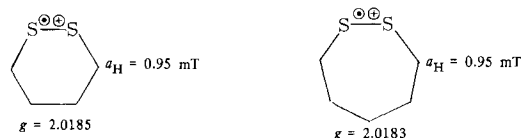


Abb. 1. Das instabile 1,2-Dithiolan lässt sich in Benzol-Lösung durch Oxidation von 1,3-Propandithiol mit Iod unter Ausschluß von Licht und unter Zusatz des Polymerisationsinhibitors Et_3N herstellen und nach Abziehen des Lösungsmittels bei 300 K durch rasches Erwärmen auf 350 K in ein Photoelektronen-Spektrometer verdampfen [1]. Die erste PE-Bande mit „vertikalem“ Maximum bei 8.22 eV ist von der zweiten, ebenfalls einer Schwefelelektronenpaar-Kombination zuzuordnenden Ionisierung 1.75 eV entfernt und erstreckt sich mit ihrem niederenergetischen Fuß bis etwa 7.3 eV. Die Einelektronen-Oxidation mit $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ergibt ein persistentes Radikalkation, dessen $\text{CS}^{\oplus\oplus}\text{SC}$ -Gerüst nach geometrie-optimierten INDO-Open-Shell-Berechnungen völlig eingeebnet sein sollte. Das Tieftemperatur-ESR-Spektrum zeigt entsprechend den beiden verschiedenartigen Paaren benachbarter Methylenprotonen ein Triplett von Triplets. Bei Randverstärkung werden die ^{33}S -Isotopenkopplungen von 1.33 mT sichtbar; der Faktor $g = 2.0183$ ist gegenüber dem des freien Elektrons $g = 2.0023$ stark erhöht. Die zentrale Methylen-Brücke beginnt oberhalb 200 K merklich durchzuschwingen, und bei 300 K beobachtet man das Quintett der vier nun innerhalb der ESR-Zeitskala äquivalenten Nachbarprotonen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Linienformen wird für 1,2-Dithiolan-Radikalkation eine Aktivierungsbarriere von etwa 8 kJ/mol abgeschätzt [1].

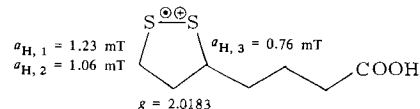
penkopplung eine hohe Spindichte an den Schwefelzentren^[7,8]. Die Interpretation der ESR-Daten wird durch INDO-Open-Shell-Rechnungen gestützt; die Bindungsverkürzung $\Delta d_{\text{S}^{\oplus\oplus}\text{S}}$ sollte etwa 10 pm betragen^[1].

Sechsring- und Siebenringdisulfide können zu den homologen 1,2-Dithian- bzw. 1,2-Dithiepan-Radikalkationen oxidiert werden, welche erwartungsgemäß – die überwiegend in der Disulfidbrücke lokalisierte positive Ladung wird teilweise hyperkonjugativ auf die benachbarten Methylengruppen übertragen – vergleichbare ESR-Spektren aufweisen:



Unterschiede zeigen sich hingegen beim Austausch der H_2C - gegen $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ -Kettenglieder: 4,4-Dimethyl-Substitution des 1,2-Dithiolan-Radikalkations erhöht die Aktivierungsbarriere für die Molekülfuktuation (Abb. 1) von 8 auf 18 kJ/mol. Besonders ausgeprägt ist eine solche Versteifung des Molekülgerüsts beim 4,4,6,6-Tetramethyl-1,2-dithiepan-Radikalkation, das bei 300 K lediglich ein Triplett für die zwei benachbarten axialen Methylenprotonen zeigt.

Die selektive $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Oxidation ermöglicht es, auch biologische Wirkstoffe wie α -Liponsäure, die als Coenzym bei der Brenztraubensäure-Decarboxylierung eine wichtige Rolle spielt^[9], in ihre Radikalkationen umzuwandeln:



Eingegangen am 5. Mai 1980 [Z 588]

- [1] Dissertation U. Stein, Universität Frankfurt 1979. Für Dialkyldisulfide gelten die Regressionen $d_{\text{SS}} = 209 - 0.073 \omega(\text{CS}-\text{SC})$ mit $SE = 1.3$ pm sowie $\Delta E_{1,2} = 0.13 + 1.78[\cos \omega(\text{CS}-\text{SC})]$ mit $SE = 0.1$ eV.
- [2] Vgl. P. H. Laur in A. Senning: Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Vol. III. Marcel Dekker, New York 1972, S. 112f.; R. Steudel, Angew. Chem. 87, 683 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 655 (1975). S_2O -Struktur: R. Steudel, T. Sandorf, R. Reinhard, ibid. 89, 757 (1977) bzw. 16, 716 (1977).
- [3] Vgl. H. Bock, G. Wagner, Angew. Chem. 84, 119 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 150 (1972); Chem. Ber. 107, 68 (1974); M. F. Guimon, C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, Tetrahedron Lett. 1975, 441; B. Solouki, H. Bock, Inorg. Chem. 16, 665 (1977).
- [4] J. Gillbro [Chem. Phys. 4, 476 (1974)] sowie R. L. Petersen, D. J. Nelson, M. C. R. Symons [J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1978, 225] konnten nach γ -Bestrahlung das instabile $\text{H}_3\text{CS}^{\oplus\oplus}\text{SCH}_3$ nachweisen. Bekannt sind auch Komplexe $\text{R}_2\text{S}^{\oplus\oplus}\text{SR}_2$ mit „SS-Dreielektronenbindung“ [W. K. Musker, T. L. Wolford, P. B. Roush, J. Am. Chem. Soc. 100, 6416 (1978); K.-D. Asmus, Acc. Chem. Res. 12, 436 (1979); zit. Lit.].
- [5] Vgl. z. B. die MNDO-Hyperfläche für das Hydrazin-Radikalkation $\text{H}_2\text{N}^{\oplus\oplus}\text{NH}_2$ [H. Bock, W. Kaim, H. Nöth, A. Semkow, J. Am. Chem. Soc. 102, 4421 (1980)], welche die Bindungsverkürzung $\Delta d_{\text{N}^{\oplus\oplus}\text{N}} = 30$ pm und die völlige Einebnung [S. F. Nelsen, V. E. Peacock, C. R. Kessel, J. Am. Chem. Soc. 100, 7876 (1978)] korrekt voraussagt.
- [6] Vgl. H. Bock, W. Kaim, Tetrahedron Lett. 1977, 2343; J. Organomet. Chem. 135, C14 (1977); Zusammenfassung: H. Bock, G. Brähler, W. Kaim, M. Kira, B. Roth, A. Semkow, U. Stein, A. Tabataba in J. Bargon: Computational Methods in Chemistry. Plenum Press, New York 1980, S. 103.
- [7] Die experimentelle Korrelation von g -Faktoren mit S-Spindichten $\rho_{\text{S}} = -56.45 + 28.17 g$ für Radikationen S-substituierter π -Systeme [Dissertation G. Brähler, Universität Frankfurt 1978] liefert $\rho_{\text{S}} \approx 0.4$.
- [8] Aus der Beziehung $a^{33\text{S}} = Q_{\text{S}}\rho_{\text{S}} + 2Q_{\text{CS}}\rho_{\text{C}}$ [M. Karplus, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 35, 1312 (1961)] folgt mit $Q_{\text{S}} = 3.3$ mT und $Q_{\text{CS}} = 0$ [Dissertation G. Brähler, Universität Frankfurt 1978] übereinstimmend als S-Spindichte $\rho \approx 0.4$.
- [9] Vgl. z. B. F. Hucho, Angew. Chem. 87, 614 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 591 (1975); J. K. Howie, J. H. Houts, D. T. Sawyer, J. Am. Chem. Soc. 99, 6323 (1977) sowie zit. Lit.

Die Bedeutung isoselektiver Temperaturen für die Existenz linearer Freie-Energie-Beziehungen^[**]

Von Bernd Giese und Woo-Bung Lee^[*]

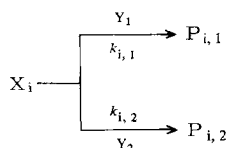
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Konkurrenzreaktionen von Molekülen X_i mit den Reaktionspartnern Y_1 und Y_2 wird in vielen Fällen eine Koinzidenz der Selektivitäten $\lg(k_{i,1}/k_{i,2})$ in einem schmalen Temperaturbereich, der isoselektiven Temperatur T_{is} , beobachtet^[1]. Oberhalb und unterhalb von T_{is} ist die Selektivitätsabstufung der Moleküle X_i einander genau entgegengesetzt.

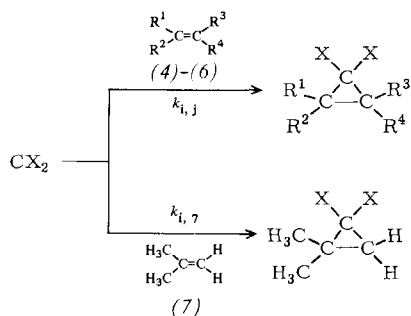
[*] Prof. Dr. B. Giese, W.-B. Lee
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

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

Läßt man das Konkurrenzpaar Y_1/Y_2 unverändert, dann ergeben sich unterschiedliche isoselektive Temperaturen für unterschiedliche Substanzklassen von X_i . So sinkt T_{is} von 360 über 310 auf 210 K ab, wenn bei radikalischen Halogenabstraktionen im $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -Konkurrenzsyst. von Alkyl-Radikalen des π -Typs über sp^2 -hybridisierte σ -Radikale zu sp^3 -hybridisierten Brückenkopf-Radikalen übergegangen wird^[1,2].



Welchen Einfluß die Variation von Reaktionspartnern Y_j der Konkurrenzsysteme auf die isoselektive Temperatur ausübt, war bisher unbekannt. Zur Beantwortung dieser Frage haben wir Cycloadditionen der Dihalogencarbene (1)–(3) mit verschiedenen Paaren der Alkene (4)–(7) untersucht^[3].



X		R ¹	R ²	R ³	R ⁴	
F	(1)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	(4)
Cl	(2)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	(5)
Br	(3)	CH ₃	H	H	CH ₃	(6)
		CH ₃	CH ₃	H	H	(7)

Die zwischen 270 und 420 K gemessenen Carbenselektivitäten sind in Abbildung 1 gegen T^{-1} aufgetragen. Die drei Geradenscharen zeigen, daß für jedes Alkenpaar eine eigene isoselektive Beziehung^[1] existiert. Überraschenderweise schneiden sich jedoch die Selektivitätsgeraden für jedes Konkurrenzpaar bei 360 ± 10 K. Demnach üben die Substituenten an den Alkenen (4)–(7) zwar Einfluß auf die isoselektive Beziehung, aber keinen Einfluß auf die isoselektive Temperatur aus.

Diese erstaunlich konstanten isoselektiven Temperaturen können nur von speziellen Substituenteneffekten hervorgerufen worden sein. Tatsächlich gehorcht die Reaktivität alkylierter Alkene in Cycloadditionen mit Singulett-Carbenen bei 298 K einer gemeinsamen linearen Freie-Energie-Beziehung, wie Skell et al.^[4] und Moss et al.^[5] gefunden haben. Wenn diese Abhängigkeit auf einer Struktur-Reaktivitäts-Korrelation beruht, dann müssen auch bei anderen Tempe-

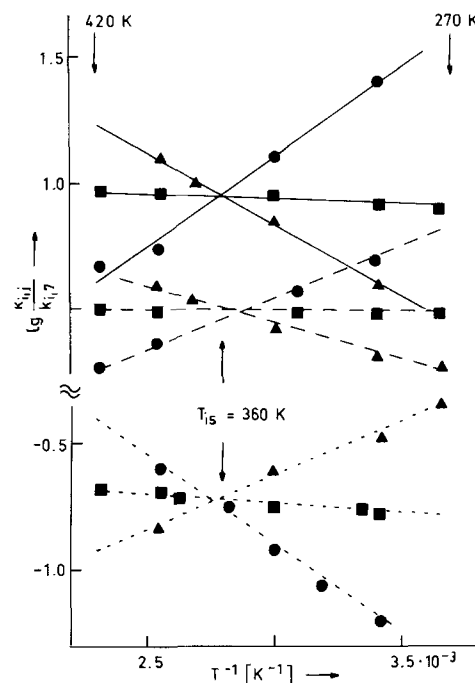


Abb. 1. Selektivitäten der Carbene CF_2 (●), CCl_2 (■) und CBr_2 (▲) bei Cycloadditionen mit den Alkenpaaren (4)/(7) (durchgezogene Geraden), (5)/(7) (gestrichelte Geraden) und (6)/(7) (gepunktete Geraden) zwischen 270 und 420 K.

turen lineare Beziehungen zwischen diesen Reaktivitätsserien existieren.

Bei der isoselektiven Temperatur hat die Variation der Alkene auf die Selektivität der Carbene (1)–(3) exakt den gleichen Effekt. Ein Schnittpunkt der Carbenselektivitäten gegenüber einem speziellen Alkenpaar muß sich deshalb mit jedem anderen Konkurrenzsystem bei derselben Temperatur wiederholen, wenn für die Substituenteneffekte eine gemeinsame lineare Freie-Energie-Beziehung gültig ist.

Zusammen mit den Ergebnissen radikalischer Substitutionen im $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -Konkurrenzsyst.^[2,6] lehren diese Cycloadditionen der Carbene, daß isoselektive Temperaturen gleich groß sein müssen, wenn Serien von Reaktionen zwischen X_i und Y_j linear miteinander korreliert werden sollen. Damit eröffnet die Bestimmung isoselektiver Temperaturen eine genaue und allgemein gültige Methode, um die Beschreibung von Substituenteneffekten durch lineare Freie-Energie-Beziehungen zu überprüfen.

Eingegangen am 18. März 1980 [Z 589]

- [1] B. Giese, Angew. Chem. 89, 162 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 125 (1977).
- [2] B. Giese, J. Stellmach, Tetrahedron Lett. 1979, 857; Chem. Ber., im Druck.
- [3] Erste Untersuchungen hatten gezeigt, daß im Konkurrenzsystem der Alkene (5)/(7) die isoselektive Temperatur in den Meßbereich fällt: B. Giese, J. Meister, Angew. Chem. 90, 636 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 595 (1979); B. Giese, W.-B. Lee, J. Meister, Justus Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- [4] P. S. Skell, M. S. Cholod, J. Am. Chem. Soc. 91, 7131 (1969).
- [5] R. A. Moss, C. B. Mallon, C. T. Ho, J. Am. Chem. Soc. 99, 4105 (1977).
- [6] B. Giese, Angew. Chem. 88, 723 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 688 (1976); B. Giese, H.-D. Beckhaus, ibid. 90, 635 (1978) bzw. 17, 594 (1978).