

Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität in der Chemie freier Radikale^[1]

Von Christoph Rüchardt^[*]

Eine Analyse der Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität in der Radikalchemie ergab, daß die übliche Interpretation der Reaktivitätsverhältnisse durch die Stabilität der beteiligten Radikale zu stark vereinfacht und oft unzutreffend ist. Die C–X-Bindungsenergien der Alkane und einfacher Alkylderivate werden durch Spannungseffekte im Grundzustand im Sinne der VSEPR-Theorie und nicht-bindender Wechselwirkungen qualitativ einfach interpretierbar. Voraussetzung für eine Erklärung der Reaktivitätsverhältnisse in der Radikalchemie ist, daß Aussagen über die Geometrie der Übergangszustände bei der Radikalbildung aus experimentellen Meßgrößen abgeleitet werden. Die Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität in der Radikalchemie werden durch die Bindungsdissoziationsenergien sowie durch polare und sterische Effekte gedeutet.

1. Einleitung

Die Chemie freier Radikale^[2] hat sich seit der Entdeckung des Triphenylmethylradikals 1900 durch Gomberg^[3] zu einem wichtigen Teil der Organischen Chemie entwickelt. An bekannten technischen Synthesen wie Polymerisationen, Luftoxidationen, Crackprozessen oder Chlorierungen sind Radikale beteiligt. Kenntnisse der Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität von Radikalen sind daher nicht nur für den an Reaktionsmechanismen interessierten oder präparativ arbeitenden Chemiker von Bedeutung.

Der Diskussion dieser Fragestellung muß eine kurze Bemerkung über die Stereochemie freier Radikale

vorangestellt werden. Die bevorzugte Geometrie dreibindiger Kohlenstoffradikale kennt man heute gut aus ihren Spektren^[4]. Die ESR-Spektren kurzlebiger Radikale konnten dank geschickt entworfener Versuchsanordnungen aufgenommen werden. Aus den β -C–H- und den ^{13}C -Kopplungskonstanten einfacher Alkylradikale schloß man auf eine ebene oder nahezu ebene Vorzugskonfiguration. Zum gleichen Ergebnis führte auch das Vakuum-UV-Spektrum des Methylradikals^[4a]. Quantenchemische Rechnungen sind ebenfalls mit der Annahme ebener Radikale zu vereinbaren^[4a, 5]. Andere experimentelle Untersuchungen weisen aber darauf hin, daß Radikale nicht so streng an die ebene Konfiguration gebunden sind, also leichter eine Winkeldeformation in Kauf nehmen als z. B. Carboniumionen^[4a, 5]. So lassen sich nichtplanare Brückenkopfradikale wie das 1-Norbornyl- (I) oder

[*] Prof. Dr. C. Rüchardt
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[1] Erweiterte Fassung eines Vortrages vor dem GDCh-Ortsverband Ludwigshafen-Mannheim am 13. November 1968 und eines Hauptvortrages auf der GDCh-Hauptversammlung in Hamburg vom 15.–20. September 1969.

[2] Zusammenfassungen: a) C. Walling: Free Radicals in Solution. Wiley, New York 1957; b) W. A. Pryor: Free Radicals. McGraw-Hill, New York 1966; c) G. Sosnovsky: Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry. MacMillan, New York 1964; d) C. J. M. Stirling: Radicals in Organic Chemistry. Oldbourne Press, London 1965; e) W. A. Pryor: Introduction to Free Radical Chemistry. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1967; f) C. Rüchardt u. I. Mayer-Rüthardt, Chemie in unserer Zeit 3, 40 (1969).

[3] Siehe [2a], S. 1–7, für einen historischen Rückblick.

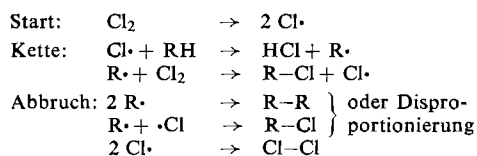
[4] Zusammenfassung bei: a) R. C. Fort u. P. v. R. Schleyer, Advan. Free-Radical Chem. 1, 284 (1966); b) R. O. C. Norman u. B. C. Gilbert, Advan. Phys. Org. Chem. 5, 53 (1967); c) A. Liberles: Introduction to Theoretical Organic Chemistry. MacMillan, New York 1968; d) J. K. Kochi u. P. J. Krusic, J. Amer. chem. Soc. 90, 7157 (1968), und dort zit. Lit.; e) B. Mile, Angew. Chem. 80, 519 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 507 (1968); M. C. R. Symons, Nature 222, 1123 (1969).

[5] M. J. S. Dewar u. M. Shanshal, J. Amer. chem. Soc. 91, 3654 (1969); s. auch V. Buss, P. v. R. Schleyer u. L. C. Allen, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

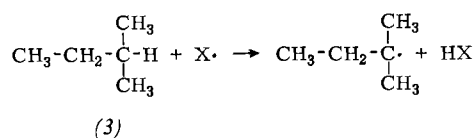


das 9-Triptycylradikal (2) unter vergleichsweise milden Bedingungen erzeugen^[4a].

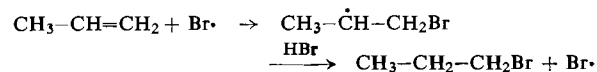
Radikalreaktionen verlaufen meist als Radikalketten^[2]. Diese setzen sich aus Kettenstart, den umsatzbestimmenden Kettenschritten und den Kettenabbruchreaktionen zusammen, wie am Beispiel der Alkanchlorierung formuliert wird.



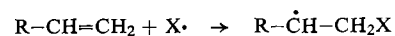
Die meisten Kettenschritte verlaufen exotherm. Es ist verständlich^[6], daß nur sehr rasche Reaktionen, und das sind die exothermen, mit den extrem raschen bimolekularen Kettenabbruchreaktionen, der Dimerisierung und Disproportionierung^[2, 7], konkurrieren können. Dimerisierungen und Disproportionierungen haben nur minimale Aktivierungsschwellen von meist weniger als 1 kcal/mol zu überwinden^[2, 7]. Der erste Kettenschritt, in dem ein Alkylradikal entsteht, ist für die Produktverteilung der Reaktion maßgebend. So wird bei radikalischen Substitutionen, z. B. der Chlorierung ($\text{X} = \text{Cl}\cdot$) oder der Autoxidation ($\text{X} = \text{ROO}\cdot$) von 2-Methyl-butan (3), der tertiäre Wasserstoff bevorzugt vor dem sekundären oder primären substituiert.



Die Orientierung bei radikalischen Additionen^[2, 8] widerspricht der Regel von *Markownikoff*. Die peroxid-initiierte HBr-Addition an Propylen führt zum 1-Brompropan



und die Addition an Vinylmonomere bei der Polymerisation erfolgt fast ausschließlich endständig.



Aus diesen Ergebnissen geht eindeutig hervor, daß sich vorzugsweise Radikale mit möglichst wenig Wasser-

stoff am Radikalzentrum bilden. Diese unterschiedliche Bildungstendenz primärer, sekundärer, tertiärer oder substituierter Radikale ist das entscheidende Phänomen für die Diskussion der Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität in der Radikalchemie. Hochalkylierte Radikale sowie Radikale mit Phenyl- oder Vinylgruppen oder mit Heteroatomen in α -Stellung haben die größte Bildungstendenz. Arylradikale treten als Kettenträger bei der Substitution und der Addition nicht auf. In der folgenden Diskussion sollen einfache Alkylradikale im Vordergrund stehen.

2. Die unterschiedliche Bildungstendenz von Alkylradikalen

Eine quantitative Analyse der Bildungstendenz verschiedener Radikale bildet die Grundlage für das Verständnis des Zusammenhangs zwischen ihrer Struktur und ihrer Reaktivität. Die direkte kinetische Verfolgung der Radikalbildung bei den äußerst rasch verlaufenden Kettenschritten ist allerdings nur mit relativ großem Aufwand möglich^[9]. Aus diesem Grunde bestimmt man zum Reaktivitätsvergleich im allgemeinen das Verhältnis, in dem konkurrierende Reaktionswege eingeschlagen werden. Die so ermittelten, statistisch korrigierten Konkurrenzkonstanten bei der Substitution drücken z.B. aus, in welchem Verhältnis Radikale $\text{X}\cdot$ an tertiären, sekundären oder primären C-H-Bindungen angreifen (Beispiele s. Tabelle 1)^[10].

Tabelle 1. Relative Reaktivität (pro H-Atom) von C-H-Bindungen bei radikalischen Substitutionen^[10]. R = Alkyl.

$$\text{X}\cdot + \text{H}-\dot{\text{C}}- \rightarrow \text{X-H} + \cdot\text{C}-$$

X	H-C-			$D_{\text{H-X}}$ [a] (kcal/mol)
	R-CH ₃	R-CH ₂ -R	R ₃ CH	
F	≡ 1.0	1.2	1.4	136
Cl	≡ 1.0	4.7	9.8	103
(CH ₃) ₃ CO·	≡ 1.0	10	44	102
C ₆ H ₅	≡ 1.0	9.3	44	103
Br	≡ 1.0	250	6300	87

[a] Bindungsdissoziationsenergie von H-X^[11].

Die höhere Bildungstendenz tertiärer Radikale vor sekundären und primären ist unabhängig vom angreifenden Agens. In ihrer *Selektivität* differieren die beschriebenen Substitutionsreaktionen jedoch stark. Je größer die Bindungsenergie der neu entstehenden H-X-Bindung ist, um so weniger selektiv greift $\text{X}\cdot$ an. Für die exothermen Kettenschritte der Tabelle 1 existiert im Übergangszustand nach dem Hammond-Prinzip^[12] erst eine schwache X-H-Bindung. Je stärker exotherm eine der Reaktionen ist, um so früher liegt der Übergangszustand auf der Reaktionskoordinate, um so

[6] Siehe [2a], S. 37ff.

[7] Siehe z.B. S. J. Lapporte, Angew. Chem. 72, 759 (1960); S. A. Weiner u. G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 91, 986 (1969).

[8] Übersicht bei C. Walling u. E. S. Huyser, Org. Reactions 13, 91 (1963); F. W. Stacey u. J. F. Harris, ibid. 13, 150 (1963).

[9] Siehe z.B. [2b], S. 240; J. A. Howard, W. J. Schwallm u. K. U. Ingold, Advan. Chem. Ser. 75, 6 (1968).

[10] A. F. Trotman-Dickenson, Advan. Free-Radical Chem. 1, 1 (1965).

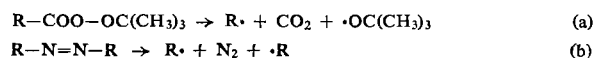
[11] S. W. Benson, J. Chem. Educ. 42, 502 (1965).

[12] G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 77, 334 (1955).

weniger ist die C–H-Bindung im Übergangszustand gespalten und um so weniger selektiv verläuft die Reaktion. Eine anschauliche Erklärung folgt in den Abschnitten 4 und 6.

Man kann jedoch die Bildungstendenz von Radikalen auch direkt anhand der Kinetik der Thermolyse von Radikalinitiatoren vergleichen, wie dies einige Zerfallskonstanten von Peroxyestern und Azoalkanen in Tabelle 2 [13, 14] veranschaulichen.

Tabelle 2. Bildungsgeschwindigkeiten von Radikalen aus einfachen Peroxyestern (a) und Azoalkanen (b) [13, 14]. $t_{1/2}$ (rel.) = relative Halbwertszeit der Radikalbildung.



R	(a) $t_{1/2}$ (rel.) bei 60 °C	(b) $t_{1/2}$ (rel.) bei 300 °C
CH ₃	(1670)	13000
CH ₃ –CH ₂	(700)	1170
(CH ₃) ₂ CH	333	117
(CH ₃) ₃ C	≡ 1	≡ 1

In beiden Reaktionen der Tabelle 2 entstehen nach unseren heutigen Kenntnissen im langsamsten Reaktionsschritt die Radikale R· [13, 14], so daß man deren Bildungsgeschwindigkeit mit der Zerfallsgeschwindigkeit der Initiatoren gleichsetzen darf. Die eingeklammerten Zahlen sind nicht voll vergleichbar, da in diesen Beispielen vermutlich primär nur die Peroxidbindung gespalten wird [13].

Man entnimmt dieser Tabelle, daß die Halbwertszeit der Radikalbildung mit zunehmender Alkylierung stark abnimmt, die Radikalbildungstendenz also wie bei den oben diskutierten Kettenschritten ansteigt. Dieses Ergebnis wird in der Literatur meist durch eine Stabilisierung der entstehenden Radikale durch α -Alkylgruppen gedeutet [15].

3. Die Übergangszustände der Radikalbildung

Die Interpretation der Radikalbildungstendenz durch eine spezifische Stabilisierung des Radikalzentrums durch Substituenten ist in keiner Weise gesichert und sogar, wie wir sehen werden, widerspruchsvoll. Die Reaktionskoordinaten der bereits erwähnten Reaktionen der radikalischen Substitution und Addition sowie der Peroxyester- und Azoalkanthermolyse haben eine sehr unterschiedliche Form.

3.1. Die radikalbildenden Kettenschritte

Die radikalbildenden Kettenschritte aliphatischer Substitutionen oder Additionen verlaufen exotherm bis thermoneutral. Die Übernahme des tertiären Wasser-

[13] Siehe Übersicht bei C. Rüchardt, Fortschr. Chem. Forsch. 6, 251 (1966).

[14] S. Seltzer, J. Amer. chem. Soc. 85, 14 (1963); S. Seltzer u. F. T. Dunne, ibid. 87, 2628 (1965); S. F. Nelson u. P. D. Bartlett, ibid. 88, 137 (1966), und dort zit. Lit.

[15] Siehe z. B. a) W. Lwowski, Angew. Chem. 79, 922 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 897 (1967); b) D. S. Breslow, E. I. Edwards, R. Leone u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem.

stoffs im Isobutan durch Chlor ist mit 13 kcal/mol exotherm, durch Brom mit 3 kcal/mol endotherm (s. Abb. 1). Daher ähnelt nach dem Hammond-Prinzip [12] der Übergangszustand der HCl-Bildung aus Chlor und Isobutan weitgehend der Ausgangsverbindung, und auch bei der fast thermoneutralen Bromierung ist im Übergangszustand die C–H-Bindung erst wenig gedehnt, hat also noch wenig Radikalcharakter entwickelt.

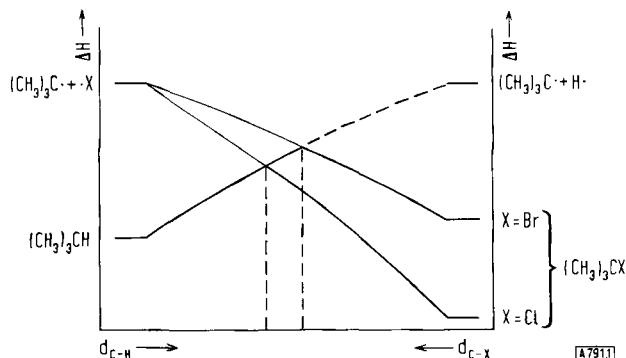
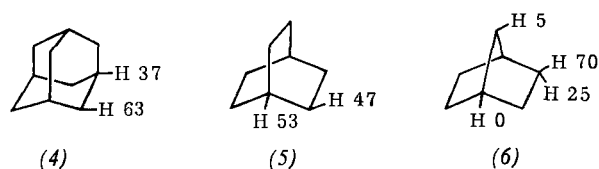


Abb. 1. Reaktionskoordinate der radikalischen aliphatischen Substitution des Isobutans.

X	ΔH_R (kcal/mol)	E_a (kcal/mol)
Cl	–13	≈ 1
Br	+ 3	7

Dies zeigt sich in der leichten Chlorierung von Adamantan (4) und Bicyclo[2.2.2]octan (5) am Brückenkopf [4a]. Der Übergangszustand ähnelt noch dem sp^3 -hybridisierten Ausgangszustand. Erst beim hochgespannten Norbornan (6) ist der Brückenkopfwasserstoff so wenig reaktiv, daß seine Substitution nicht mit der anderer Positionen konkurrieren kann (Abb. 2).



[A 791.2]

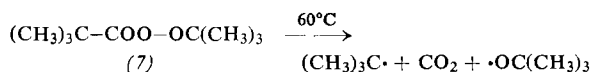
Abb. 2. Produktverteilung bei der Chlorierung bi- und tricyclischer Kohlenwasserstoffe (Angaben in %).

3.2. Der Zerfall von Peroxycarbonsäureestern

Der Zerfall einfacher Peroxycarbonsäureester (8) verläuft endotherm. Die homolytische Fragmentierung [13] des Peroxypivalinsäure-tert.-butylesters (7) ist mit einer Reaktionsenthalpie von + 10 kcal/mol verbunden [16]. Der starke Einfluß des Alkylrestes R auf die Zerfallsgeschwindigkeit sichert die Vorstellung über den

Soc. 90, 7097 (1968); c) [2b], S. 128; d) [2d], S. 82; e) R. W. Lenz: Organic Chemistry of Synthetic High Polymers. Interscience, New York 1967, S. 282; f) [2a], S. 52; g) N. Isenberg u. M. Grdinic, J. Chem. Educ. 46, 601 (1969).

[16] Dies errechnet sich aus der Aktivierungsenergie der O–O-Thermolyse des tert.-Butylperacetats von 38 kcal/mol [13] (die der O–O-Bindungsdissoziationsenergie entspricht) und der Reaktionswärme der Decarboxylierung von Acetoxylradikalen von 20 kcal/mol [11] sowie der unterschiedlichen C–C-Bindungsenergie von Äthan und Neopentan von 8 kcal/mol [11].



$$\Delta H^\ddagger = +31 \text{ kcal/mol}; \Delta S^\ddagger = +13 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \text{ mol}^{-1};$$

$$\Delta H_R \approx 10 \text{ kcal/mol}.$$

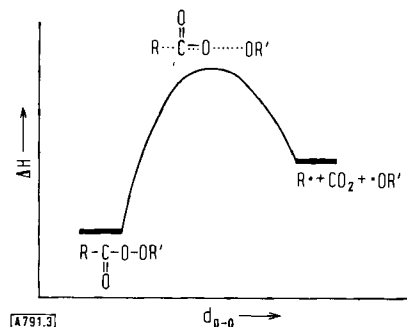
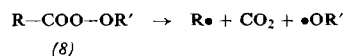


Abb. 3. Reaktionskoordinate des Zerfalls von Peroxycarbonsäureestern (8).



Ablauf der Fragmentierung^[13]. Im Übergangszustand (s. Abb. 3) ist die C_α -CO-Bindung erst wenig gedehnt. Ein deutliches Beispiel hierfür bietet die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von Cycloalkyl-peroxyestern von der Ringgröße^[17] (s. Abb. 4). Die Einführung eines sp^2 -Zentrums in sp^3 -hybridisierte Cycloalkylverbindungen wird je nach Ringgröße charakteristisch gefördert oder behindert^[18]. So solvolysiert 1-Methyl-cyclopentylchlorid z. B. schneller als 1-Methyl-cyclohexylchlorid, da beim fünfgliedrigen Ring die Ausbildung eines sp^2 -Zentrums zum Nachlassen konformativer Spannung führt, beim sechsgliedrigen aber zur Zunahme. Auch die großen Solvolyskonstanten der 1-Methyl-cycloalkylchloride mit mittleren Ringen sind durch das Nachlassen der Ringspannung beim Übergang eines sp^3 -Zentrums ($\angle \approx 109^\circ$) in ein sp^2 -Zentrum ($\angle \approx 120^\circ$) bedingt^[18].

Die Geschwindigkeit der Carbanionenbildung – Carbanionen haben bekanntlich pyramidale Struktur^[4a] – nimmt dagegen vom dreigliedrigen zum zwölfgliedrigen Ring hin ab (s. Abb. 4)^[19]. Sie verringert sich nach den Untersuchungen von Streitwieser parallel mit der Elektronegativität der Ringkohlenstoffatome^[19].

Ganz anders verhält sich die Bildungsgeschwindigkeit von Radikalen aus Cycloalkyl-peroxyestern (s. Abb. 4)^[17]. Man beobachtet kein Minimum der Zerfallsgeschwindigkeit beim sechsgliedrigen Ring, und auch die Peroxyester mit mittleren Ringen zeichnen sich nicht durch besondere Zerfallsfreudigkeit aus.

[17] P. Lorenz, C. Rüchardt u. E. Schacht, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2787, und dort zit. Lit.

[17a] J. Bonnekessel, Diplomarbeit, Universität Münster 1970.

[18] H. C. Brown u. G. Ham, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 2735 (1956); R. Heck u. V. Prelog, *Helv. chim. Acta* 38, 1541 (1955); H. C. Brown u. M. Borkowski, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 1894 (1952); H. C. Brown, R. S. Fletcher u. R. B. Johannesen, *ibid.* 73, 212 (1951); s. auch E. Eliel: *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, New York 1962, S. 268; H. Tanida u. T. Tsushima, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 3397 (1970).

[19] A. Streitwieser, R. A. Caldwell u. W. R. Young, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 527 (1969); A. Streitwieser u. R. W. Young, *ibid.* 91, 529 (1969).

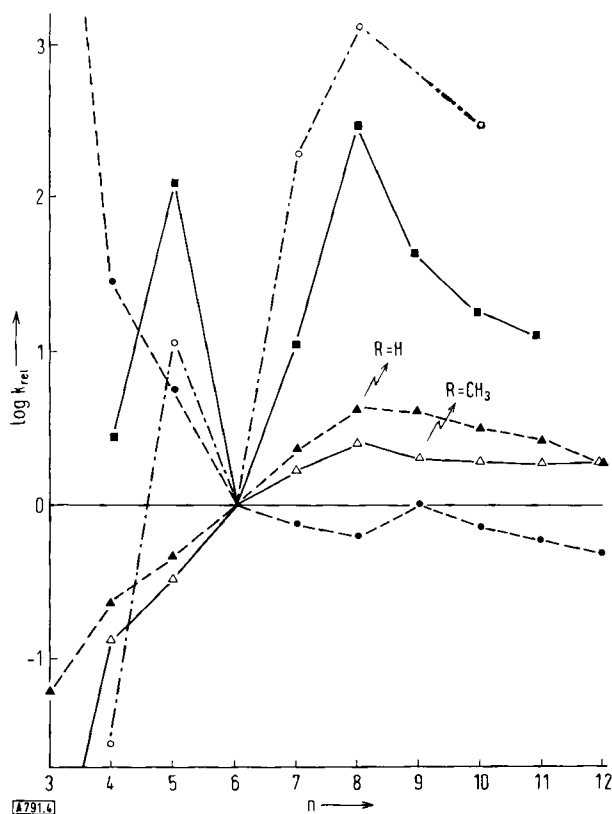
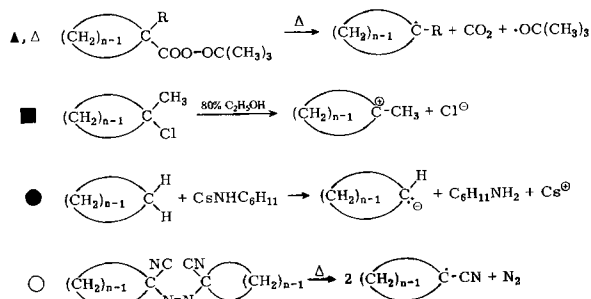


Abb. 4. Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit cyclischer Carboniumionen, Carbanionen und Radikale von der Ringgröße. n = Anzahl der Ringglieder.



Entsprechendes wurde bei der kinetischen Untersuchung der Thermolyse von 1-Phenyl-cycloalkyl-peroxyestern beobachtet^[17a]. Allerdings ist in diesem Beispiel die Zerfallskonstante des fünfgliedrigen Peroxyesters nur mehr wenig kleiner als die des sechsgliedrigen. Die Geschwindigkeit der homolytischen Fragmentierung der Peroxyester nimmt andererseits grob parallel mit der steigenden Elektronegativität der Ringkohlenstoffatome ab. Dies zeigt die in Abbildung 5 wiedergegebene Beziehung zwischen Zerfallskonstanten und ^{13}C -Kopplungskonstanten der entsprechenden Cycloalkane^[17]. Die Zerfallsgeschwindigkeit wird offensichtlich hauptsächlich durch einen polaren Effekt^[13] beeinflusst (s. Abschnitt 5).

Ringspannungseffekte beeinflussen den Peroxyesterzerfall demnach nicht nennenswert. Im Übergangszustand der Radikalbildung ist das α -C-Atom noch weitgehend pyramidal, sein Radikalcharakter noch unentwickelt^[20].

[20] Auch bei der Chlorierung ist Cyclopentan weniger reaktiv als Cyclohexan; s. R. Srinivasan u. F. I. Sonntag, *Can. J. Chem.* 47, 1627 (1969), und dort zit. Lit. sowie [17].

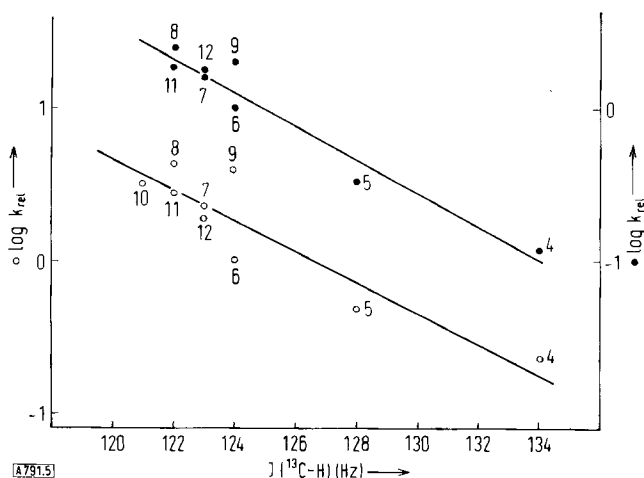
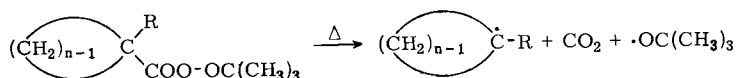


Abb. 5. Beziehung zwischen der Zerfallsgeschwindigkeit von Cycloalkyl-peroxycarbonsäure-tert.-butylestern und den ^{13}C -Kopplungskonstanten der entsprechenden Cycloalkane.

○: R = H, ●: R = CH_3 . Die Zahlen bedeuten die Anzahl n der Ringglieder.



In die gleiche Richtung weist die kinetische Untersuchung der Thermolyse brückenkopfständiger Bi- und Tricycloalkyl-peroxycarbonsäureester [21].

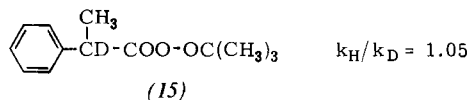
Tabelle 3. Thermolysegeschwindigkeit k_1 (rel.) brückenkopfständiger Bi- und Tricycloalkyl-peroxycarbonsäure-tert.-butylester $\text{RCOO-OC}(\text{CH}_3)_3$ bei 80°C in aromatischen Lösungsmitteln.

Verb.	R	k_1 (rel.)	Lit.
(7)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	1.0	[21c]
(9)		7.07	[21d]
(10)		1.48	[21c]
(11)		0.103	[21c]
(12)		0.052	[21d]
(13)		0.096	[21d]
(14)		$1.57 \cdot 10^{-3}$	[21c]

Die Zerfallskonstanten der Verbindungen (7)–(13) in Tabelle 3 unterscheiden sich nur um den Faktor 10 von der als Bezugspunkt gewählten Thermolysekonstanten des Peroxypivalinsäureesters (7). Erst der Ester der stark ringgespannten 1-Norbornan-peroxycarbonsäure (14) ist wesentlich stabiler. Er zerfällt

[21] a) J. P. Lorand, S. D. Chodroff u. R. W. Wallace, J. Amer. chem. Soc. 90, 5266 (1968); b) R. C. Fort u. R. E. Franklin, ibid. 90, 5267 (1968); c) L. B. Humphrey, B. Hodgson u. R. E. Pincock, Can. J. Chem. 46, 3099 (1968); d) K. Herwig u. C. Rüchardt, unveröffentlichte Ergebnisse 1970.

unter alleiniger Spaltung der Peroxidbindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt [13, 22]. Auch aus diesen Ergebnissen folgt, daß im Übergangszustand der Radikalbildung bei Peroxyestern die $\text{C}_\alpha\text{-CO}$ -Bindung noch wenig gedehnt ist, so daß sich – im Gegensatz zur Carboniumionenbildung bei Solvolysereaktionen [4a] – die mit der Bindungslösung steigende Ringspannung noch wenig in der Aktivierungsenergie



niederschlägt. Erst im hochgespannten Norbornansystem ist jede noch so kleine Winkelvergrößerung energetisch zu teuer; im Primärschritt wird nur die Peroxidbindung gespalten. Auch der geringe sekundäre kinetische Isotopeneffekt der Thermolyse des $[\alpha\text{-D}]\alpha$ -Phenyl-peroxypropionsäure-tert.-butylesters (15) weist darauf hin, daß der Übergangszustand der Peroxy-

esterfragmentierung bezüglich der C–C-Spaltung früh auf der Reaktionskoordinaten liegt [23].

Die scheinbare Diskrepanz dieser Ergebnisse zur relativ großen Aktivierungsenergie des Peroxyesterzerfalls (s. Abb. 3), die nach dem Hammond-Prinzip einen radikal-ähnlichen Übergangszustand der Peroxyesterfragmentierung erwarten ließ, kann zweierlei Ursachen haben. Entweder verläuft der Peroxyesterzerfall tatsächlich nicht wie eine echte Fragmentierung. Die Peroxidspaltung könnte ein rasch verlaufender Gleichgewichtsschritt und die folgende exotherme Decarboxylierung geschwindigkeitslimitierend sein. Dies müßte sich durch Isotopen-Äquilibrierung während des Zerfalls von spezifisch in der Carbonylgruppe ^{18}O -markierten Peroxyestern feststellen lassen [24]. Wahrscheinlicher ist jedoch die Annahme [13] einer unsymmetrischen Peroxyesterfragmentierung, bei der im Übergangszustand nur die schwache O–O-Bindung weitgehend gespalten ist, die stärkere C–C-Bindung aber erst teilweise, so daß das $\alpha\text{-C}$ -Atom noch ähnlich wie im pyramidalen Zustand vorliegt (s. Abb. 3). Je schwächer die $\text{C}_\alpha\text{-CO}$ -Bindung ist, um so gleichmäßiger erfolgt die Spaltung beider Bindungen im Zuge der Fragmentierung von (8). Dies zeigte sich z.B. im Einfluß der α -Phenylsubstitution auf die Zerfallskonstanten cyclischer Peroxyester (s. o.) [17a].

3.3. Der Zerfall von Azoalkanen

Im Gegensatz zu diesen beiden Reaktionen wird bei der Pyrolyse von Azoalkanen der Übergangszustand auf der Reaktionskoordinaten erst spät erreicht; seine

[22] T. G. Traylor, Intra Sci. Chem. Rep. 3, 289 (1969).

[23] T. Koenig u. R. Cruthoff, J. Amer. chem. Soc. 91, 2562 (1969); T. Koenig u. R. Wolf, ibid. 91, 2574 (1969); T. Koenig, J. Huntington u. R. Chudroff, ibid. 92, 5413 (1970).

[24] M. J. Goldstein u. H. A. Judson, J. Amer. chem. Soc. 92, 4119 (1970); P. Lorenz, Dissertation, Universität Münster 1970; s. a. W. A. Pryor u. K. Smith, J. Amer. chem. Soc. 92, 5403 (1970).

Geometrie ähnelt der des planaren Radikals (s. Abb. 6). Man erkennt dies am starken Einfluß der Ringgröße auf die Bildungsgeschwindigkeit von Radikalen aus Cycloalkyl-azo-nitrilen^[25] und 1-Methyl-azocycloalkanen^[24a] (s. Abb. 4). Dieser Einfluß ist wie bei der 1-Methyl-cycloalkylchloridsolvolyse nur durch einen stark eingeebneten Übergangszustand zu deuten. Mit dieser Vorstellung sind auch die Zerfallskonstanten der brückenkopf-verknüpften Bi- und Tricycloalkylazo-verbindungen^[26] (Tabelle 4) zu verstehen, die sich, selbst nach statistischer Korrektur, gravierend von den Zerfallskonstanten der entsprechenden Peroxyester (s. Tabelle 3) unterscheiden. Azoadamantan (21) thermolysiert 3000-mal, Azobicyclo[2.2.2]octan (20) 20000-mal [ähnlich wie 1-Azobicyclo[3.2.1]octan (19) und 1-Azotwistan (18)][†] und Azonorbornan (17) gar 500000-mal langsamer als Azoisobutan (16) (s. Tabelle 4).

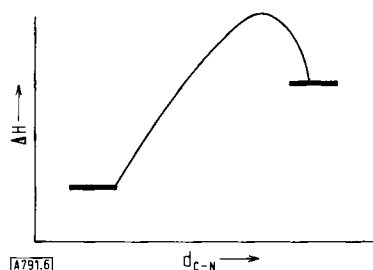
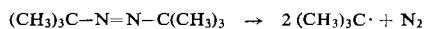







Abb. 6. Reaktionskoordinate des Azoalkanzerfalls bei 300 °C.



$$\Delta H_R \approx 20-25 \text{ kcal/mol}, \Delta H^\ddagger = 44 \text{ kcal/mol},$$

$$\Delta S^\ddagger = 17 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

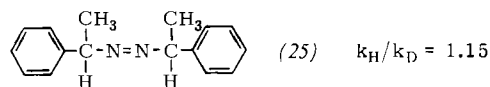
Tabelle 4. Thermolysegeschwindigkeit von Bi- und Tricycloalkylazo-verbindungen bei 300 °C in C₆H₆.

R	R-N=N-R		R-N=N-C(CH ₃) ₃	
	Nr.	k ₁ (rel.)	Nr.	k ₁ (rel.)
(CH ₃) ₃ C-	(16)	≡ 1	(16)	≡ 1
	(17)	1.98 · 10 ⁻⁶	(22)	4.64 · 10 ⁻³
	(18)	3.51 · 10 ⁻⁵		
	(19)	3.67 · 10 ⁻⁵		
	(20)	5.06 · 10 ⁻⁵	(23)	2.04 · 10 ⁻²
	(21)	4.02 · 10 ⁻⁴	(24)	4.36 · 10 ⁻²

Geringer ist der Einfluß der Ringsysteme auf die Thermolyse von Bi- und Tricycloalkyl-azo-isobutanen (22)–(24), was im Einklang mit der gleichzeitigen, aber nicht gleichmäßigen Spaltung beider C–N-Bindun-

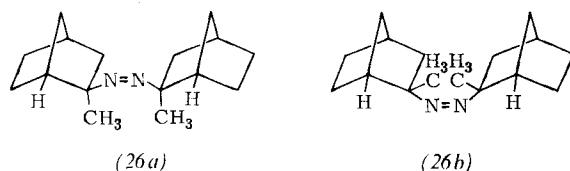
gen im Zuge der Thermolyse^[27] ist. Die Spaltung der N-tert.-Butyl-Bindung ist im Übergangszustand sicher weiter fortgeschritten als die der anderen C–N-Bindung. Dies entspricht etwa der Situation bei der Peroxyesterfragmentierung (s. oben).

Auch der sekundäre kinetische Isotopeneffekt der Thermolyse des α,α'-Dimethyl-α-azotoluols (25) zeigt,



daß im Übergangszustand schon eine stärkere Umhybridisierung am α-C-Atom eingetreten ist^[28].

Zur Prüfung der Struktur des Übergangszustandes bei der Azoalkanpyrolyse synthetisierten und thermolysierten wir *exo*- und *endo*-2,2'-Dimethyl-2-azonorbornan (26a) und (26b)^[29].



Beim Einschwenken der Methylgruppe in (26a) in die ebene Anordnung des Übergangszustandes der Thermolyse muß keine Torsionsspannungsbarriere (Wasserstoffatom an C-1) überwunden werden, wohl aber bei (26b)^[30]. (26a) thermolysiert in der Tat 68-mal rascher als (26b)^[29]. Der 350-fache Unterschied der Acetolysegeschwindigkeit von *exo*- und *endo*-2-Norbornyltosylat bei 25 °C^[30] dürfte teilweise durch einen ähnlichen sterischen Effekt verursacht sein, so daß für die Erklärung durch Nachbargruppenbeteiligung und Bildung des nichtklassischen Norbornylkations nur ein kleinerer Faktor übrig ist. Die Zerfallsgeschwindigkeiten von *exo*- und *endo*-2-Norbornan-peroxycarbonsäure-tert.-butylester unterscheiden sich dagegen nur um den Faktor 3–7^[31], da im pyramidalen Übergangszustand der Peroxyesterfragmentierung Torsionsspannungseffekte weniger wirksam werden. Torsionsspannungseffekte sollten aber nicht linear mit der Bindungsdehnung zunehmen^[31],[†] was mit Hilfe unsymmetrischer Azoverbindungen prüfbar ist. Die Untersuchung der Zerfallsgeschwindigkeiten weiterer *exo*-

[27] S. F. Nelson u. P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. 88, 143 (1966); W. A. Pryor u. K. Smith, ibid. 89, 1741 (1967).

[28] S. Seltzer u. F. T. Dunne, J. Amer. chem. Soc. 87, 2628 (1965); S. Seltzer u. S. G. Mylonakis, ibid. 89, 6584 (1967).

[29] J. Hinz, Diplomarbeit, Universität Münster 1970; J. Hinz u. C. Rüchardt, Tetrahedron Lett. 1970, 3095. Nach statistischer Korrektur erscheint dieser Wert allerdings weniger dramatisch.

[30] P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. 89, 701 (1967), und dort zit. Lit.; G. D. Sargent, Quart. Rev. chem. Soc. 20, 301 (1966); P. D. Bartlett: Nonclassical Ions. W. A. Benjamin, New York 1965. Die sterische Hinderung der Dissoziation kommt natürlich auch bei der Homolyse in Frage, siehe z.B. H. C. Brown, Chem. Britain 1966, 199.

[31] P. D. Bartlett u. J. M. McBride, J. Amer. chem. Soc. 87, 1727 (1965), und dort zit. Lit.; W. G. Schindel u. R. E. Pincock, J. Org. Chem. 35, 1789 (1970); P. D. Bartlett, G. N. Fickes, F. C. Haupt u. R. Helgeson, Accounts chem. Res. 3, 177 (1970).

[24a] J. Hinz u. C. Rüchardt, unveröffentlicht (1970).

[25] C. G. Overberger, H. Bilech, A. B. Finestone, J. Lilker u. J. Herbert, J. Amer. chem. Soc. 75, 2078 (1953).

[26] C. Rüchardt u. A. Oberlinner, Tetrahedron Lett. 1969, 4685.

und *endo*-isomerer Bicycloalkyl-azoverbindungen sollte daher zur Abschätzung sterischer Effekte bei Solvolysereaktionen große Bedeutung haben.

Die Übergangszustände der drei diskutierten Reaktionen zur Radikalbildung unterscheiden sich also grundsätzlich. Die exothermen Kettenschritte radikalischer Substitutionen und Additionen und der Peroxyesterzerfall passieren Übergangszustände, in denen das C-Atom dem Ausgangszustand geometrisch noch sehr nahe ist. Bei der endothermen Azoalkanthermolyse (s. Abb. 6) andererseits sind am Energieberg des Übergangszustandes die C-N-Bindungen schon weitgehend gespalten und die beiden planaren Radikale schon stark vorgebildet. Eine Pauschalerklärung der unterschiedlichen Radikalbildungstendenz primärer, sekundärer und tertiärer Radikale durch spezifische Stabilisierung der entstehenden Radikale durch α -Alkylgruppen ist daher nicht vertretbar. Auch bei der Carboniumionenbildung gelten für die endothermen Solvolysereaktionen und den exothermen Zerfall aliphatischer Diazoniumionen verschiedene Gesetzmäßigkeiten [32]. Nur in exothermen Ionisationen wie dem Diazoniumionenzerfall bilden sich z. B. leicht Brückenkopf-Carboniumionen [4a], da das Brückenkopfatom im Übergangszustand noch sehr wenig positive Ladung trägt.

Wie kommt es nun, daß die Interpretation der Radikalbildungstendenzen durch unterschiedliche Stabilität der entstehenden Radikale so populär ist? Unseres Erachtens beruht dies auf der voreiligen Annahme einer Analogie zwischen dem Effekt der α -Alkylierung auf die Radikalbildungsgeschwindigkeiten und auf die C-H-Bindungsenergien, die dabei ebenfalls abnehmen.

4. Bindungsdissoziationsenergien [11, 33]

In Abbildung 7a ist die Definition der Bindungsdissoziationsenergien anhand der Reaktionskoordinaten wiedergegeben. Die Bindungsdissoziation verläuft nicht über einen Übergangszustand mit Energiemaximum, da die Rückreaktion einer Radikaldimerisation entspricht. Radikaldimerisationen haben keine nennenswerte Aktivierungsenergie; sie sind meist diffusionskontrolliert [2, 7, 34]. Jegliche spezifische Stabilisierung eines radikalischen C-Atoms durch Substituenten muß sich daher in einer Erniedrigung der Bindungsdissoziationsenergie zu erkennen geben. In Abbildung 7b sind die Dissoziationsenergien von C-H-Bindungen in Methan und einfachen Alkanen sowie ihre übliche Deutung [35] angegeben. Es wird – wie schon erwähnt –

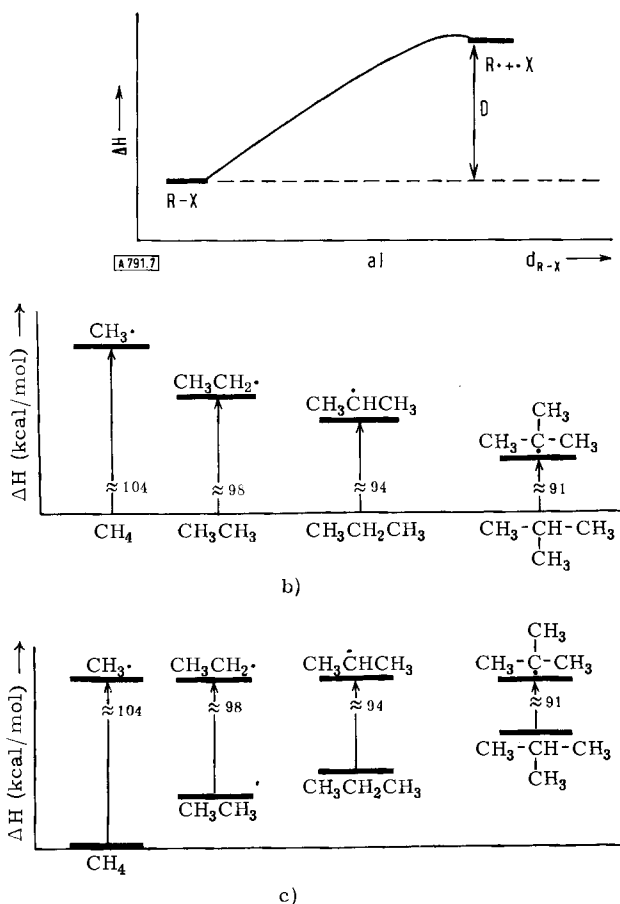


Abb. 7. Dissoziationsenergien D von C-X-Bindungen.

a) Definition; b) übliche Deutung [35]; c) alternative Deutung.

angenommen, daß die α -Alkylierung zu einer spezifischen Stabilisierung des Radikalzentrums führt, ohne den Grundzustand spezifisch zu stabilisieren oder zu destabilisieren. Der übereinstimmende Einfluß der Alkylierung auf die Radikalbildungsgeschwindigkeit (kinetische Größe) und die Bindungsdissoziationsenergie (thermodynamische Größe) macht für beide Größen eine gemeinsame Ursache in der Tat wahrscheinlich. Liegt diese aber in der Stabilisierung der Radikale?

Folgendes spricht gegen diese Annahme:

Aus den β -C-H-Kopplungskonstanten der ESR-Spektren kurzlebiger Radikale [4] konnte man schließen, daß jede Methylgruppe die Spindichte am zentralen C-Atom der Radikale nur um ca. 8 % herabsetzt [36]. Da außerdem im Übergangszustand der Radikalbildung das Radikal noch in keiner Weise voll entwickelt ist, würde man aus diesen beiden Gründen nur einen minimalen Effekt der α -Alkyl-Hyperkonjugation auf die Radikalbildungsgeschwindigkeit erwarten. Substituenten, die mit dem Radikalzentrum in Mesomerie treten können (wie im Benzyl- oder Allylradikal), sollten die Radikalbildungsgeschwindigkeit besonders stark erhöhen. Die größere Reaktivität der C-H-Bindungen des Cyclohexans als der α -C-H-Bindungen des Toluols bei der Chlorierung [37] zeigt, daß selbst diese Möglichkeit bei exothermer Radikalbildung für die

[32] R. Huisgen u. C. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. 601, 1 (1956).

[33] S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw u. R. Walsh, Chem. Rev. 69, 279 (1969).

[34] Siehe z. B. P. D. Bartlett u. J. M. McBride: Free Radicals in Solution. Butterworths, London 1967, S. 89; S. A. Weiner u. G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 91, 986 (1969); D. J. Carlsson u. K. U. Ingold, ibid. 90, 7047 (1968).

[35] Siehe z. B. R. T. Morrison u. R. N. Boyd: Organic Chemistry. Allyn and Bacon, Boston 1966, S. 124; s. jedoch [2a].

[36] R. O. C. Norman u. B. C. Gilbert, Advan. Phys. Org. Chem. 5, 100 (1967).

[37] Siehe [2a], S. 360.

Geschwindigkeit nicht unbedingt zu Buche schlägt. Man könnte im anderen Extrem die Bindungsdissoziationsenergien auch durch einen destabilisierenden Effekt der höheren Alkylierung im Grundzustand deuten, wie es in Abbildung 7c dargestellt ist, ohne eine spezifische radikalstabilisierende Wirkung zu benötigen.

Ehe auf Einzelheiten eingegangen werden kann, muß die Frage beantwortet werden, wie zwischen diesen beiden Deutungen unterschieden werden kann. Wirkt hauptsächlich oder ausschließlich die α -Alkylierung radikalstabilisierend, so sollte der Unterschied der Dissoziationsenergie beim Übergang von Methyl- zu Äthyl-, Isopropyl- und tert.-Butylderivaten unabhängig von der abgespaltenen Gruppe X sein. Die in Abb. 7 aufgeführte Abstufung der Dissoziationsenergien von C-H-Bindungen müßte auch bei C-Halogen, C-O- oder z. B. C-N-Bindungen in ungefähr gleicher Höhe auftreten.

Die Berechtigung dieser Forderung läßt sich aus den Bindungsdissoziationsenergien von Benzyl- und Allyl-derivaten, bei denen die Radikale durch Mesomerie

Tabelle 5. Bindungsdissoziationsenergien [11] von Benzyl- und Allyl-verbindungen (in kcal/mol).

X =	H	OH	J	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	t.-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅
CH ₃ -X	104	91	56	88	85	84	80	93
C ₆ H ₅ -CH ₂ -X	85	77	40	72	69	67	64	78
CH ₂ =CH-CH ₂ -X	85	77	41	72	69	67	63	77
Δ Methyl-Benzyl	19	14	16	16	16	17	16	15
Δ Methyl-Allyl	19	14	15	16	16	17	17	16

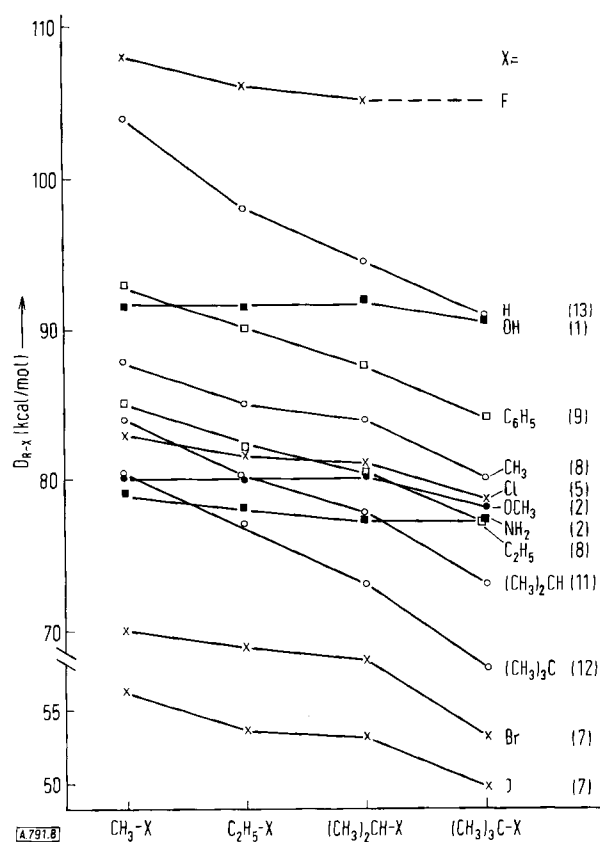


Abb. 8. Bindungsdissoziationsenergien D_{R-X} von Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und tert.-Butylverbindungen. Die eingeklammerten Zahlen am rechten Rand bedeuten die Differenzen der Bindungsdissoziationsenergie (in kcal/mol) zwischen den angegebenen Methyl- und tert.-Butylverbindungen mit gleichem X.

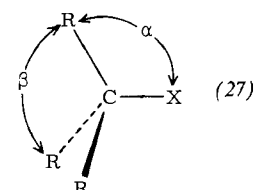
mit einem π -Elektronensystem stabilisiert sind, feststellen. In Tabelle 5 erkennt man, daß unabhängig von der abgespaltenen Gruppe X der Unterschied der Dissoziationsenergie zwischen Benzyl- und Methylverbindung sowie zwischen Allyl- und Methylverbindung konstant ist und etwa der Mesomerieenergie der Benzyl- bzw. Allylradikale entspricht [38].

In Abbildung 8 wurden die Bindungsdissoziationsenergien mehrerer Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und tert.-Butyl-derivate aufgetragen. Es zeigt sich, daß der Unterschied der Bindungsdissoziationsenergie von Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und tert.-Butyl-derivat in keiner Weise unabhängig von der abgespaltenen Gruppe X ist. Vielmehr schwankt die Differenz vom Methyl- zum tert.-Butyl-derivat zwischen 0 und 13 kcal/mol! Ein Zusammenhang mit dem Absolutwert der Bindungsdissoziationsenergie ist nicht erkennbar. Eine Erklärung der Unterschiede durch die verschiedenen starke Radikalstabilisierung wird diesem experimentellen Befund nicht gerecht. Aus der geringen Abhängigkeit der C-F- und der C-OCH₃-Bindungsdissoziationsenergien vom Alkylierungsgrad des bindenden C-Atoms kann man umgekehrt schließen, daß Alkylgruppen die Radikale nicht nennenswert stabilisieren. Das immer zitierte Beispiel der C-H-Bindungsdissoziationsenergie ist vielmehr ein Extremfall.

Zur Erklärung der Variation der Bindungsdissoziationsenergien mit dem Alkylierungsgrad muß demnach auch die Erhöhung der Spannung im Grundzustand bei steigender Alkylierung in Betracht gezogen werden (s. Abb. 7c). Die folgende Diskussion lehnt sich an das Elektronenpaar-Abstoßungsmodell (Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory, VSEPR) von Sidgwick, Powell, Gillespie, Nyholm und anderen [39] unter Berücksichtigung nicht-bindender Wechselwirkungen [40] an.

Es kommen drei destabilisierende Faktoren im Grundzustand infrage, die üblicherweise als sterische Effekte zusammengefaßt werden:

- die gegenseitige Abstoßung der Kerne;
- die gegenseitige Abstoßung der Bindungselektronen [39];
- die Abstoßung der nicht aneinander gebundenen Atome im Abstand der van-der-Waals-Radien [40].



Jede Einwirkung, die den Winkel zwischen den Orbitalen oder Bindungen zu verkleinern trachtet, findet daher starken Widerstand [39], eine Winkelvergröße-

[38] Siehe a. A. Streitwieser: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley, New York 1961, S. 393; s. jedoch D. M. Golden, N. A. Gac u. S. W. Benson, J. Amer. chem. Soc. 91, 2136 (1969).

[39] R. J. Gillespie, Angew. Chem. 79, 885 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 819 (1967); J. Chem. Educ. 40, 295 (1963).

[40] L. S. Bartel, J. Chem. Educ. 45, 754 (1968).

nung ist dagegen energetisch günstig. Mit dem Übergang in das planare Radikal vergrößern sich die Bindungswinkel β , so daß alle abstoßenden Effekte kleiner werden. Dies wird sich um so stärker bemerkbar machen, je größer der „sterische Druck im Grundzustand“ ist. Qualitativ wird hierdurch eine Interpretation der Bindungsdissoziationsenergien möglich (s. Abb. 7c). Ihre Differenzen steigen, wie aus Abbildung 8 ersichtlich, beim Übergang von der Isopropyl- zur tert.-Butylverbindung am stärksten an, im Einklang damit, daß sterische Abstoßungseffekte meist exponentiell mit dem Alkylierungsgrad zunehmen. Bei einer Deutung der Bindungsdissoziationsenergien durch elektronische Stabilisierung der Radikale müßte man das Umgekehrte erwarten.

Der Unterschied der Bindungsdissoziationsenergie von Methyl- und tert.-Butylverbindung innerhalb einer Reihe ähnlich substituierter Verbindungen nimmt mit der Größe der abgespaltenen Gruppe X zu. Man erkennt dies besser in der Anordnung der Tabelle 6.

Tabelle 6. Unterschied der Bindungsdissoziationsenergien ΔD_{R-X} von CH_3-X und $(CH_3)_3C-X$.

X	ΔD_{R-X} (kcal/mol)	X	ΔD_{R-X} (kcal/mol)
H	13	J	7
C(CH ₃) ₃	12	Br	7
CH(CH ₃) ₂	11	Cl	5
C ₆ H ₅	9	F	(2)
C ₂ H ₅	8	OH	} $\approx 1-2$
CH ₃	8	OCH ₃	
		NH ₂	

Man darf annehmen, daß das Nachlassen der Spannung beim Übergang vom tetraedrischen C-Atom zum sp²-hybridisierten trigonalen Zentrum bei großen Substituenten X stärker reaktionsfördernd als bei kleinen Substituenten wirkt. Die Kern-Kern-Abstoßung oder die gegenseitige Abstoßung der Alkylgruppen im Abstand der van-der-Waals-Radien verringert sich bei der Dissoziation am stärksten.

Tauscht man in (27), R = H, die H-Atome gegen Alkylgruppen aus, so führt dies zu einer Vergrößerung des Winkels β (in Propan und Isopropan ist jeweils der $\angle CCC = 111.5^\circ$ ^[41]) und damit zu einer Verkleinerung von α . Da die Abstoßung der Bindungselektronen exponentiell mit der Verkleinerung von α zunimmt, wird der große Unterschied der C-H-Bindungsdissoziationsenergie zwischen Butan und Isobutan verständlich. Neben der Raumerfüllung der Substituenten X spielt auch die Länge der Bindung C-X eine Rolle, denn nur so wird verständlich, daß der Bindungsdissoziationsenergie-Unterschied zwischen Methyl- und tert.-Butylverbindung bei der Spaltung der C-H-Bindung am größten ist (s. Abb. 8 und Tabelle 6). Je kürzer die C-X-Bindung ist, um so höher ist die Elektronendichte in der Bindungsachse in der Nähe des zentralen C-Atoms und um so größer ist dadurch die Abstoßung zwischen den Elektronen der C-X-Bindung und den Elektronen der anderen Bindungen.

[41] Y. Youkawa: Handbook of Organic Structural Analysis. W. A. Benjamin, New York 1965.

Elektronegative Gruppen X wie Fluor, Methoxy und NH₂ ziehen die Bindungselektronen stark vom zentralen C-Atom ab^[33]. Die Elektronenabstoßung über den Winkel α in (27) wird daher herabgesetzt, und eine Winkelverkleinerung durch Einführung von Alkylresten verstärkt die Elektronenabstoßung nicht so auffallend.

Mit dieser Betrachtung kann man die Unterschiede der Bindungsdissoziationsenergien qualitativ interpretieren.

Können wir auch den beschleunigenden Einfluß der Alkylgruppen auf die Radikalbildungsgeschwindigkeit in den oben diskutierten Beispielen deuten? Und zwar auch dann, wenn der Übergangszustand der Radikalbildung früh auf der Reaktionskoordinaten liegt, so daß die Winkel erst wenig vergrößert sind wie beim Peroxyesterzerfall oder bei der Kettenchlorierung?

Diese Frage ist eindeutig zu bejahen^[41a]. Da sterische Effekte – als solche fassen wir die Spannung im Grundzustand ja zusammen – exponentiell abnehmen (s. Abb. 9), wird schon durch eine kleine Winkelvergrößerung im Zuge der Radikalbildung der größte Anteil der Spannung des Grundzustandes aufgehoben.

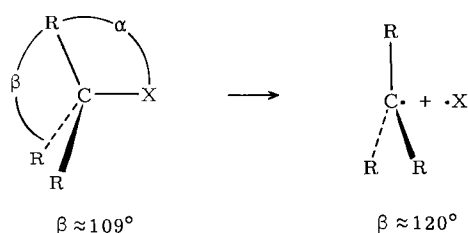
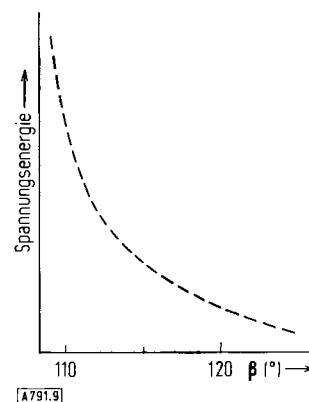


Abb. 9. Abnahme der Spannungsenergie bei der Dissoziation, ausgedrückt als Vergrößerung des Winkels β .

Man kann nun auch verstehen, warum die in Tabelle 1 wiedergegebene Selektivität von Radikalen in der erwähnten Reihe Chlor > tert.-Butyloxy > Brom abnimmt. Der Übergangszustand der H-Übernahme durch Chlor liegt am frühesten auf der Reaktionskoordinate, da es sich um den am stärksten exothermen Prozeß handelt. Die Winkelaufweitung ist daher im Übergangszustand am geringsten, und der Unterschied zwischen tert.-C-H- und CH₃-H-Spaltung ist am geringsten.

[41a] Siehe auch R. F. Bridger u. G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. 85, 3754 (1963), und zwar S. 3762.

Auch für die unterschiedliche Reaktivitätsfolge der Brückenkopfperoxyester und Brückenkopfazoverbindungen bei der Thermolyse wird nun eine verfeinerte Analyse möglich. In Abbildung 10 wurden die Zerfallskonstanten logarithmisch gegen die bekannten Solvolysenkonstanten^[41b] der Brückenkopfbromide in 80-proz. Äthanol aufgetragen. Es fällt zweierlei auf: Erstens, daß tert.-Butyl- und 1-Adamantyl-peroxycarbonsäureester fast gleich schnell thermolysieren, Azoisobutan aber fast 2500-mal rascher zerfällt als 1-Azoadamantan. Nur im Übergangszustand der Thermolyse der Azoverbindung ist die Winkelaufweitung der tert.-Butylgruppe schon weit fortgeschritten, nicht aber bei der Peroxyesterfragmentierung. Im starren tricyclischen Adamantylsystem kann aber weder im Zuge des Peroxyesterzerfalls noch bei der Azoalkanthermolyse eine entsprechende Winkelvergrößerung erfolgen. Zweitens zeigt sich, daß für die Thermolysekonstanten bei der Fragmentierungen von Brückenkopfverbindungen eine lineare Beziehung zur Geschwindigkeit der Alkylbromidsolvolyse besteht und sogar die Steigung der beiden Geraden in Abbildung 10 ähnlich ist. Ionisation und Radikalbildung werden offensichtlich durch die gleichen Spannungseffekte gehemmt^[41b], die Carboniumionenbildung reagiert auf diese aber empfindlicher. Die ähnliche Steigung der Geraden in Abbildung 10 spricht dafür, daß selbst im Übergangszustand der Peroxyesterthermolyse schon die maximal bei der Radikalbildung mögliche Deformation oder zusätzliche Spannung der bicyclischen Ringsysteme erreicht ist.

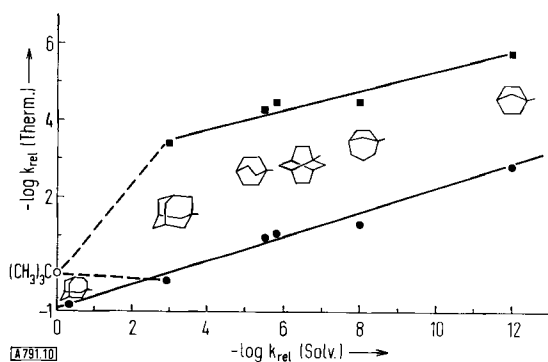
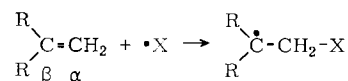


Abb. 10. Lineare freie-Energie-Beziehung der Thermolyse und der Solvolyse von Brückenkopfverbindungen. Thermolyse von $R-N=N-R$ bei 300 °C in Benzol (s. Tabelle 4); Thermolyse von $R-COO-OC(CH_3)_3$ bei 80 °C (s. Tabelle 3); Solvolyse von RBr in 80-proz. Äthanol bei 25 °C. ■: Azoverbindungen; ●: Peroxyester.

Auch der Einfluß von α -Methylgruppen auf die Geschwindigkeit der Peroxyesterthermolyse wurde jüngst mit Hilfe dieser Interpretation der Bindungsenergien deutbar^[41c].

Nicht ohne weiteres übertragbar ist diese Betrachtungsweise auf die Erklärung der Antimarkownikoff-Addition bei radikalischen Additionen^[8,15g] und Polymerisationen^[15e]. Auch hier erwartet man nach dem Hammond-Prinzip^[12], da es sich um exotherme Ket-



tenschritte handelt, daß die Struktur des Übergangszustandes noch der des Olefins ähnlich ist. Die mit der Radikalbildung am α -C-Atom einhergehende Winkelverkleinerung ist demnach im Übergangszustand noch wenig ausgeprägt. Die Spannungsenergiekurve in Abbildung 9 wird nun von rechts nach links durchlaufen. Erst bei starker Winkelverkleinerung am α -C-Atom nimmt die Spannungsenergie wesentlich zu. Die Antimarkownikoff-Orientierung dieser Reaktionen ist daher vermutlich einfach durch die größere sterische Abschirmung des höher alkylierten β -C-Atoms für ein angreifendes Radikal verursacht. Diese Hypothese wurde bereits von Walling als ausreichende Erklärung diskutiert^[2a].

Aufschluß sollten Konkurrenzkonstanten für radikalische Additionen geben können. Bisher sind nur wenige Untersuchungen in dieser Richtung unternommen worden^[42,43]. So haben Äthylen und Isobutylen vergleichbare Methyllaffinitäten, die ihrerseits 5- bis 10-mal größer sind als die von *cis*- und *trans*-2-Buten^[42]. Dies ist durch die größere Abschirmung des sekundären C-Atoms in den Butenen erklärbar. Die Reaktivität von Olefinen mit Cyclopropylradikalen nimmt mit der Alkylierung sogar monoton ab, was mit einem π -komplex-ähnlichen Übergangszustand gedeutet wurde^[43a]. Nur Substituenten mit π -Bindungssystemen erhöhen die Reaktivität der Olefine stark^[42,43]. Dies kann teilweise auch durch polare Effekte verursacht sein^[44]. Die Tatsache, daß nur endständige Olefine leicht polymerisieren, weist in die gleiche Richtung. Diese Anschauungen lassen auch die Orientierungen bei intramolekularen radikalischen Additionen weniger merkwürdig erscheinen^[44a].

5. Polare Effekte bei Radikalreaktionen

Die bisherige Diskussion beschränkte sich auf unsubstituierte Alkylradikale. Es gibt jedoch neben den bereits erwähnten Phenyl- und Vinylgruppen weitere Substituenten, die durch Mesomerie benachbarte Radikalzentren stabilisieren können. Aus den ESR-Spektren derartiger Radikale folgt aber, daß dieser Effekt nicht überschätzt werden darf. Die β - CH_3 -Kopplungskonstanten der Radikale (28) sind der Spindichte am β -C-Atom proportional^[4b]. Die β -C-H-Kopplungskonstanten sind daher ein gutes Maß

[42] M. Szwarc u. J. H. Binks: Theoretical Organic Chemistry, Kekulé Symposium, 1958. Butterworths, London 1958, S. 262; siehe auch [2a], S. 498.

[43] Siehe auch W. A. Pryor u. T. R. Fiske, Trans. Faraday Soc. 65, 1865 (1969); S. C. Dickermann, D. J. De Souza, M. Fryd, I. S. Megna u. M. M. Skoutchi, J. org. Chemistry 34, 714 (1969); M. Capka u. V. Chvalovsky, Collect. Czech. Chem. Commun. 33, 2872 (1968).

[43a] A. P. Stefani, L.-Y. Y. Chuang u. H. E. Todd, J. Amer. chem. Soc. 92, 4168 (1970).

[44] A. D. Jenkins, Advan. Free-Radical Chem. 2, 139 (1967).

[44a] M. Julia, Pure Appl. Chem. 15, 167 (1967).

[41b] G. J. Gleicher u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. 89, 582 (1967); P. v. R. Schleyer, persönliche Mitteilung.

[41c] C. Rüchardt u. I. Mayer-Rüchardt, Chem. Ber., im Druck.

für die Fähigkeit von Substituenten X, die Spindichte am α -C-Atom durch Mesomerie herabzusetzen [45].

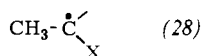


Tabelle 7 [4b] zeigt, daß durch die aufgeführten Substituenten die Spindichte am α -C-Atom nur um maximal 17% herabgesetzt wird und die Carbonsäureestergruppe dabei z. B. einer Methylgruppe vergleichbar ist.

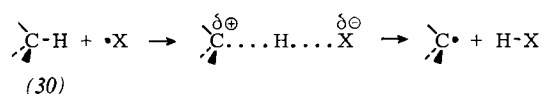
Tabelle 7. Herabsetzung der Spindichte am α -C-Atom in (28) durch Substituenten X [4b].

X	CH ₃	CH ₂ OH	COOR	CN	COC ₂ H ₅	OH	OC ₂ H ₅
rel. Spindichte (H = 100%)	91.9	92.1	92.8	85.2	83.8	84.0	82.2

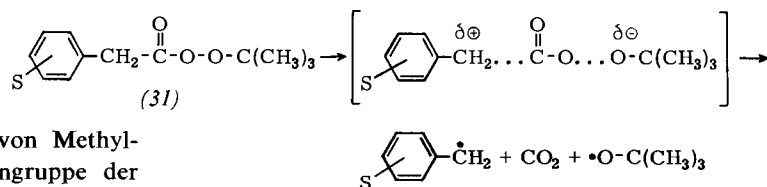
Die Herabsetzung der Spindichte ist ein qualitativer Hinweis auf den radikalstabilisierenden Effekt eines Substituenten. Man muß daher erwarten, daß dieser relativ kleine Effekt nur die Bildung solcher Radikale beschleunigt, deren Übergangszustand spät auf der Reaktionskoordinaten liegt, also schon starken Radikalcharakter besitzt. Es liegen keine kinetischen Daten vor, bei denen dieser radikalstabilisierende Substituenteneffekt isoliert beobachtet werden konnte. Substituenteneffekte in der Radikalchemie wurden meist bei exothermen Reaktionen untersucht, deren Übergangszustand noch der Ausgangsverbindung ähnelt. Wie können nun aber Substituenten das Energieniveau eines noch wenig radikalähnlichen Übergangszustandes beeinflussen? Es zeigte sich, daß der Einfluß ein- und desselben Substituenten, z. B. auf die Geschwindigkeit der Radikalbildung durch Wasserstoffübertragung, je nach angreifendem Radikal verschieden

ist [48] als für den Angriff eines Phenylradikals [49]. Buttersäure wird radikalisch am stärksten in β -Stellung chloriert, Methylradikale bevorzugen die α -Position [50]. Es lassen sich fast beliebig viele Beispiele dieser scheinbar widerspruchsvollen Reaktivitätsverhältnisse anführen [51].

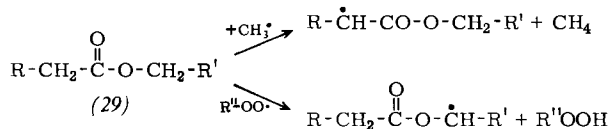
Eine Erklärung für die Abhängigkeit der Reaktivität vom angreifenden Radikal bietet die Betrachtung der Ladungstrennung im Übergangszustand radikalischer Reaktionen, die man als „polare Effekte“ bei Radikalreaktionen bezeichnet [51, 52]. Greift ein Radikal X mit elektronegativem Zentralatom eine C-H-Bindung (30) an, so werden im Übergangszustand die Elektronen stärker zum angreifenden Radikal gezogen. Es treten Partialladungen auf, deren Delokalisierung durch benachbarte Substituenten das Energieniveau des Übergangszustandes senkt und daher die Radikalbildungsgeschwindigkeit erhöht.



Durch die mesomere Ladungsverteilung im Übergangszustand wird verständlich, daß die Reaktivität substituierter Toluole mit Halogenatomen bzw. Trichlormethyl- oder Peroxyradikalen sich durch die Substituentenkonstanten σ bzw. σ^+ beschreiben läßt [52]. Je elektronegativer X, um so größer sind Ladungstrennung und Substituenteneffekt. Erstmals erkannt und besonders gut untersucht wurden derartige polare Effekte bei der Copolymerisation [44]. α -Alkylgruppen können auch durch einen polaren Effekt die Radikalbildung beeinflussen. Auch die Fragmentierungsgeschwindigkeit von Peroxycarbonsäureestern wird stark durch polare Effekte geprägt [13, 41c]. So gehorchen die Zerfallsgeschwindigkeiten substituierter Peroxyphenyllessigsäure-tert.-butylester (31)



ist. So werden Carbonsäureester (29) von Methylradikalen bevorzugt an der α -Methylengruppe der Säure, bei der Autoxidation durch Peroxyradikale aber an der α -Methylengruppe des Alkohols angegriffen [46].



Ähnlich übernehmen Methylradikale aus α -Benzylmalonsäureestern bevorzugt den benzylständigen Wasserstoff, Methoxyradikale aber den tertiären Wasserstoff in α -Stellung zur Carbonylgruppe [47]. Ätherfunktionen aktivieren α -ständige Wasserstoffatome wesentlich stärker für den Angriff eines tert.-Butyloxyradikals oder eines Peroxyradikals bei der Autoxi-

derungsgeschwindigkeit von Peroxycarbonsäureestern wird stark durch polare Effekte geprägt [13, 41c]. So gehorchen die Zerfallsgeschwindigkeiten substituierter Peroxyphenyllessigsäure-tert.-butylester (31)

[48] C. Walling u. M. J. Mutz, J. Amer. chem. Soc. 89, 1515 (1967); siehe z. B. E. G. E. Hawkins: Organic Peroxids. E. and F. F. Spon, London 1961, S. 385.

[49] R. F. Bridger u. G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. 85, 3754 (1963).

[50] Bruylants et al., Bull. Soc. Chim. Belges 66, 367 (1957); M. S. Kharasch, H. C. McBay u. W. H. Urry, J. org. Chemistry 10, 394 (1945).

[51] Übersicht bei R. S. Davidson, Quart. Rev. Chem. Soc. 1967, 249.

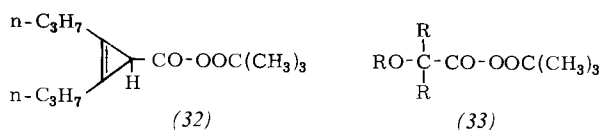
[52] Siehe z. B. R. Breslow: Organic Reaction Mechanisms. Benjamin, New York 1967, Bd. 7; E. S. Huyser u. K. L. Johnson, J. org. Chemistry 33, 3972 (1968); E. S. Huyser, J. Amer. chem. Soc. 82, 394 (1960); H. Sakurai u. A. Hosomi, ibid. 89, 458 (1967); T. Yamamoto u. T. Otsu, Chem. Ind. (London) 1967, 787; M. A. DaRooge u. L. R. Mahoney, J. org. Chemistry 32, 1 (1967); J. D. Bacha u. J. K. Kochi, ibid. 30, 3272 (1965); J. A. Howard u. K. U. Ingold, Can. J. Chem. 41, 1744 (1963), und dort zit. Lit.

[45] Siehe auch H. Fischer, Z. Naturforsch. 19a, 866 (1964); 20a, 428 (1965).

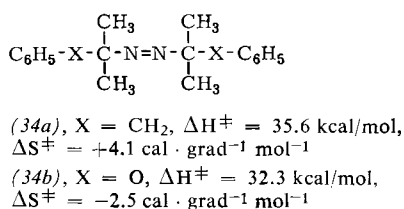
[46] D. J. Trecker u. R. S. Foote, J. org. Chemistry 33, 3527 (1968).

[47] H. C. McBay, O. Tucker u. A. Milligan, J. org. Chemistry 19, 1003 (1954).

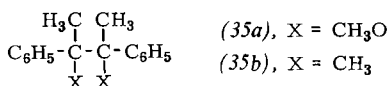
einer σ^+ -Beziehung^[53]. Die geringe thermische Stabilität des Dipropylcyclopropenyl-peroxycarbonsäure-tert.-butylesters (32) und der α -alkoxy- oder α -aryl-oxy-substituierten Peroxyester (33) wurden durch



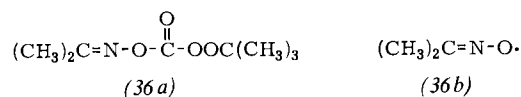
polare Effekte auf die Ladungsverteilungen im Übergangszustand der homolytischen Fragmentierungen gedeutet^[13, 54, 55]. Alkoxygruppen in α -Stellung wie in (34b) verändern die Zerfallsgeschwindigkeit der Azoverbindung (34a) allerdings nicht entscheidend^[56]. Polare Effekte spielen bei der Thermolyse



von symmetrischen Azoalkanen demnach keine große Rolle, wie zu erwarten war. Aus diesem Ergebnis folgt auch, daß α -Alkoxygruppen keinen großen radikalstabilisierenden Einfluß ausüben können. Das gleiche folgt aus der Tatsache, daß (35a) thermisch stabiler ist als (35b)^[57].



Den dominierenden Einfluß polarer Effekte auf Radikalbildungsreaktionen, deren Übergangszustand früh auf der Reaktionskoordinaten erreicht wird, wie der Peroxyesterfragmentierung, erkennt man auch an der hohen thermischen Stabilität des *O*-(tert.-Butylperoxy-carbonyl)acetonoxims (36a)^[58].



Obwohl eine Fragmentierung direkt zu den Oximradikalen (36b) führen könnte, deren Stabilität bekannt ist^[59], zerfällt (36a) ähnlich langsam wie tert.-Butylperbenzoat und daher wahrscheinlich unter

[53] P. D. Bartlett u. C. Rüchardt, J. Amer. chem. Soc. 82, 1756 (1960); C. Rüchardt u. H. Böck, Chem. Ber. 100, 654 (1967).

[54] C. Rüchardt u. H. Schwarzer, Chem. Ber. 99, 1878 (1966).

[55] C. Rüchardt, H. Böck u. I. Ruthardt, Angew. Chem. 78, 268 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 253 (1966); Chem. Ber., im Druck.

[56] A. Ohno u. Y. Ohnishi, Tetrahedron Lett. 1969, 4405.

[57] C. Rüchardt u. A. G. Lane, unveröffentlicht (1969); E. S. Huyser u. G. E. Hartzell, Franz. Pat. 1386151 (15. Jan. 1965), Dow Corning; Chem. Abstr. 63, 540g (1963).

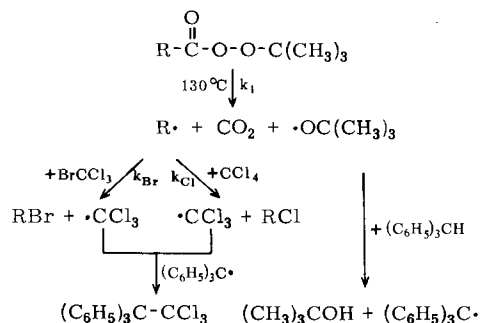
[58] C. Rüchardt u. R. Pantke, unveröffentlicht (1969).

[59] A. R. Forrester, J. M. Hay u. R. H. Thomson: Organic Chemistry of Stable Free-Radicals. Academic Press, London 1968, S. 218.

einfacher Spaltung der Peroxidbindung im langsamen Schritt der Thermolyse^[13]. Ein zerfallsfördernder polarer Effekt wie bei (31) kann bei (36a) nicht erwartet werden. Der oben erwähnte Einfluß der Ringgröße auf die Zerfallsgeschwindigkeit von Cycloalkylperoxycarbonsäureestern und seine Korrelation mit den ¹³C-Kopplungskonstanten der Cycloalkane ist ebenfalls in Einklang mit der Wirkung polarer Effekte beim Peroxyesterzerfall. Da die kettentragenden Radikale bei radikalischen Substitutionen und Additionen meist ein zentrales Heteroatom oder stark elektro-negative Substituenten haben, wird ihre Reaktivität durch polare Effekte immer ähnlich beeinflusst. Es wurde daher bis in die allerjüngste Zeit oft angenommen, die beobachteten Reaktivitätsreihen seien durch die Stabilität der in den Kettenschritten entstehenden Radikale verursacht. Weil die dabei festgestellten Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität denen der Carboniumionenbildung weitgehend entsprachen – was aufgrund des Konzepts polarer Effekte verständlich ist – nahm man an, daß die Stabilität von Radikalen und Carboniumionen in gleicher Weise von der Struktur abhängt. Da der Übergangszustand der exothermen Kettenschritte aber noch keinen ausgeprägten Radikalcharakter besitzt, ist diese Aussage nicht berechtigt.

6. Selektivität freier Radikale

Eine andere Methode, um zu Aussagen über die Stabilisierung freier Radikale zu kommen, könnte in der Bestimmung ihrer Selektivität bei konkurrierenden Reaktionen liegen. Es wird häufig ein Zusammenhang zwischen der Reaktivität eines Agens und seiner Selektivität diskutiert. Je reaktiver oder weniger stabilisiert ein Teilchen ist, umso geringere Selektivität erwartet man. Dieses Selektivitätsprinzip wurde u.a. von H. C. Brown bei der Untersuchung elektrophiler aromatischer Substitutionen sehr erfolgreich herangezogen^[60]. Zur Bestimmung der Selektivität von Aryl- oder Alkylradikalen wurde das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt, mit denen diese Radikale mit CCl₄ und Brom-trichlormethan reagierten.



Dieses Konkurrenzsystem wurde in vieler Hinsicht getestet. Es stellte sich heraus, daß nach Zusatz von Triphenylmethan als Inhibitor einer begleitenden Kettenreaktion zuverlässige Konkurrenzkonstanten








[60] L. M. Stock u. H. C. Brown, Advan. Phys. org. Chem. 1, 35 (1963).

$r = k_{Br}/k_{Cl}$ erhalten werden können. Die analytische Bestimmung der erhaltenen Alkylbromide und Alkylchloride ist sehr einfach; die Konkurrenzkonstante r wird aus diesen Werten nach folgenden Gleichungen berechnet (der Index e bedeutet Ende der Reaktion):

$$\frac{d[RBr]}{d[RCl]} = \frac{[RBr]_e}{[RCl]_e} = \frac{k_{Br} [BrCCl_3]}{k_{Cl} [CCl_4]}$$

$$r = \frac{k_{Br}}{k_{Cl}} = \frac{[RBr]_e [CCl_4]}{[RCl]_e [BrCCl_3]}$$

Tabelle 8. Konkurrenzkonstante $r = k_{Br}/k_{Cl}$ der Reaktion von $R\cdot$ mit $BrCCl_3$ und CCl_4 [61]. Ausbeuten: Extremwerte aus 10–12 Versuchen.

$R\cdot$	Ausb. (%) $RBr + RCl$	r (± 5 –10 %)	T (°C)
4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ •	59–73	129	130
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ •	39–99	150	130
4-t-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ •	26–59	150	130
C ₆ H ₅ •	58–85	144	130
C ₆ H ₅ •	24–50	184	104
C ₆ H ₅ • [a]	70–84	257	80
4-F-C ₆ H ₄ •	29–54	123	130
4-Cl-C ₆ H ₄ •	28–45	124	130
4-CN-C ₆ H ₄ •	19–68	128	130
2-Cl-C ₆ H ₄ •	29–87	128	130
2-CH ₃ -C ₆ H ₄ •	31–51	81	130
2,4,6(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ •	41–81	86	130
1-C ₁₀ H ₇ •	40–63	103	130
2-C ₁₀ H ₇ •	39–65	107	130
1-n-C ₈ H ₁₇ •	45–56	678	130
2-n-C ₈ H ₁₇ •	63–70	580	130
1-Neooctyl•	30–65	520	130
Cyclo-C ₃ H ₅ •	23–43	278	110
Cyclo-C ₄ H ₇ •	17–23	573	110
Cyclo-C ₅ H ₉ •	43–52	662	110
Cyclo-C ₆ H ₁₁ •	55–90	566	110
Cyclo-C ₇ H ₁₃ •	44–75	407	110
Cyclo-C ₈ H ₁₅ •	49–89	451	110
Cyclo-C ₉ H ₁₇ •	47–73	442	110
Cyclo-C ₁₀ H ₁₉ •	50–70	505	110
Cyclo-C ₁₁ H ₂₁ •	50–62	568	110
Cyclo-C ₁₂ H ₂₃ •	42–67	583	110
C ₆ H ₅ CH ₂ •	49–80	170	80
9-Triptycyl•	34–86	330	130
	30–60	73	130
	31–51	47	130
	40–66	59	80
	48–71	29	80
	31–47	170	130
	17–51	56	80
	37–76	100	80

[a] Aus Phenyl-azo-triphenylmethan.

Ein wichtiger Gesichtspunkt für die Wahl dieses Konkurrenzsystems war,⁶¹ daß bei beiden Übertragungsreaktionen die gleiche Gruppe, das CCl₃-Radikal, austritt. Polare Effekte sollten daher in beiden Konkurrenzreaktionen angenähert gleich sein. Die Ergebnisse in Tabelle 8 bestätigen dies^[61].

Substituierte Phenylradikale unterscheiden sich nur um ca. 20% in ihrer Selektivität. Selbst sterische Effekte durch *o*-Substituenten haben keinen sehr großen Einfluß. Interessant wird ein Vergleich dieser Konkurrenzkonstanten mit denen aliphatischer Radikale. Der Unterschied in der Selektivität primärer und sekundärer Alkylradikale ist minimal; ihre Selektivität ist aber etwa fünfmal größer als die des Phenylradikals. Wenn man annimmt, daß die Radikalstabilität die Selektivität bestimmt, so kommt man zum Schluß, daß primäre und sekundäre Alkylradikale etwa gleiche Stabilität besitzen, Arylradikale aber reaktiver sind. Allerdings dürfte die Konkurrenzkonstante des sekundären Radikals durch einen sterischen Effekt etwas erniedrigt sein, so daß die Differenz zwischen primärem und sekundärem Radikal an sich größer ausfallen und in der anderen Richtung liegen müßte. Das Neooctylradikal läßt einen derartigen sterischen Effekt erkennen. Die Konkurrenzkonstanten cyclischer Radikale sind etwas kleiner als die offenkettiger. Die Änderung von r mit der Ringgröße dürfte wiederum durch Zunahme der sterischen Abschirmung des Radikalzentrums bei mittleren Ringen verursacht sein.

Interessant ist die Selektivität der angeführten Brückenkopfradikale. Man ist geneigt, daraus den Schluß zu ziehen, der auch aus den anderen Versuchen folgte, daß Alkylradikale eine planare Anordnung bevorzugen und jede Abweichung mit Energieerhöhung und Herabsetzung der Selektivität verbunden ist. Erstaunlich ist dabei der kleine Wert für das Adamantylradikal und der große für das Homocubylradikal. Vermutlich spielt auch hier die Abschirmung des Radikalzentrums eine Rolle.

Warum ist aber der Selektivitätsunterschied der strukturell so verschiedenen Radikale im ganzen so klein? Auch hier handelt es sich wieder um exotherme Reaktionen, d.h. im Übergangszustand der Halogenübertragung ist die Bindung $R\cdots Halogen$ erst schwach ausgebildet. Die Anordnung am zentralen C-Atom in R ist noch weitgehend unverändert oder planar. Erst bei starker Winkelverkleinerung im Übergangszustand ist aber eine Spannung zu erwarten, die von Radikal zu Radikal stark abweicht. Wir beobachten also gerade den umgekehrten Vorgang wie bei der eingangs diskutierten Radikalbildung.

Die dargelegten Ergebnisse zeigen, daß manche der üblichen Anschauungen über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität in der Radikalchemie revisionsbedürftig sind. Bei Abwesenheit von Substituenten sind die Spannung im Grundzustand und die Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinaten Größen, die die Abhängigkeit der

[61] C. Rüchardt, K. Herwig u. S. Eichler, Tetrahedron Lett. 1969, 421; unveröffentlichte Ergebnisse von K. Herwig u. P. Lorenz.

Reaktivität von der Struktur erklären können. Polare Effekte sowie radikalstabilisierende Effekte ungesättigter Substituenten wie Vinyl- und Phenylgruppen müssen gesondert berücksichtigt werden. Die vorgenommene Analyse darf nur als Ansatzpunkt für die exakte Erklärung der Reaktivitätsverhältnisse in der Radikalchemie gelten.

Was benötigt man nun, damit sich diese Ansatzpunkte zu einer quantitativen Theorie entwickeln können? Es sind zum einen mehr kinetische Daten, insbesondere über die Selektivität freier Radikale, zum anderen bessere Kenntnisse über den Übergangszustand aliphatischer radikalischer Reaktionsschritte nötig, z.B. der Substitution. Sehr aussichtsreich scheint in dieser Hinsicht die Arbeitsrichtung der Molekularstrahl-Streuexperimente zu sein^[62], wodurch Größen wie

[62] D. R. Herschbach, *Advan. Chem. Phys.* 10, 319 (1966); *R. Wolfgang*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 16, 15 (1965); *Sci. Amer.* 214, Nr. 1, S. 82 (1966); J. B. Dence, H. B. Gray u. G. S. Hammond: *Chemical Dynamics*. Benjamin, New York 1968; *Nachr. Chem. Techn.* 17, 245 (1969).

z.B. der Reaktionsquerschnitt erhalten werden und mit denen Stoßkomplexe studiert werden können. Schließlich benötigt man bessere Kenntnisse der Energieverhältnisse des Grundzustandes der Reaktionen, also z.B. eine quantitative Theorie der Bindungsdissoziationsenergien^[11]. Der quantenchemischen Behandlung der σ -Bindung kann hier besondere Bedeutung zukommen.

Bei den im Institut für Organische Chemie der Universität München und im Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster durchgeführten Arbeiten erfreute ich mich der hervorragenden Zusammenarbeit mit einer Gruppe interessierter und fähiger Mitarbeiter, deren Namen sich in den Literaturzitierten finden. Unsere Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Max-Buchner-Forschungstiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Landesamt für Forschung, Düsseldorf, unterstützt. Allen diesen Institutionen sei hierfür gedankt.

Eingegangen am 20. Januar 1970 [A 791]

Die Ionisation (Heterolyse) kovalenter Verbindungen als koordinationschemische Erscheinung

Von Viktor Gutmann^{*1}

Die Ionisation einer kovalenten Verbindung in Kation und Anion ist ein koordinationschemisches Phänomen. Die Ionen bilden sich unter Koordination entweder durch nucleophilen Angriff eines Elektronenpaardonors oder durch elektrophilen Angriff eines Elektronenpaaracceptors. Der dielektrisch bedingte Anteil der Ionisation beeinflusst lediglich ihr Ausmaß. Es wird gezeigt, daß die Ionisation in der Regel mit steigender Donorstärke des Donors bzw. mit steigender Acceptorstärke des Acceptors zunimmt. Bei gegebenem M nimmt die Ionisierbarkeit der M-X-Bindung in der Reihe X = Fluorid < Chlorid < Bromid < Jodid zu. Diese allgemeingültigen Gesichtspunkte werden anhand von Beispielen diskutiert.

1. Einleitung^{**1}

Unter dem Ionisierungsvermögen eines Stoffes, z.B. eines Lösungsmittels, wird die Fähigkeit verstanden, aus Molekülen Kationen und Anionen zu bilden. Die Voraussetzungen der Ionenbildung als Folge der heterolytischen Spaltung einer kovalenten Bindung blieben in den vielen Jahrzehnten seit Arrhenius jedoch weitgehend unklar, zumal die Begriffe Ionisation (Ionenbildung) und Ionendissoziation (Dissoziation von Ionenassoziaten) vielfach nicht auseinandergehalten wurden.

[*] Prof. Dr. V. Gutmann
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
A-1060 Wien, Getreidemarkt 9 (Österreich)

[**] In diesem Aufsatz wurden folgende Abkürzungen verwendet: acac: 2,4-Pentandionat (Acetylacetonat); en: Äthylen-diamin; Et: Äthyl; Me: Methyl; Ph: Phenyl. Die Abkürzungen für die Lösungsmittel findet man in Tabelle 2.

Unter einem ionisierenden Lösungsmittel wird meist ein solches verstanden, welches elektrisch leitende Lösungen zu bilden vermag. Die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung wird aber nur durch nicht assoziierte Ionen und nicht durch Ionenassoziate wie Ionenpaare bedingt.

Da der Vorgang der Dissoziation von Ionenassoziaten von der Dielektrizitätskonstante (DK) der Lösung in erheblichem Maße abhängt, ist es verständlich, daß man die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels als Maß für sein Ionisierungsvermögen heranzuziehen versuchte. Dies allein mußte aber, da die Ionisation einer kovalenten Bindung selbst durch hohe Dielektrizitätskonstanten nicht bewirkt werden kann, zu zahllosen Widersprüchen führen. Perchlorsäure ist in Wasser (DK = 81) vollständig, aber in wasserfreier Schwefelsäure (DK = 80) überhaupt nicht dissoziiert, und Triphenylchlormethan ist in Wasser nicht, in wasserfreier Schwefelsäure aber praktisch vollständig dissoziiert.