

Abb. 1. Absorptionsspektren der vollständig protonierten, radikalischen Zwischenstufen (5) (oberes Spektrum) und (4) (unteres Spektrum) bei 22°C. Die Spektren wurden an mit Argon gesättigten Lösungen (1 mol/l Isopropanol, pH=1) der Perchloratsalze der Komplexe (1) bzw. (2) aufgenommen.
 □ [(2)] = 2 · 10⁻⁵ mol/l, Pulsintensität 80 rad; ○ [(2)] = 3 · 10⁻⁴ mol/l, Pulsintensität 860 rad; ● [(1)] = 2 · 10⁻⁵ mol/l, Pulsintensität 80 rad; ▲ [(1)] = 1 · 10⁻⁴ mol/l, Pulsintensität 800 rad.

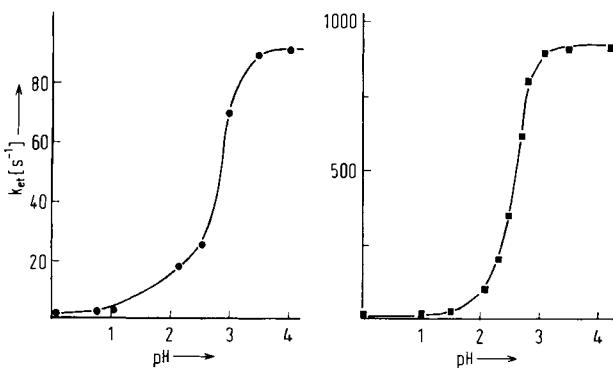
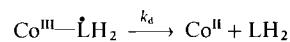
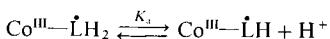


Abb. 2. Abhängigkeit der intramolekularen ET-Geschwindigkeitskonstanten, k_{et} [s^{-1}], der Radikale (4) (links) und (5) (rechts) vom pH-Wert (22°C).

Die Radikale (4) und (5) zerfallen intramolekular nach einem Prozeß *erster Ordnung* unter Bildung von einem Co^{II}-Ion pro Radikalkation; und zwar *unabhängig* von der Komplezkonzentration und der Pulsintensität, aber abhängig vom pH-Wert (0–4) [Abb. 2]. Das Verhältnis der durch Pulse produzierten $(CH_3)_2\dot{C}-OH$ -Radikale zu Co^{II}-Produkt ist 1:1; im Gegensatz dazu disproportioniert an Co^{III} koordiniertes *p*-Nitrobenzoato-Radikal bei hohen H⁺-Konzentrationen ohne Bildung von Co^{III}^[3, 6]. Die zweifach protonierten und die einfach protonierten Formen von (4) und (5) zerfallen unterschiedlich schnell^[5]; erstere haben die größere Lebensdauer, sie entstehen bei hohen H⁺-Konzentrationen. Die pK_a-Werte konnten aus Abbildung 2 „kinetisch“ bestimmt werden (2.7 für (4) und 2.6 für (5)); sie stimmen gut mit spektralphotometrisch gefundenen Werten überein.



(3) reagiert ebenfalls mit $(CH_3)_2\dot{C}-OH$ unter *direkter* Reduktion von Co^{III} ($k = (9 \pm 2) \cdot 10^8$ l/mol·s, 22°C, pH=5) ohne Bildung einer radikalischen Zwischenstufe. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß die Spindichte der Radikale (4) und (5) an den N-Atomen des Aziridinrings am größten ist. Ist eines dieser N-Atome an ein Co^{III}-Zentrum koordiniert, so kann der Elektronentransfer sehr viel schneller ablaufen als in (4) oder (5).

Eingegangen am 19. Mai,
in geänderter Fassung am 29. Mai 1978 [Z 10]

- [1] A. Haim, Acc. Chem. Res. 8, 264 (1975).
- [2] E. S. Gould, J. Am. Chem. Soc. 94, 4360 (1972); H. Specker, K. Wieghardt, Inorg. Chem. 16, 1290 (1977).
- [3] K. Wieghardt, H. Cohen, D. Meyerstein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 388 (1978); D. Meyerstein, W. A. Mulac, Inorg. Chem. 9, 1762 (1970); H. Cohen, D. Meyerstein, ibid. 13, 2434 (1974).
- [4] Bei 22°C ist $k_{(4)} = (4.0 \pm 0.6) \cdot 10^8$ l/mol·s und $k_{(5)} = (4.2 \pm 0.4) \cdot 10^8$ l/mol·s. Freie Pyrazincarbonsäure reagiert unter Bildung eines stabilen Radikals ($k \approx 8.5 \cdot 10^8$ l/mol·s).
- [5] Für (4) bei 22°C: $k_p = 92 \pm 9 s^{-1}$ und $k_d = 2.0 \pm 1.0 s^{-1}$, für (5): 900 ± 90 bzw. $18 \pm 4 s^{-1}$.
- [6] M. G. Simic, M. Z. Hoffman, N. V. Brezniak, J. Am. Chem. Soc. 99, 2166 (1977).

σ_f -Parameter, ein Maß der Vorderseitenspannung von Alkylgruppen^[**]

Von Hans-Dieter Beckhaus^[*]

Der Einfluß von Strukturänderungen auf die Reaktivität von Molekülen wird oft qualitativ durch sterische Effekte gedeutet. Es gelingt jedoch selten eine quantitative Beschreibung, z.B. als lineare „Freie Energie“-Beziehung^[1]. Ein Grund dafür ist, daß die bekannten sterischen Substituentenparameter E_S , E_S^0 , E_S^1 ^[1] und v ^[2] durch Reaktionsgeschwindigkeiten von Bezugsreaktionen definiert wurden. Deshalb sind sie nicht frei von zusätzlichen, die Reaktivität bestimmenden Faktoren. Zudem differenzieren sie nicht zwischen sterischen Effekten unterschiedlicher Natur, wie Enthalpie- und Entropie-Einflüssen. Wenn Substituentenkonstanten komplexe Effekte widerspiegeln, verlieren sie an Aussagekraft und Anwendungsbreite^[3].

Neue Wege bei der Analyse sterischer Effekte wurden durch Verwendung empirischer Kraftfeldrechnungen beschritten^[4]. Bei verschiedenen Reaktionen wurde eine lineare Beziehung zwischen der Änderung der freien Aktivierungsenthalpie und der Änderung der Spannungsenergie zwischen Grund- und Übergangszustand festgestellt^[5, 8b]. Dieses Verfahren wird sich jedoch für absehbare Zeit wegen der unvollständigen Parametrisierung der Kraftfelder auf die meisten Reaktionen nicht anwenden lassen. Einen Ausweg fand DeTar^[6] für die sauer katalysierte Veresterung von Carbonsäuren, indem er Alkane als Modelle für Grund- und Übergangszustand zur Berechnung heranzog (vgl. [9]).

Zur Herleitung neuer sterischer Substituentenkonstanten, die ein Maß für die Vorderseitenspannung („F strain“)^[7] der Substituenten sein sollen, benutzten wir ebenfalls Kohlenwas-

[*] Dr. H.-D. Beckhaus
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.

serstoffe als Modelle. Die Vorderseitenspannung, d. h. die sterische Repulsion der angreifenden oder austretenden Gruppe einer Reaktion, wird häufig – z. B. bei der Bildung und Verseifung von Carbonsäureestern^[1], der Thermolyse hochsubstituierter Ethane^[8], der Chromsäure-Oxidation von sekundären Alkoholen^[9a], der Reduktion von Ketonen mit Tetrahydridoborat^[9b], bei Radikalreaktionen wie der Termination (vgl. ^[8a]) und der Halogenübertragung^[10] – als dominierender Faktor für die Reaktivität angesehen. Die sterische Wechselwirkung eines Substituenten (R) mit dem Molekülrumpf hängt ab von Abstand, Größe und Form des letzteren, der als sterisches Widerlager fungiert. Für die neuen sterischen Parameter $\mathcal{S}_f(R)$ wurden als Molekülrumpf Methyl- und *tert*-Butyl-Reste, die beiden Alkylgruppen höchstmöglicher Symmetrie, gewählt. Definiert wurden die \mathcal{S}_f -Werte [Gl. (a)] als Differenz der Bildungsenthalpien des *tert*-Butyl-Derivates von R, $\Delta H_f^0[R-C(CH_3)_3]$, und des Methyl-Derivates, $\Delta H_f^0[R-CH_3]$. Das additive Glied in Gl. (a) entsteht bei der Normierung auf $\mathcal{S}_f(CH_3)=0$.

$$\mathcal{S}_f(R) = \Delta H_f^0[R-C(CH_3)_3] - \Delta H_f^0[R-CH_3] + 8.87 \quad [10^4 \text{ J/mol}] \quad (\text{a})$$

Die Bildungsenthalpien wurden einheitlich mit dem Kraftfeld nach Engler-Schleyer^[4b] errechnet^[11]. Die \mathcal{S}_f -Werte einer Auswahl einfacher und cyclischer Alkylgruppen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

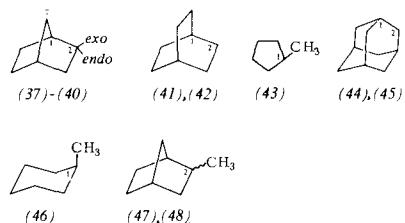


Tabelle 1. Sterische Substituenten-Konstanten $\mathcal{S}_f(R) [10^4 \text{ J mol}^{-1}]$ für acyclische und cyclische Alkylreste.

R	\mathcal{S}_f	R	\mathcal{S}_f
(1) CH ₃	≡ 0	(31) cyclo-C ₄ H ₇	-0.21
(2) C ₂ H ₅	0.86	(32) C ₈ H- (Cubyl)	-0.04
(3)-(8) CH ₂ (CH ₂) _n CH ₃ (n)	0.89(1), 0.86(2), 0.85(3-5), 0.84(6)	(33) cyclo-C ₃ H ₅	1.33
(9) CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	0.85	(34) cyclo-C ₅ H ₉	1.81
(10) CH ₂ -cyclo-C ₆ H ₁₁	1.36	(35) cyclo-C ₆ H ₁₁	2.29
(11) CH ₂ CH(CH ₃) ₂	1.86	(36) cyclo-C ₇ H ₁₃	2.94
(12) CH ₂ C(CH ₃) ₃	2.29	(37) 2-exo-	1.83
(13) CH ₂ C(CH ₃) ₂ C ₄ H ₉	3.24	(38) 1-	2.57
(14) CH(CH ₃) ₂	2.29	(39) 2-endo-	2.71
(15) CH(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	2.51	(40) 7-	3.11
(16) CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃	2.78	(41) 2-	2.37
(17) CH(CH ₃) ₂ C ₄ H ₁₃	2.87	(42) 1-	3.49
(18) CH(C ₂ H ₅) ₂	3.29	(43) 1-	3.81
(19) CH(CH ₃)C(CH ₃) ₃	4.93	(44) 1-	4.08
(20) CH[CH(CH ₃) ₂] ₂	5.61	(45) 2-	4.45
(21) CH(C ₂ H ₅) ₂ C(CH ₃) ₃	7.26	(46) 1-	4.92
(22) CH(C(CH ₃) ₂) ₂	10.68	(47) 2-exo-	4.98
(23) CH(1-Adamantyl) ₂	12.65	(48) 2-endo	6.20
(24) C(CH ₃) ₃	3.82		
(25) C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	4.36		
(26) C(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	4.40		
(27) C(CH ₃) ₂ C ₈ H ₁₇	4.85		
(28) C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅) ₂	5.26		
(29) C(C ₂ H ₅) ₃	6.28		
(30) C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃	7.51		

Weil die \mathcal{S}_f -Konstanten die sterische Repulsion der Reste R durch ein symmetrisches Widerlager reflektieren, enthalten sie keine konformativen Zusatzeffekte, wie „gear“-^[12a] oder

„cogwheel“-Effekte^[12b]. Das prädestiniert sie für die Analyse von Reaktionen, bei denen neben der Vorderseitenspannung keine „gear“-Effekte zur Wirkung kommen. Dies wird z. B. für exotherme Reaktionen von Radikalen wie Termination und Halogenübertragung erwartet^[10b].

Darüber hinaus sollten \mathcal{S}_f -Werte beim Aufspüren von „gear“-artigen Wechselwirkungen der Substituenten mit dem Reaktionszentrum nützlich sein. Dies sei hier am Beispiel der säurekatalysierten Veresterung von Carbonsäuren demonstriert.

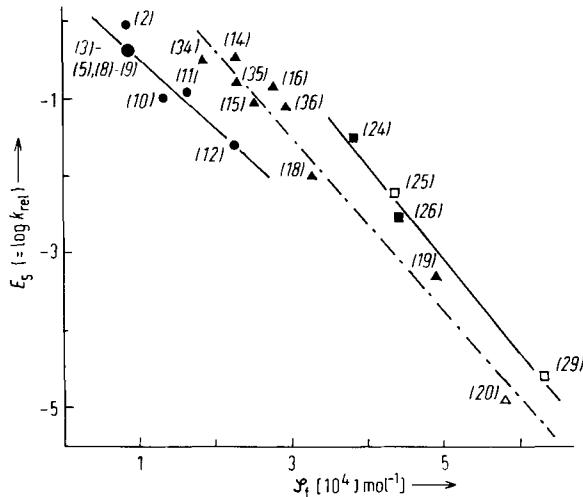


Abb. 1. Korrelationen der E_s -Werte ($=\log k_{\text{rel}}$) aus der säurekatalysierten Veresterung von Carbonsäuren ($R-COOH$) mit \mathcal{S}_f -Werten; bei offenen Zeichen Meßwerte nach P. J. Sniegowski, J. Org. Chem. 41, 2058 (1976), die übrigen nach [1]. Korrelationskoeffizienten: R = prim-Alkyl (●), r = -0.962 (9 Werte); R = sec-Alkyl (▲), r = -0.972 (8 Werte); R = tert-Alkyl (■), r = 0.994 (4 Werte). Die Unterschiede der Achsenabschnitte sind nach dem Student-T-Test hochsignifikant (Vertrauensbereich 99.9%).

Diese Reaktion wird durch die Zunahme der sterischen Spannung bei der Umwandlung des Carbonyl-C-Atoms der Carbonsäure ($R-COOH$) in ein vierfach koordiniertes C-Atom im Übergangszustand sterisch behindert^[1, 6]. Im Grundzustand können die Alkylgruppen R der Repulsion, die von der flachen Carboxygruppe ausgeht, je nach Zahl der Substituenten am α -C-Atom von R in unterschiedlichem Maße durch Rotation um die R-COOH-Bindung ausweichen. Der α -Substituent in primären R findet immer eine „konformative Lücke“, die beiden α -Substituenten in sekundären R können weniger leicht ausweichen, und tertiäre Reste R erfahren die volle Repulsion. Weil diese Ausweichmöglichkeiten im Übergangszustand eingeschränkt werden, sollten sie sich als Reaktivitätsunterschiede zu erkennen geben. Beim Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten ($\log k_{\text{rel}} = E_s$) mit den \mathcal{S}_f -Parametern werden für primäre, sekundäre und tertiäre Reste R je eine lineare Korrelation mit ähnlicher Steigung aber signifikant unterschiedlichen Achsenabschnitten erhalten (Abb. 1). Dies ist als Hinweis darauf zu werten, daß die E_s -Parameter mit einem Zusatzeffekt belastet sind, der von der Anzahl der H-Atome am α -C-Atom von R abhängt. Wahrscheinlich wird dieser Effekt vorwiegend durch die konformativen Besonderheiten der Carbonsäuren verursacht.

Wie dieses und ein weiteres Beispiel^[10b] zeigen, erweisen sich die \mathcal{S}_f -Werte als nützliches Instrument zur Analyse von „F strain“-Effekten auf die Reaktivität. Sie können leicht auch für sehr sperrige Gruppen, z. B. (24) und (25), und viele ungesättigte^[11b] Kohlenwasserstoff-Reste errechnet werden.

Eingegangen am 20. April 1978 [Z 993a]

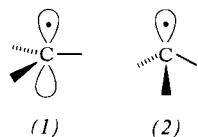
[1] Zusammenfassung: J. Shorter in N. B. Chapman, J. Shorter: Advances in Linear Free Energy Relationships. Plenum Press, London 1972;

- S. H. Unger, C. Hansch, Prog. Phys. Org. Chem. 12, 91 (1976); H. Förster, F. Vögtle, Angew. Chem. 89, 443 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 429 (1977).
- [2] v wurde als Durchmesser der Substituenten definiert, die Zahlenwerte von v für alle Alkylgruppen (Ausnahmen: Me und *t*Bu) wurden jedoch aus den Geschwindigkeiten der Bildung und Verseifung von Carbonsäureestern errechnet: M. Charton, J. Am. Chem. Soc. 97, 1552, 3691 (1975).
- [3] C. G. Swain, E. C. Lupton, J. Am. Chem. Soc. 90, 4328 (1968). Weil herkömmliche Substituentenparameter nicht zwischen Enthalpie- und Entropie-Effekten unterscheiden, konnten bisher nur isokinetische Reaktionen in linearen „Freie Energie“-Beziehungen behandelt werden: vgl. O. Exner, Prog. Phys. Org. Chem. 10, 411 (1973).
- [4] a) N. L. Allinger, Adv. Phys. Org. Chem. 13, 1 (1976); b) E. M. Engler, J. D. Andose, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 8005 (1973); c) N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller, D. H. Wertz, ibid. 93, 1637 (1971); d) J. D. Andose, K. Mislow, ibid. 96, 2186 (1974).
- [5] R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 93, 3189 (1971); J. L. Fry, E. M. Engler, P. v. R. Schleyer, ibid. 94, 4628 (1972).
- [6] D. F. DeTar, J. Am. Chem. Soc. 96, 1254 (1974); D. F. DeTar, C. J. Tenpas, ibid. 98, 4567, 7903 (1976).
- [7] H. C. Brown, M. D. Taylor, H. Bartolomay, J. Am. Chem. Soc. 66, 435 (1944); J. Slutsky, R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, W. C. Dickason, H. C. Brown, ibid. 96, 1969 (1974).
- [8] a) H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, Chem. Ber. 110, 878 (1977); b) C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, S. Werner, R. Winiker, Angew. Chem. 89, 913 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 875 (1977); c) H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, Chem. Ber. 111, 72 (1978).
- [9] a) P. Müller, J. C. Perlberger, J. Am. Chem. Soc. 97, 6862 (1975); 98, 8407 (1976); b) J. C. Perlberger, P. Müller, ibid. 99, 6316 (1977).
- [10] a) B. Giese, Angew. Chem. 88, 723 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 688 (1976); b) B. Giese, H.-D. Beckhaus, ibid. 90, 635 (1978) bzw. 17, Nr. 8 (1978).
- [11] a) Die Energie-Einheit 10^4 J/mol wurde gewählt, um handliche Zahlenwerte für die \mathcal{S}_f -Parameter zu erhalten. b) Die mit dem Kraftfeld nach Allinger (1971) [4c] errechneten analogen Differenzen $\Delta H_f^\ddagger(R-t\text{Bu}) - \Delta H_f^\ddagger(R-\text{Me})$ ließen sich linear mit den \mathcal{S}_f -Werten korrelieren (Steigung $a=1.06$). Damit ist die Berechnung des \mathcal{S}_f -Wertes von Alkenyl-Resten und solchen mit Phenylringen [4d] prinzipiell möglich.
- [12] a) A. Liden, C. Roussel, T. Lilje fors, M. Chanon, R. E. Carter, J. Metzger, J. Sandstrom, J. Am. Chem. Soc. 98, 2853 (1976); b) H. Kwart, S. Alekman, ibid. 90, 4482 (1968).

Vorderseitenspannung von π - und σ -Radikalen^[**]

Von Bernd Giese und Hans-Dieter Beckhaus^[*]

Radikale werden in die ebenen π -Radikale (1) und die abgewinkelten σ -Radikale (2) unterteilt.



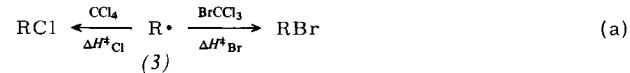
Aus der Temperaturabhängigkeit der ^{13}C - und ^1H -Kopplungskonstanten von ESR-Spektren^[1] wurde geschlossen, daß mit zunehmendem Alkylierungsgrad am radikalischen Kohlenstoffatom die pyramidale Konformation energetisch bevorzugt wird^[2]. Während das Methyl-Radikal planar ist (π -Radikal), soll z. B. das *tert*-Butyl-Radikal nahezu tetraedrische Geometrie besitzen (σ -Radikal)^[1, 2]. Neuere Untersuchungen weisen darauf hin, daß die Abwinkelung des *tert*-Butyl-Radikals von den Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur verursacht wird^[3]. Ohne diesen Matrixeffekt soll das *tert*-Butyl- wie das Methyl-Radikal ebene Geometrie aufweisen^[3].

[*] Prof. Dr. B. Giese [+], Dr. H.-D. Beckhaus
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[+] Korrespondenzautor. Neue Adresse:
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

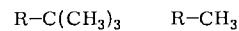
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Für eine einheitliche Struktur der Alkyl-Radikale oberhalb 273 K in wenig polaren Lösungsmitteln wie CCl_4 spricht auch unsere Beobachtung^[4], daß die Reaktionen von Methyl- sowie *prim*-, *sec*- und *tert*-Alkyl-Radikalen im Konkurrenzsystem $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$



durch eine gemeinsame isoselektive Beziehung beschrieben werden^[4], die sich deutlich von der isoselektiven Beziehung der σ -Radikale unterscheidet.

Um weiteren Einblick in die Vorzugskonformation der Alkyl-Radikale zu bekommen, haben wir eine Methode entwickelt, die auf der unterschiedlichen sterischen Abschirmung der radikalischen Kohlenstoffatome basiert. So sollten wegen ihrer planaren Anordnung π -Radikale (1) eine größere Vorderseitenspannung („front strain“) haben als gleichsubstituierte σ -Radikale (2), weil deren Substituenten nach hinten abgebeugt sind. Die Vorderseitenspannung der Gruppen R kann aus den Unterschieden zwischen den Bildungsenthalpien der Kohlenwasserstoffe (4) und (5) berechnet werden^[5]. Als Radikalreaktion eignet sich der Halogeneinfang nach Gl. (a), der von sterischen Parametern der Radikale (3) gelenkt wird^[6].



Trägt man die experimentell bestimmten Aktivierungsenthalpien $\Delta H_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta H_{\text{Br}}^\ddagger$ der radikalischen Konkurrenzreaktion (a)^[4] gegen die aus (4) und (5) berechneten Werte der Vorderseitenspannung \mathcal{S}_f auf, so werden zwei Geraden erhalten (Abb. 1).

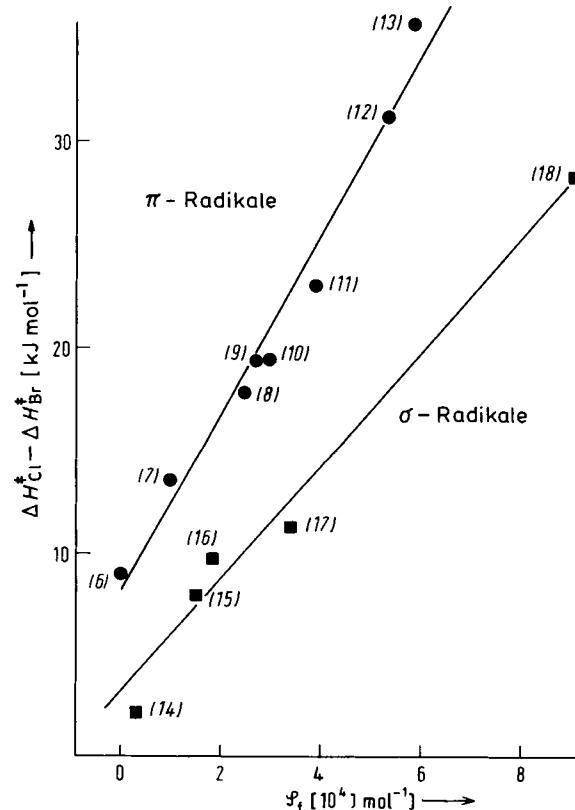


Abb. 1. Abhängigkeit der Aktivierungsenthalpiedifferenzen $\Delta H_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta H_{\text{Br}}^\ddagger$ der Halogenabstraktion (a) von den aus den Bildungsenthalpien von (4) und (5) berechneten Vorderseitenspannungen \mathcal{S}_f . (6): CH_3 , (7): $1-\text{C}_6\text{H}_13$, (8): $c-\text{C}_6\text{H}_{11}$, (9): 2-Bicyclo[2.2.2]octyl, (10): $2-\text{C}_8\text{H}_{17}$, (11): $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$, (12): $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}(\text{CH}_3)_2$, (13): $\text{CH}_3\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (14): $\text{CH}_2 = \text{CH}$, (15): $c-\text{C}_5\text{H}_5$, (16): C_6H_5 , (17): 7-Norbornyl, (18): $2-t\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4$.