

## Temperatureinfluß auf die Selektivität von $\sigma$ -Radikalen

Bernd Giese<sup>a\*</sup> und Joachim Stellmach<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt<sup>a</sup>,  
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt, und

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.<sup>b</sup>,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 24. Januar 1980

Die abgewinkelten  $\sigma$ -Radikale **3a–i**, erzeugt aus den Alkylquecksilbersalzen **1** und/oder Perestern **2**, wurden im  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -Konkurrenzsystem bei unterschiedlichen Temperaturen umgesetzt. Die *Exner*-Analyse dieser Selektivitätswerte (s. Tab. 1) zeigt, daß die Radikale vom  $\text{sp}^2$ -Typ **3a–d** und die Brückenkopf-Radikale **3e–i** unterschiedlichen isoselektiven Beziehungen gehorchen (s. Abb. 1, 2). Die Umkehrung der Selektivitätsreihe erfolgt bei 310 bzw. 210 K. Oberhalb dieser isoselektiven Temperaturen sind weniger abgeschirmte Radikale selektiver als sterisch gehindertere Radikale, weil die Entropieeffekte die Enthalpieeffekte überkompensieren (s. Tab. 2). Der Vergleich mit den  $\pi$ -Radikalen **6** zeigt, daß jeder Typ von Kohlenstoff-Radikalen einer eigenen isoselektiven Beziehung gehorcht.

### Temperature Effects on the Selectivity of $\sigma$ -Radicals

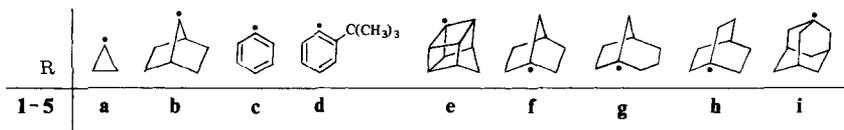
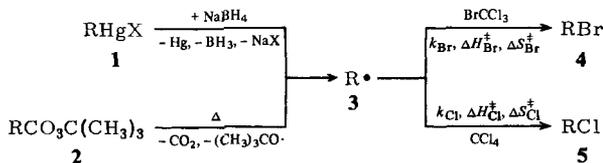
Bent  $\sigma$ -radicals **3a–i**, generated from alkylmercuric salts **1** and/or peresters **2**, were treated with a  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$  competition system at different temperatures. *Exner*-analysis of these selectivity data (table 1) shows, that radicals of  $\text{sp}^2$  type **3a–d** and bridgehead radicals **3e–i** follow different isoselective relationships (figure 1, 2). Reversal of the selectivity row occurs at 310 and 210 K, respectively. Above of these isoselective temperatures less shielded radicals are more selective than more shielded radicals because entropy effects overcompensate enthalpy effects (table 2). Comparison with  $\pi$ -radicals **6** shows, that each type of carbon radicals follows an isoselective relationship by its own.

Abstraktionen von einwertigen Atomen gehören zu den häufigsten Radikalreaktionen in der organischen Chemie<sup>1)</sup>. Besonders gute Atomdonoren sind dabei  $\text{BrCCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$ , die mit Radikalen **3** die Bromide **4** und Chloride **5** liefern. *Rüchard*<sup>2)</sup> konnte zeigen, daß im  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -Konkurrenzsystem die Selektivitäten der Kohlenstoff-Radikale von den flexiblen Alkyl- über Aryl- zu den starren Brückenkopf-Radikalen abnehmen.

Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen<sup>3)</sup> lehrten jedoch, daß zur Interpretation der Konkurrenzkonstanten  $k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}$  die Kenntnis ihrer Temperaturabhängigkeit notwendig ist. Den Temperatureinfluß auf die Selektivität von  $\pi$ -Radikalen haben wir kürzlich geschildert<sup>4)</sup>, in dieser Arbeit sollen nun entsprechende Untersuchungen mit  $\sigma$ -Radikalen vorgestellt werden.

### Meßergebnisse

Die Radikale **3** wurden durch Reduktion der Organoquecksilbersalze **1** mit  $\text{NaBH}_4$  und/oder durch Thermolyse der Perester **2** erzeugt.



Auf den Mechanismus der Radikalbildung aus Organoquecksilbersalzen **1** soll hier nicht weiter eingegangen werden. Die Details des Reaktionsablaufes sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben<sup>4-6</sup>.

Alle Konkurrenzkinetischen Messungen wurden in  $\text{CCl}_4$  durchgeführt, dem je nach Selektivität der Radikale **3** unterschiedliche Mengen an  $\text{BrCCl}_3$  zugesetzt waren. Dabei lag  $\text{BrCCl}_3$  im mindestens 20molaren Überschuß gegenüber der Radikalquelle **1** bzw. **2** vor, so daß sich die Konkurrenzkinetischen Experimente gemäß Gleichung (1) nach pseudoerster Ordnung auswerten ließen<sup>2,4</sup>.

$$\frac{k_{\text{Br}}}{k_{\text{Cl}}} = \frac{[\text{RBr}] [\text{CCl}_4]}{[\text{RCl}] [\text{BrCCl}_3]} \quad (1)$$

In allen Messungen wurde zur Bestimmung der Radikalselektivitäten das  $\text{CCl}_4/\text{BrCCl}_3$ -Verhältnis variiert und gegen die gaschromatographisch bestimmten Produktverhältnisse  $\text{RCl}/\text{RBr}$  aufgetragen. Aus den Steigungen der so erhaltenen Geraden ließen sich die Konkurrenzkonstanten  $k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}$  nach Gleichung (1) ermitteln. Experimente in Abwesenheit von  $\text{CCl}_4$  zeigten, daß allein mit den Brückenkopf-Radikalen **3f-i** neben den Bromiden **4** bis zu 20% auch die Chloride **5** aus  $\text{BrCCl}_3$  entstehen. Um diesen Anteil mußte die Menge an  $\text{RCl}$  jeweils verringert werden. Die so erhaltenen Konkurrenzkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Konkurrenzkonstanten  $k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}$  (Meßfehler  $\pm 5\%$ ) der Radikale **3a-i** zwischen 273 und 403 K im  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -Konkurrenzsystem

T(K)	3a	3b	3c <sup>a)</sup>	3d <sup>a)</sup>	3e	3f	3g	3h	3i
273	750	1070							
293	650								
303		690							
313	530								
323		510							29
333									28
343	323		305					40	25
353			255		68		43		24
363							42	35	
373				139		42	40	35	
383	278		165	105	67	42	39	33	
393			157	87		41	38		
403	250	170	144	75	62	39			

<sup>a)</sup> Diese Daten wurden der Lit.<sup>2)</sup> entnommen.

## Diskussion

Die Meßwerte der Tab. 1 zeigen, daß im Gegensatz zu  $\pi$ -Radikalen **6**<sup>4)</sup> die abgewinkelten  $\sigma$ -Radikale **7** keine gemeinsame isoselektive Temperatur ( $T_{is}$ ) besitzen, bei der alle Radikale gleich selektiv sind.



Auch erfolgt allein für das 7-Norbornyl- und das Cyclopropyl-Radikal die Umkehrung der Selektivitätsreihe im Temperaturbereich der Messung. So ist das 7-Norbornyl-Radikal (**3b**) bei 273 K selektiver ( $k_{Br}/k_{Cl} = 1070$ ), bei 403 K dagegen weniger selektiv ( $k_{Br}/k_{Cl} = 170$ ) als das Cyclopropyl-Radikal (**3a**) ( $k_{Br}/k_{Cl} = 750$  bzw. 250). Nur mit diesen beiden Radikalen, die sich sowohl nach der Quecksilber- als auch der Perestermethode generieren ließen, waren Messungen über so weite Temperaturbereiche möglich. Die übrigen  $\sigma$ -Radikale der Tab. 1 wurden allein durch Thermolyse der Perester erzeugt.

Weil die möglichen Selektivitätsschnittpunkte ( $T_{is}$ ) den Messungen nicht direkt zugänglich waren, mußte der Nachweis, ob die Radikalselektivitäten der Tab. 1 von isoselektiven Beziehungen<sup>7)</sup> (2) beschrieben werden, auf anderem Weg erfolgen.

$$\Delta H_{Cl}^{\ddagger} - \Delta H_{Br}^{\ddagger} = T_{is} (\Delta S_{Cl}^{\ddagger} - \Delta S_{Br}^{\ddagger}) + \text{const.} \quad (2)$$

Man könnte geneigt sein, gemäß Gleichung (2) die aus der Temperaturabhängigkeit der Selektivitäten berechneten Differenzen der Aktivierungsparameter (s. Tab. 2) direkt miteinander in Beziehung zu setzen. *Exner*<sup>8)</sup> hat jedoch darauf hingewiesen, daß dieses Vorgehen nicht zulässig ist, weil Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien voneinander abhängige Größen sind, wenn sie aus denselben Meßwerten berechnet werden.

Tab. 2. Differenzen der Aktivierungsenthalpien  $\Delta H_{Cl}^{\ddagger} - \Delta H_{Br}^{\ddagger}$  (mittlerer Fehler  $\pm 10\%$ ) und Aktivierungsentropien  $\Delta S_{Cl}^{\ddagger} - \Delta S_{Br}^{\ddagger}$  (mittlere Fehler  $\pm 5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) sowie Vorderseiten-spannung  $S_f$  der Radikale **3**

Radikal R·	$\Delta H_{Cl}^{\ddagger} - \Delta H_{Br}^{\ddagger}$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{Cl}^{\ddagger} - \Delta S_{Br}^{\ddagger}$ (J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	$S_f$
<b>3a</b>	7.9	-27	
<b>3b</b>	11	-15	
<b>3c</b>	14	-6.3	
<b>3d</b>	28	36	
<b>3e</b>	2.1	-29	-0.03
<b>3f</b>	3.2	-22	2.56
<b>3g</b>	4.2	-20	3.35
<b>3h</b>	4.9	-16	3.48
<b>3i</b>	5.5	-11	4.08

Zum statistisch korrekten Nachweis der linearen Beziehung zwischen Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien hat *Exner*<sup>9)</sup> ein Verfahren entwickelt, das auf die isoselektive Beziehung (2) übertragen wurde<sup>10)</sup>. Nach dieser Methode werden willkürliche isoselektive Temperaturen angenommen und die dazugehörigen *Eyring*-Geraden, die sich möglichst gut den Meßdaten anpassen, berechnet. Die Summe der Standardabweichungen  $s$  der experimentell bestimmten *Eyring*-Geraden von diesen berechneten *Eyring*-Geraden hängt von der jeweiligen als  $T_{is}$  festgelegten Temperatur ab. Unter der Annahme, daß die *Eyring*-Beziehung über große Temperaturbereiche gültig bleibt, liegt im Minimum dieser Standardabweichungen ( $s_{00}$ ) die wahre isoselektive Temperatur.

Die Anwendung dieser *Exner*-Analyse auf die Meßwerte der Tab. 1 liefert zwei isoselektive Beziehungen, die in Abb. 1 und Abb. 2 zusammengestellt sind.

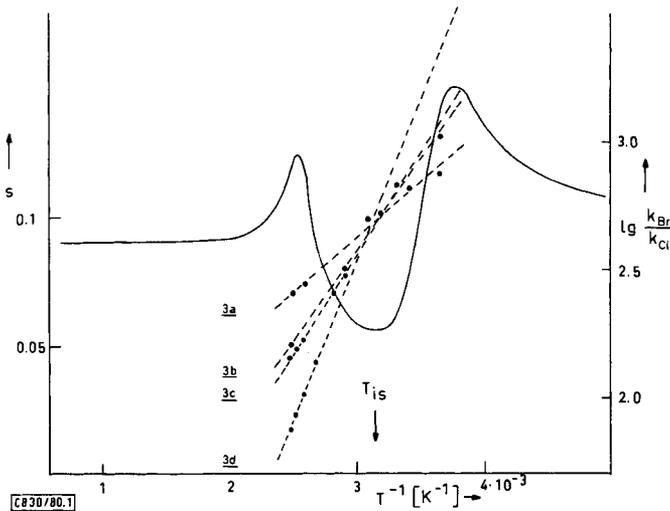


Abb. 1. Selektivitäten  $\lg k_{Br}/k_{Cl}$  (gestrichelte Geraden) und Standardabweichungen  $s$  (durchgezogene Kurve) der Radikale **3a**–**d** im  $BrCCl_3/CCl_4$ -Konkurrenzsystem als Funktion der Temperatur

Abb. 1 zeigt, daß das Cyclopropyl-Radikal **3a**, das 7-Norbornyl-Radikal **3b** und die Aryl-Radikale **3c**, **d** zu einer gemeinsamen isoselektiven Beziehung gehören. Das ausgeprägte Minimum der Standardabweichungen ( $s_{00}$ ) liegt bei 310 K. Weil Moleküle, die von einer gemeinsamen isoselektiven Beziehung beschrieben werden, von gleichem Strukturtyp sind<sup>11)</sup>, entsprechen das Cyclopropyl- und das 7-Norbornyl-Radikal den Aryl-Radikalen und sind demnach weitgehend  $sp^2$ -hybridisiert. Diese Schlußfolgerung aus den konkurrenzkinetischen Daten stimmt mit der Analyse von ESR-Spektren<sup>12)</sup> gut überein.

Von den  $\sigma$ -Radikalen des  $sp^2$ -Typs deutlich abgesetzt ist die isoselektive Beziehung der Brückenkopf-Radikale **3e**–**i**. Das Minimum der Standardabweichungen liegt mit 210 K weit unterhalb der Meßtemperatur (Abb. 2). Alle Messungen mit diesen Radikalen wurden demnach oberhalb von  $T_{is}$  durchgeführt. In diesem Temperaturbereich sind

die Selektivitätsänderungen nicht mehr enthalpiekontrolliert, sondern es dominieren die Änderungen der Aktivierungsentropien, die den Aktivierungsenthalpien entgegenwirken (s. Tab. 2). Eine Interpretation der Selektivitätsdaten von Tab. 2 kann zu fehlerhaften Schlußfolgerungen führen, wenn dieser Temperatureffekt vernachlässigt wird. So wurden für die im Vergleich zum Adamantyl-Radikal **3i** größere Selektivität des Homocubyl-Radikals **3e** spezielle polare<sup>13)</sup> und sterische<sup>2)</sup> Effekte verantwortlich gemacht. Die überraschende Selektivitätsabsenkung in der Reihe **3e** bis **3i** liegt jedoch allein am Überschreiten der isoselektiven Temperatur im Meßbereich.

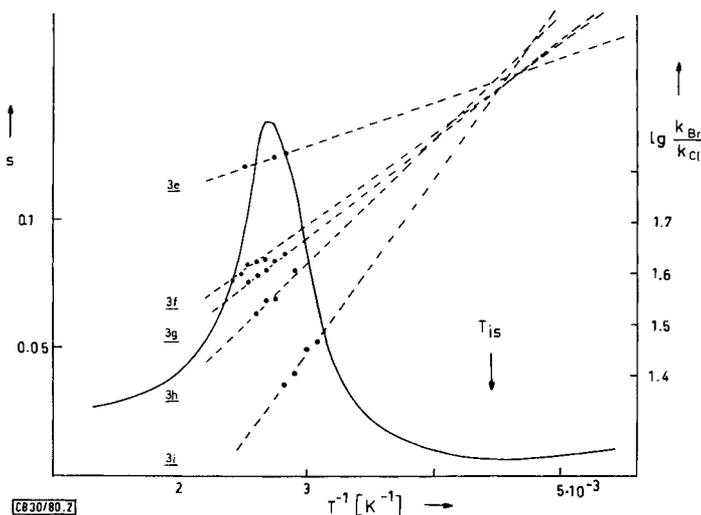


Abb. 2. Selektivitäten  $\lg k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}$  (gestrichelte Geraden) und Standardabweichungen  $s$  (durchgezogene Kurve) der Radikale **3e**–**i** im  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -Konkurrenzsystem als Funktion der Temperatur

Wie die  $\pi$ -Radikale **6**<sup>11,14)</sup> und die  $\sigma$ -Radikale **3a**–**d**<sup>15)</sup> zeigen auch die Brückenkopf-Radikale **3e**–**i** die erwartete Korrelation mit sterischen Parametern, wenn nicht die temperaturabhängigen Selektivitäten  $\lg k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}$  sondern die temperaturunabhängigen Aktivierungsenthalpien  $\Delta H_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta H_{\text{Br}}^\ddagger$  eingesetzt werden. Als sterische Parameter wurden die von *Beckhaus*<sup>16)</sup> berechneten  $S_{\text{r}}$ -Werte verwendet. Die Daten in Tab. 2 zeigen, daß parallel mit der Abschirmung der Brückenkopf-Radikale vom Homocubyl-Radikal **3e** ( $S_{\text{r}} = -0.03$ ) bis zum Adamantyl-Radikal **3i** ( $S_{\text{r}} = 4.08$ ) die Differenzen der Aktivierungsenthalpien von 2.1 auf 5.5  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ansteigen. Weil sich in den „späteren“ Übergangszuständen der abgeschirmtener Radikale die um 76  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  unterschiedlichen Kohlenstoff-Halogenbindungsenergien<sup>17)</sup> in  $\text{X}-\text{CCl}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) stärker bemerkbar machen, ist dieser Anstieg von  $\Delta H_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta H_{\text{Br}}^\ddagger$  mit zunehmender Vorderseiten-spannung  $S_{\text{r}}$  der Radikale verständlich.

Trägt man die Selektivitäten der  $\pi$ -Radikale **6**<sup>4)</sup> und der unterschiedlichen  $\sigma$ -Radikale in einem *Eyring*-Diagramm auf, dann werden die Geradenscharen der Abb. 3 erhalten.

Abb. 3 zeigt eindrucksvoll, daß jeder Radikaltyp eine eigene Schar von Selektivitätsgeraden bildet und damit unterschiedlichen isoselektiven Beziehungen (2) gehorcht, die sich in ihren Steigungen ( $T_{\text{is}}$ ) und Achsenabschnitten (const.) unterscheiden. Setzt

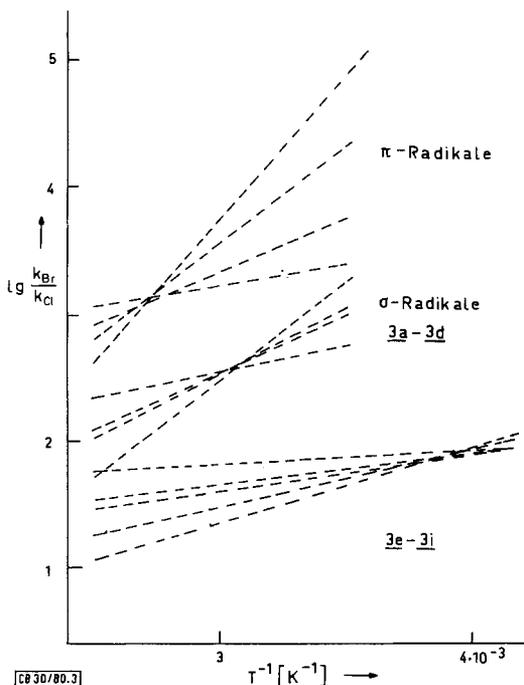


Abb. 3. Selektivitätsgeraden einiger  $\pi$ -Radikale und der  $\sigma$ -Radikale **3a–i** für Reaktionen im Konkurrenzsystem  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ . Die einzelnen Meßwerte (s. Tab. 1 und Lit.<sup>4)</sup>) sind nicht mit eingezeichnet

man in Gleichung (2) die *Gibbs-Helmholtz*-Beziehung (3) bzw. (4) ein, dann nimmt die isoselektive Beziehung die Form der Gleichung (5) an.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta G_{\text{Br}}^\ddagger = \Delta H_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta H_{\text{Br}}^\ddagger - T(\Delta S_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta S_{\text{Br}}^\ddagger) \quad (4)$$

$$\Delta H_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta H_{\text{Br}}^\ddagger = T_{\text{is}} (\Delta S_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta S_{\text{Br}}^\ddagger) + (\Delta G_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta G_{\text{Br}}^\ddagger)_{T_{\text{is}}} \quad (5)$$

Der Achsenabschnitt einer isoselektiven Beziehung ist demnach die Differenz der freien Aktivierungsenthalpien bei der isoselektiven Temperatur  $(\Delta G_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta G_{\text{Br}}^\ddagger)_{T_{\text{is}}}$ . Diese Differenzen, die sich gemäß Gleichung (6) berechnen lassen, sind gemeinsam mit den isoselektiven Temperaturen in Tab. 3 zusammengestellt.

$$(\Delta G_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta G_{\text{Br}}^\ddagger)_{T_{\text{is}}} = R \cdot T_{\text{is}} \cdot \ln (k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}})_{T_{\text{is}}} \quad (6)$$

Beim Übergang von  $\pi$ -Radikalen **6** über  $\sigma$ -Radikale **3a–d** vom  $\text{sp}^2$ -Typ zu  $\sigma$ -Radikalen **3e–i** vom  $\text{sp}^3$ -Typ nehmen die isoselektiven Temperaturen  $T_{\text{is}}$  von 350 über 310 auf 210 K und die Differenzen der freien Aktivierungsenthalpien  $(\Delta G_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta G_{\text{Br}}^\ddagger)_{T_{\text{is}}}$  von 21 über 16 auf 8  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ab (s. Tab. 3). Diese Werte sind unabhängig von den jeweiligen Alkylsubstituenten und charakterisieren deswegen die unterschiedlichen Radikaltypen ganz allgemein.

Tab. 3. Steigungen ( $T_{is}$ ) und Achsenabschnitte ( $\Delta G_{Cl}^{\ddagger} - \Delta G_{Br}^{\ddagger}$ ) $_{T_{is}}$  der isoselektiven Beziehungen (5) für  $\pi$ -Radikale,  $\sigma$ -Radikale **3a–d** und  $\sigma$ -Radikale **3e–i**

Radikale	$T_{is}$ (K)	$(\Delta G_{Cl}^{\ddagger} - \Delta G_{Br}^{\ddagger})_{T_{is}}$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )
$\pi$ -Radikale <sup>a)</sup>	350	21
$\sigma$ -Radikale <b>3a–d</b>	310	16
$\sigma$ -Radikale <b>3e–i</b>	210	8

a) Aus den Meßwerten der Lit.<sup>4)</sup> berechnet.

Gemäß der isoselektiven Beziehung (5) bedeutet die beobachtete Abnahme von  $T_{is}$  und von  $(\Delta G_{Cl}^{\ddagger} - \Delta G_{Br}^{\ddagger})_{T_{is}}$ , daß im Vergleich zu den  $\pi$ -Radikalen die Substituentenvariation in den  $\sigma$ -Radikalen einen stärkeren Einfluß auf die Änderungen und Größen der Aktivierungsentropiedifferenzen  $\Delta S_{Cl}^{\ddagger} - \Delta S_{Br}^{\ddagger}$  ausübt als auf die Aktivierungsenthalpiendifferenzen  $\Delta H_{Cl}^{\ddagger} - \Delta H_{Br}^{\ddagger}$ . So ist eine Änderung in  $\Delta H_{Cl}^{\ddagger} - \Delta H_{Br}^{\ddagger}$  um 1.0 kJ · mol<sup>-1</sup> mit einer Variation von  $\Delta S_{Cl}^{\ddagger} - \Delta S_{Br}^{\ddagger}$  für die  $\pi$ -Radikale<sup>4)</sup> von etwa 3, für die  $\sigma$ -Radikale **3a–d** von etwa 4 und die Brückenkopf-Radikale **3e–i** von etwa 6 J · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> verbunden (s. Tab. 3 und Lit.<sup>4)</sup>). In der gleichen Reihenfolge werden bei konstante  $H_{Cl}^{\ddagger} - \Delta H_{Br}^{\ddagger}$  die Absolutwerte für die Differenzen  $\Delta S_{Cl}^{\ddagger} - \Delta S_{Br}^{\ddagger}$  größer (weniger negativ bzw. positiver).

Vermutlich liegt der im Vergleich zu den Aktivierungsenthalpiendifferenzen zunehmende Substituenteneinfluß auf die Aktivierungsentropiedifferenzen in der höheren Reaktivität der  $\sigma$ -Radikale. So reagiert das Phenyl-Radikal<sup>18)</sup> erheblich rascher als das Cyclohexyl-Radikal<sup>19)</sup> mit CCl<sub>4</sub>. In den früheren Übergangszuständen der  $\sigma$ -Radikale sollte der Unterschied in den Bindungsenergien<sup>17)</sup> zwischen CCl<sub>4</sub> und BrCCl<sub>3</sub> von 76 kJ · mol<sup>-1</sup> geringfügiger die Aktivierungsenthalpiendifferenzen  $\Delta H_{Cl}^{\ddagger} - \Delta H_{Br}^{\ddagger}$  beeinflussen als in den späteren Übergangszuständen der  $\pi$ -Radikale. Dagegen kann sich eine Substituentenvariation kräftig auf die Aktivierungsentropien von frühen Übergangszuständen auswirken<sup>20)</sup>, weil die Verteilungsfunktionen der Translationen, der Rotationen und der Schwingungen entscheidend vom Abstand der miteinander reagierenden Moleküle in den frühen Übergangszuständen abhängen<sup>21)</sup>.

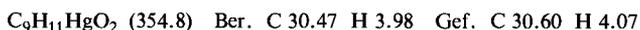
Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn Prof. O. Exner, Prag, danken wir herzlich für die Durchführung der Fehlerberechnungen.

## Experimenteller Teil

### Synthesen

(7-Norbornyl)quecksilberacetat (**1b**): 11.0 g (63 mmol) 7-Bromnorbornan wurden mit 1.60 g (66 mmol) Magnesium in 100 ml Diethylether umgesetzt. Zur dekantierten klaren Lösung dieses Grignard-Reagenzes gab man insgesamt 13.6 g (50 mmol) Quecksilber(II)-chlorid in kleinen Portionen und ließ 3 h unter Rückfluß reagieren. Die Mischung wurde sodann mit Wasser, das mit einigen Tropfen konz. Salzsäure angesäuert war, hydrolysiert. Nach Behandeln des Niederschlages mit 50 ml siedendem Wasser und Trocknen erhielt man 10.2 g eines farblosen Gemisches aus

(7-Norbornyl)quecksilberchlorid und (7-Norbornyl)quecksilberbromid. Dieses Gemisch wurde ohne weitere Reinigung mit 5.3 g (33 mmol) Silberacetat in 150 ml Methanol unter Lichtausschluß 2 d bei Raumtemp. gerührt. Aus der vom Niederschlag abfiltrierten Lösung erhielt man durch Einengen und Umkristallisieren aus Methanol 8.5 g (38%) **1b** als farblose Blättchen vom Schmp. 348–350 K. – IR (KBr): 1570  $\text{cm}^{-1}$  (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.97$  ( $\text{CH}_3$ ).



Das Cyclopropylquecksilberchlorid (**1a**)<sup>22</sup> und die Perester **2**,<sup>23</sup> wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Die Halogenide **4** und **5** sind literaturbekannt<sup>2)</sup>.

### Konkurrenzkinetische Messungen

*Quecksilbermethode:* Zu 2.0–6.0 mol  $\text{CCl}_4$  wurden unter  $\text{N}_2$  5–100 mmol  $\text{BrCCl}_3$  genau eingewogen und mit 0.25–0.50 mmol der Quecksilbersalze **1a** bzw. **1b** versetzt. Nach Thermostatisierung gab man langsam eine ethanolische Suspension von  $\text{NaBH}_4$  (in mindestens äquimolaren Mengen zum Quecksilbersalz **1**) dazu. Bei allen Experimenten fiel sogleich Quecksilber aus, die Reaktionen waren nach 5–60 min beendet.

Zur Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses **4/5** filtrierte man vom Niederschlag ab und analysierte direkt gaschromatographisch (Gaschromatograph F 20 und Sigma 3 der Fa. Perkin-Elmer mit FID, Silikonöl SE 30, 15proz.). Die Flächen wurden entweder mit einem Planimeter mechanisch oder mit einem Integrator elektronisch bestimmt. Bromide **4** und Chloride **5** mit denselben Alkylresten zeigten innerhalb der Fehlergrenze von  $\pm 5\%$  die gleichen molaren Flächenfaktoren. Ersetzte man in den Experimenten mit **1a** bzw. **1b** Tetrachlorkohlenstoff durch Benzol, dann entstanden ausschließlich die Alkylbromide **4a** bzw. **4b** (Nachweisgrenze für die Chloride **5a**, **b** im Gemisch mit den Bromiden **4a**, **b**: 2%).

Durch Variation des  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -Verhältnisses wurden die Konkurrenzkonstanten  $k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}$  gemäß Gl. (1) graphisch ermittelt (s. Tab. 1).

*Perestermethode:* In allen Experimenten, bei denen die Halbwertszeiten<sup>2)</sup> der Peresterzersetzung größer als 5 min waren, löste man 0.05–0.1 mmol der Perester **2** direkt in  $\text{CCl}_4/\text{BrCCl}_3$ -Mischungen auf. Das  $\text{CCl}_4/\text{BrCCl}_3$ -Verhältnis variierte zwischen 20 und 200,  $\text{BrCCl}_3$  lag im mindestens 10molaren Überschuß gegenüber den Perestern **2** vor. Diese Lösungen wurden mit 0.1–0.4 mmol Triphenylmethan versetzt und unter  $\text{N}_2$  abgeschmolzen. Nach Beendigung der Reaktion (1–300 h) wurde das Verhältnis der Halogenide **4/5**, wie bei der Quecksilbermethode beschrieben, gaschromatographisch bestimmt.

In Konkurrenzexperimenten, bei denen die Halbwertszeiten<sup>2)</sup> der Peresterzersetzung kleiner als 5 min waren, wog man die Perester **2** in gesonderten, dünnwandigen Glasampullen ein, die nach Thermostatisierung der  $\text{CCl}_4/\text{BrCCl}_3/(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ -Lösung durch Schütteln zerstört wurden.

Die aus den Perestern **2e–h** entstandenen Radikale **3e–h** bildeten aus  $\text{BrCCl}_3$  neben den Bromiden **4e–h** die Chloride **5e–h** in einem bis zu 20proz. Anteil. Diese Bildung der Chloride wurde bei der Bestimmung der Konkurrenzkonstanten von Tab. 1 berücksichtigt.

**Literatur**

- 1) *W. C. Danen*, in *Methods in Free-Radical Chemistry (E. S. Huyser)*, Bd. V, Marcel Dekker, New York 1974.
- 2) *K. Herwig, P. Lorenz* und *C. Röchardt*, *Chem. Ber.* **108**, 1421 (1975).
- 3) *B. Giese*, *Angew. Chem.* **88**, 159 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 173 (1976); *B. Giese* und *J. Stellmach*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 857.
- 4) *B. Giese* und *K. Keller*, *Chem. Ber.* **112**, 1743 (1979).
- 5) *B. Giese, G. Kretzschmar* und *J. Meixner*, *Chem. Ber.* **113**, 2787 (1980).
- 6) *G. J. Pasto* und *J. A. Gontarz*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 719 (1969); *G. A. Gray* und *W. R. Jackson*, ebenda **91**, 6205 (1969); *G. M. Whitesides* und *J. S. Filippo*, ebenda **92**, 6611 (1970); *C. L. Hill* und *G. M. Whitesides*, ebenda **96**, 870 (1974); *S. F. Zhiltsov, L. I. Kachaeva* und *G. G. Petukhov*, *Zh. Obshch. Khim.* **40**, 2042 (1970) [*Chem. Abstr.* **74**, 53946x (1971)]; *R. P. Quirk* und *R. E. Lea*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1925; *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5973 (1976).
- 7) *B. Giese*, *Angew. Chem.* **88**, 161 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 174 (1976).
- 8) *O. Exner*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **29**, 1094 (1964).
- 9) *O. Exner*, *Prog. Phys. Org. Chem.* **10**, 411 (1973); *Collect. Czech. Chem. Commun.* **40**, 2762 (1975).
- 10) *O. Exner* und *B. Giese*, *Angew. Chem.* **90**, 816 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 775 (1978).
- 11) *B. Giese*, *Angew. Chem.* **89**, 162 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 125 (1977); *B. Giese, J. Stellmach* und *O. Exner*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2343.
- 12) *R. W. Fessenden* und *R. H. Schuler*, *J. Chem. Phys.* **39**, 2147 (1963); *P. Bakuzis, J. K. Kochi* und *P. J. Krusic*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1434 (1970).
- 13) *T. Y. Luh* und *L. M. Stock*, *J. Org. Chem.* **43**, 3271 (1978).
- 14) *B. Giese*, *Angew. Chem.* **88**, 723 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 688 (1976).
- 15) *B. Giese* und *H. D. Beckhaus*, *Angew. Chem.* **90**, 635 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 594 (1978).
- 16) *H. D. Beckhaus*, *Angew. Chem.* **90**, 633 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 593 (1978).
- 17) *K. W. Egger* und *A. T. Cocks*, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1516 (1974).
- 18) *R. G. Kryger, J. P. Lorand, N. R. Stevens* und *N. R. Herron*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7589 (1977).
- 19) *J. Currie, H. Sidebottom* und *J. Tedder*, *Int. J. Chem. Kinet.* **6**, 481 (1974).
- 20) *P. S. Skell* und *M. S. Cholod*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7131 (1969).
- 21) *L. L. Schaleger* und *F. A. Long*, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1**, 1 (1963).
- 22) *D. E. Applequist* und *D. F. O'Brien*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 743 (1963).
- 23) *P. Lorenz, C. Röchardt* und *E. Schacht*, *Chem. Ber.* **104**, 3429 (1971).