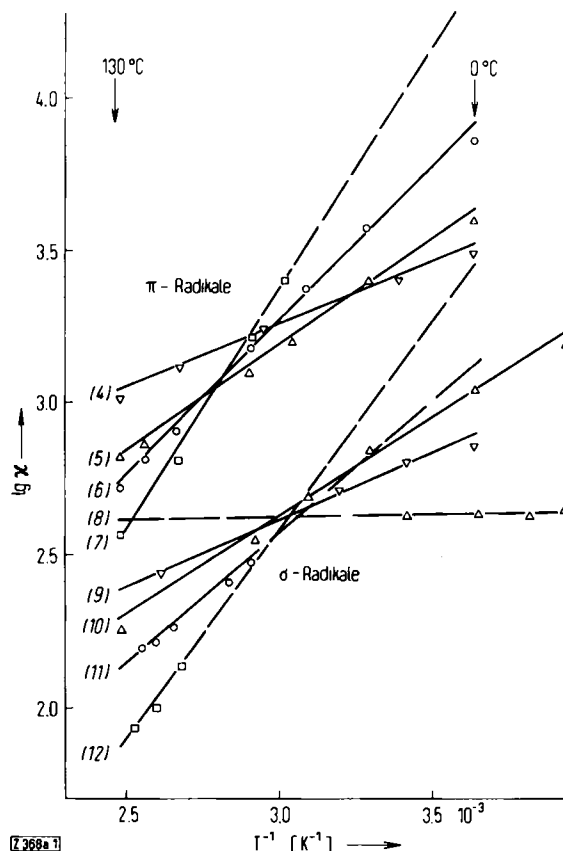

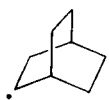
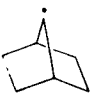


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Selektivität  $\kappa$  einiger  $\pi$ - und  $\sigma$ -Radikale [7] (siehe Tabelle 1) im Konkurrenzsystem  $BrCCl_3/CCl_4$ . Aus Raumgründen sind nicht alle in Tabelle 1 aufgeführten Radikale berücksichtigt worden.

Außerdem nehmen ab  $80^\circ C$  bei den  $\pi$ - und den  $\sigma$ -Radikalen mit steigender Temperatur die Unterschiede der Selektivitäten nicht wie erwartet ab, sondern sie werden größer. Eine Struktur-Selektivitätsbeziehung existiert in diesem Konkurrenzsystem nicht, weil die Selektivitätsreihe entscheidend von der Temperatur abhängig ist.

Im Gegensatz hierzu zeigen die Unterschiede in den Aktivierungsenthalpien eine gleichmäßige, von der Temperatur unabhängige Abstufung (Tabelle 1). Die Aktivierungsparameter erhält man aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt

Tabelle 1. Differenzen der Aktivierungsenthalpien [kcal/mol] (mittlerer Fehler  $\pm 5\%$ ) und der Aktivierungsentropien [cal  $K^{-1} mol^{-1}$ ] (mittlerer Fehler  $\pm 10\%$ ) von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Radikalen im Konkurrenzsystem  $BrCCl_3/CCl_4$ .

$\pi$ -Radikal	$\cdot CH_3$ (4)	$1-\dot{C}_6H_{13}$	$1-\dot{C}_7H_{15}$	$1-\dot{C}_8H_{17}$ (5)	$C_4H_9C(CH_3)_2\dot{C}H_2$ [3]	$2-\dot{C}_8H_{17}$ (6)
$\Delta H_{Cl}^\ddagger - \Delta H_{Br}^\ddagger$	2.1	3.3	3.3	3.4	5.5	4.7
$\Delta S_{Cl}^\ddagger - \Delta S_{Br}^\ddagger$	-9.3	-5.9	-5.6	-5.3	+1.2	-0.8
$\pi$ -Radikal	$c-\dot{C}_6H_{11}$	$c-C_7H_{13}$			$C_8H_{17}-\dot{C}(CH_3)_2$ (7)	$CH_3\dot{C}(C_2H_5)_2$
$\Delta H_{Cl}^\ddagger - \Delta H_{Br}^\ddagger$	4.3	4.6	4.7	4.7	7.8	8.8
$\Delta S_{Cl}^\ddagger - \Delta S_{Br}^\ddagger$	-1.4	-1.2	-1.0	0.0	+8.0	+10.5
$\sigma$ -Radikal	$CH_2=\dot{C}H$ (8)	$c-\dot{C}_3H_5$ (9)		$\dot{C}_6H_5$ (11) [3]	$2-t-C_4H_9-\dot{C}_6H_4$ (12) [3]	
$\Delta H_{Cl}^\ddagger - \Delta H_{Br}^\ddagger$	0.13	1.9	2.7	3.4	6.9	
$\Delta S_{Cl}^\ddagger - \Delta S_{Br}^\ddagger$	-11.7	-6.4	-3.5	-1.5	+8.5	

im Eyring-Diagramm nach Gl. (d), die sich durch Subtraktion der Gleichungen (b) und (c) ergibt.

$$\lg \frac{k_{Br}}{T} = \lg \frac{k}{h} + \frac{\Delta S_{Br}^*}{2.303 R} - \frac{\Delta H_{Br}^*}{2.303 R \cdot T} \quad (b)$$

$$\lg \frac{k_{Cl}}{T} = \lg \frac{k}{h} + \frac{\Delta S_{Cl}^*}{2.303 R} - \frac{\Delta H_{Cl}^*}{2.303 R \cdot T} \quad (c)$$

$$\lg \frac{k_{Br}}{k_{Cl}} = \frac{\Delta H_{Cl}^* - \Delta H_{Br}^*}{2.303 R \cdot T} - \frac{\Delta S_{Cl}^* - \Delta S_{Br}^*}{2.303 R} \quad (d)$$

Die Daten in der Tabelle 1 zeigen, daß bei den  $\pi$ - und den  $\sigma$ -Radikalen die Differenzen der Aktivierungsenthalpien mit steigender Abschirmung des radikalischen Zentrums zunehmen. So erhält man eine lineare Korrelation zwischen den Aktivierungsenthalpien und den sterischen  $E_s$ -Parametern<sup>[8]</sup>. Bei diesen radikalischen Konkurrenzreaktionen dominieren demnach sterische Faktoren. Rückschlüsse auf strukturbedingte Eigenschaften der Zwischenstufen lassen sich nur ziehen, wenn auch die Differenzen der Aktivierungsentropien berücksichtigt werden; eine Struktur-Selektivitätsdiskussion kann dagegen zu völlig falschen Resultaten führen<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 24. November 1975 [Z 368a]

[1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 82, 783 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 751 (1970).

[2] J. E. Leffler u. E. Grunwald: *Rates and Equilibria of Organic Reactions*. Wiley, New York 1963, S. 162.

[3] K. Herwig, P. Lorenz u. C. Rüchardt, *Chem. Ber.* 108, 1421 (1975).

[4] B. Giese, S. Gantert u. A. Schulz, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3583.

[5] C. L. Hill u. G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 870 (1974).

[6] Die meisten Selektivitätswerte der aus Perestern erhaltenen Radikale sind [3] entnommen.

[7]  $\pi$ -Radikale sind Teilchen, die ein ungepaartes Elektron im p-Orbital tragen. Bei den hier untersuchten  $\sigma$ -Radikalen besetzt das einsame Elektron ein Orbital mit  $sp^2$ -Charakter. Vorversuche zeigten, daß  $sp^3$ -hybridisierte Radikale (Brückenkopf-Radikale) möglicherweise eine eigene Gerdenschär bilden.

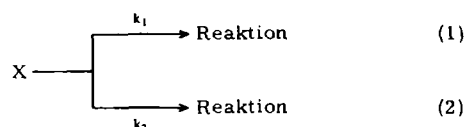
[8] T. Fujita, C. Takayama u. M. Nakajima, *J. Org. Chem.* 38, 1623 (1973).

[9] B. Giese, *Angew. Chem.* 88, 161 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, Nr. 3 (1976).

## Die isoselektive Beziehung: Grenzen und Aussichten der Struktur-Selektivitätsdiskussion<sup>[\*\*]</sup>

Von Bernd Giese<sup>[\*]</sup>

Die Beobachtung, daß sich die Selektivitätsreihen der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Radikale  $R$  im Konkurrenzsystem  $BrCCl_3/CCl_4$  zwischen 40 und 80 °C umkehren<sup>[1]</sup>, ist von grundsätzlicher Bedeutung für die Anwendbarkeit des Prinzips der kinetischen Selektivität<sup>[2]</sup>. Voraussetzung für jede Struktur-Selektivitätsdiskussion ist die Existenz einer linearen „freien Energie“-Beziehung<sup>[3]</sup> zwischen den Aktivierungsdaten der Konkurrenzreaktionen (1) und (2) und sterischen, induktiven, mesomeren oder beliebigen anderen Strukturparametern<sup>[4]</sup> ( $X$  = Zwischenstufe der Reaktionen).



Diese Bedingung läßt sich in Form der isokinetischen Beziehung formulieren<sup>[5]</sup>:

[\*] Dr. B. Giese  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Albertstraße 21, 7800 Freiburg

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

$$\begin{array}{l} \Delta H_1^* = \beta_1 \cdot \Delta S_1^* \\ \Delta H_2^* = \beta_2 \cdot \Delta S_2^* \end{array} \quad (3)$$

$\delta$  gibt an, daß nur die Änderungen der Aktivierungsdaten bei struktureller Variation von  $X$  verglichen werden. Die Proportionalitätsfaktoren  $\beta_1$  bzw.  $\beta_2$  sind die isokinetischen Temperaturen, bei denen die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  bzw.  $k_2$  innerhalb einer Reaktionsserie zusammenfallen. Diese isokinetischen Temperaturen liegen meist weit oberhalb des Meßbereichs und haben häufig nur den Wert von Rechengrößen, deren physikalische Bedeutung umstritten ist<sup>[5]</sup>. Stehen die Reaktionen (1) und (2) mit den gleichen Strukturparametern in einer linearen Beziehung, so sind auch die Änderungen ihrer Aktivierungsdaten miteinander korrelierbar:

$$\Delta H_2^* = \alpha_H \cdot \Delta H_1^* \quad (5)$$

$$\Delta S_2^* = \alpha_S \cdot \Delta S_1^* \quad (6)$$

Die Proportionalitätsfaktoren  $\alpha_H$  und  $\alpha_S$  spiegeln die Empfindlichkeit der Reaktionen (1) und (2) gegenüber der Variation der Zwischenstufe  $X$  wider. Das Einführen von zwei Proportionalitätsfaktoren läßt die Möglichkeit offen, daß sich die strukturelle Modifikation von  $X$  auf die Differenzen der Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien unterschiedlich auswirken kann.

Das Zusammenfallen der Selektivitätswerte  $k_1/k_2$  in einem Punkt ist nach Gl. (7) definiert:

$$\delta \lg(k_1/k_2) \equiv 0 \quad (7)$$

Die Temperatur, bei der die Selektivität von der Variation der Zwischenstufe  $X$  unabhängig wird, ergibt sich damit aus der Eyring-Gleichung zu:

$$0 \equiv \delta \lg \frac{k_1}{k_2} = \frac{\delta \Delta H_2^* - \delta \Delta H_1^*}{2.303 \cdot R \cdot T_{is}} - \frac{\delta \Delta S_2^* - \delta \Delta S_1^*}{2.303 \cdot R} \quad (8)$$

$$T_{is} = \frac{(\alpha_H - 1) \delta \Delta H_1^*}{(\alpha_S - 1) \delta \Delta S_1^*} = \frac{\alpha_S (\alpha_H - 1) \delta \Delta H_2^*}{\alpha_H (\alpha_S - 1) \delta \Delta S_2^*} \quad (9)$$

Diese Temperatur  $T_{is}$ , aus Gl. (8) in Gl. (9) eliminierbar, soll als isoselektive Temperatur bezeichnet werden. Die Kombination der Gleichungen (3), (4) und (9) zeigt den Zusammenhang zwischen der isoselektiven Temperatur und den isokinetischen Temperaturen der Einzelreaktionen.

$$T_{is} = \frac{\alpha_H - 1}{\alpha_S - 1} \beta_1 = \frac{\alpha_S (\alpha_H - 1)}{\alpha_H (\alpha_S - 1)} \beta_2 \quad (10)$$

Nur wenn  $\alpha_S = \alpha_H$  ist, der Einfluß der strukturellen Variation in  $X$  auf die Unterschiede der Aktivierungsentropien und Aktivierungsenthalpien beim Übergang von Reaktion (1) nach Reaktion (2) gleich groß wird, ist die isoselektive Temperatur  $T_{is}$  identisch mit den isokinetischen Temperaturen  $\beta_1$  und  $\beta_2$  und liegt damit in den meisten Fällen weit außerhalb des Meßbereichs.

$$\alpha_S = \alpha_H: \quad T_{is} = \beta_2 = \beta_1$$

Ist, wie bei den Reaktionen von Kohlenstoff-Radikalen mit  $BrCCl_3/CCl_4$ , die Änderung der Aktivierungsentropien größer als die Änderung der Aktivierungsenthalpien<sup>[1]</sup>, dann rückt der isoselektive Punkt nach tieferen Temperaturen und kann in den Meßbereich fallen<sup>[6]</sup>.

$$\alpha_S > \alpha_H: \quad T_{is} < \beta_2 < \beta_1$$