

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

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

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

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

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

Eingegangen am 24. November 1975 [Z 368a]

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

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

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

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

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

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

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

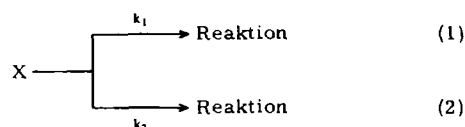
[8] T. Fujita, C. Takayama u. M. Nakajima, *J. Org. Chem.* 38, 1623 (1973).

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

Die isoselektive Beziehung: Grenzen und Aussichten der Struktur-Selektivitätsdiskussion^[**]

Von Bernd Giese^[*]

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



Diese Bedingung läßt sich in Form der isokinetischen Beziehung formulieren^[5]:

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

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

$$\begin{array}{l} \Delta H_1^{\ddagger} = \beta_1 \cdot \Delta S_1^{\ddagger} \\ \Delta H_2^{\ddagger} = \beta_2 \cdot \Delta S_2^{\ddagger} \end{array} \quad \begin{array}{l} (3) \\ (4) \end{array}$$

δ gibt an, daß nur die Änderungen der Aktivierungsdaten bei struktureller Variation von X verglichen werden. Die Proportionalitätsfaktoren β_1 bzw. β_2 sind die isokinetischen Temperaturen, bei denen die Geschwindigkeitskonstanten k_1 bzw. k_2 innerhalb einer Reaktionsserie zusammenfallen. Diese isokinetischen Temperaturen liegen meist weit oberhalb des Meßbereichs und haben häufig nur den Wert von Rechengrößen, deren physikalische Bedeutung umstritten ist^[5]. Stehen die Reaktionen (1) und (2) mit den gleichen Strukturparametern in einer linearen Beziehung, so sind auch die Änderungen ihrer Aktivierungsdaten miteinander korrelierbar:

$$\Delta H_2^{\ddagger} = \alpha_H \cdot \Delta H_1^{\ddagger} \quad (5)$$

$$\Delta S_2^{\ddagger} = \alpha_S \cdot \Delta S_1^{\ddagger} \quad (6)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

Nur wenn $\alpha_S = \alpha_H$ ist, der Einfluß der strukturellen Variation in X auf die Unterschiede der Aktivierungsentropien und Aktivierungsenthalpien beim Übergang von Reaktion (1) nach Reaktion (2) gleich groß wird, ist die isoselektive Temperatur T_{is} identisch mit den isokinetischen Temperaturen β_1 und β_2 und liegt damit in den meisten Fällen weit außerhalb des Meßbereichs.

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

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

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

Die Proportionalitätsfaktoren α_S und α_H stehen mit den isokinetischen Temperaturen β_1 und β_2 nach den Gleichungen (3) bis (6) in folgendem Verhältnis zueinander:

$$\alpha_S/\alpha_H = \beta_1/\beta_2 \quad (11)$$

Eine Differenz in den isokinetischen Temperaturen der Einzelreaktionen ($\beta_1 > \beta_2$) verringert demnach die isoselektive Temperatur. Da bei unterschiedlichen Reaktionen 1 und 2 mit verschiedenen isokinetischen Temperaturen zu rechnen ist^[5], sind stark voneinander abweichende Konkurrenzreaktionen zur Struktur-Selektivitätsdiskussion wenig geeignet. Schon der Unterschied der Brom- und Chlorabstraktion durch Kohlenstoff-Radikale im Konkurrenzsystem $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ führt zu einer Umkehr der Selektivitätsreihen zwischen 40 und 80 °C^[1]. Viele Struktur-Selektivitätsbeziehungen sind deshalb einer kritischen Analyse zu unterziehen. Die isoselektive Temperatur ist dabei leicht zu ermitteln. Analog den Gleichungen (3) und (4) gibt nach Gleichung (12) die Steigung im $\Delta H_2^* - \Delta H_1^*/\Delta S_2^* - \Delta S_1^*$ -Diagramm die isoselektive Temperatur an.

$$\delta(\Delta H_2^* - \Delta H_1^*) = T_{is} \cdot \delta(\Delta S_2^* - \Delta S_1^*) \quad (12)$$

Überprüfen läßt sich die isoselektive Beziehung (12) anhand der konkurrierenden, radikalischen Halogenabstraktion aus BrCCl_3 und CCl_4 , bei der die isoselektiven Temperaturen und die Unterschiede der Aktivierungsparameter gemessen wurden^[1]. Beim Auftragen dieser Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien gegeneinander erhält man je eine Gerade für π - und σ -Radikale (Abb. 1). Aus ihren Steigungen, 320 K \pm 10 % bzw. 310 K \pm 5 %, ergibt sich die isoselektive Temperatur für die π -Radikale zu 50 \pm 30 °C und für die σ -Radikale zu 40 \pm 20 °C. Diese Werte stimmen überein mit den Temperaturbereichen, bei denen sich die Selektivitätsreihen der π - und σ -Radikale im Eyring-Diagramm umkehren^[1].

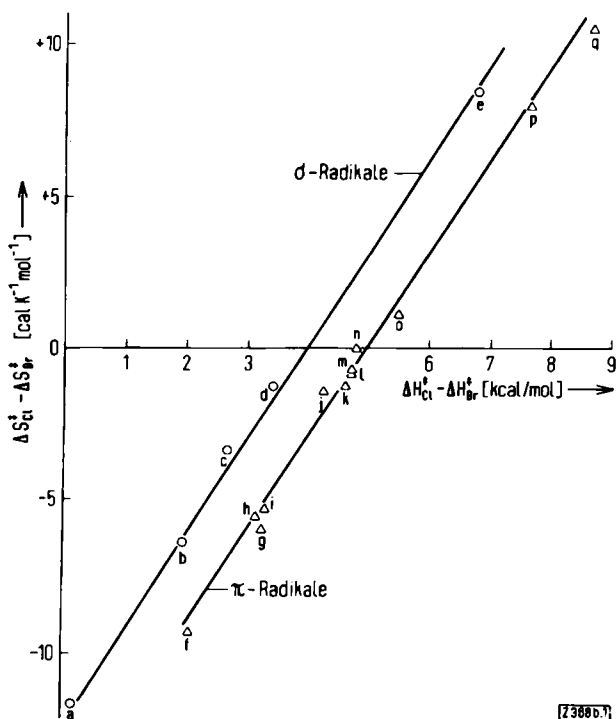


Abb. 1. Graphische Überprüfung der isoselektiven Beziehung (12) anhand der Halogenabstraktion von π - und σ -Radikalen im Konkurrenzsystem $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$. Die Aktivierungsparameter sind [1] entnommen. Die Indices Br bzw. Cl beziehen sich auf die Reaktionen der Radikale mit BrCCl_3 bzw. CCl_4 . Radikale: a: $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}_2$; b: $\text{c}-\dot{\text{C}}_3\text{H}_5$; c: 7-Norbornyl-Radikal; d: $\dot{\text{C}}_6\text{H}_5$; e: 2- $\text{t-C}_4\text{H}_9-\dot{\text{C}}_6\text{H}_4$; f: $\dot{\text{C}}\text{H}_3$; g: 1- $\dot{\text{C}}_6\text{H}_{13}$; h: 1- $\dot{\text{C}}_7\text{H}_{15}$; i: 1- $\dot{\text{C}}_8\text{H}_{17}$; j: c- $\dot{\text{C}}_8\text{H}_{17}$; k: c- $\dot{\text{C}}_8\text{H}_{13}$; l: 2-Norbornyl-Radikal; m: 2- $\dot{\text{C}}_8\text{H}_{15}$; n: Bicyclo[2.2.2]oct-2-yl-Radikal; o: $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$; p: $\text{C}_8\text{H}_{17}-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$; q: $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Daß die π - und σ -Radikale zwei unterschiedlichen isoselektiven Beziehungen gehorchen (Abb. 1), die zum Auftreten von zwei Geradenbüscheln im Eyring-Diagramm führen^[1], eröffnet eine weitere Anwendungsmöglichkeit: Wie die isokinetische Beziehung für einen einheitlichen Reaktionsmechanismus typisch ist^[5], zeigt die Existenz der isoselektiven Beziehung (12) die Bildung von Zwischenstufen gleichen Strukturtyps an. Die isoselektive Gesetzmäßigkeit verspricht somit ein neues diagnostisches Kriterium zu werden.

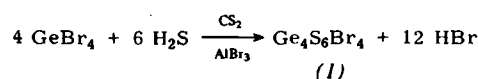
Eingegangen am 24. November 1975 [Z 368 b]

- [1] B. Giese, Angew. Chem. 88, 159 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 3 (1976).
- [2] R. Huisgen, Angew. Chem. 82, 783 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 751 (1970).
- [3] J. E. Leffler u. E. Grunwald: Rates and Equilibria of Organic Reactions. Wiley, New York 1963, S. 162.
- [4] N. B. Chapman u. J. Shorter: Advances in Linear Free Energy Relationships. Plenum Press, London 1972.
- [5] O. Exner, Progr. Phys. Org. Chem. 10, 411 (1973).
- [6] Die Selektivität $\kappa = k_1/k_2$ wird so definiert, daß Reaktion (2) eine höhere Aktivierungsenthalpie als Reaktion (1) besitzt; α_H ist dann größer als Eins. Es wird vorausgesetzt, daß β_1 und β_2 positiv sind.

Ge₄S₆Br₄ – das erste Sulfidhalogenid des Germaniums^[**]

Von Siegfried Pohl^[*]

Während Sulfidhalogenide des Siliciums in Form der 1,3,2,4-Dithiadisilolane und ihrer polycyclischen Oligomere schon lange bekannt sind^[1], gibt es bisher noch keine definierten Sulfidhalogenide des Germaniums^[2] und Zinns. Durch Umsetzung von GeBr_4 mit H_2S in Schwefelkohlenstoff konnte nun eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$ isoliert werden.



Das nahezu farblose Produkt (1), $\text{Fp} = 305^\circ\text{C}$ (Zers.), ist an der Luft beständig. Die nur schwer kristallisierbare Verbindung wird von Wasser erst beim Erwärmen angegriffen und löst sich in Alkalilaugen unter Zersetzung.

Wie die vollständige Röntgen-Strukturanalyse ergab, kristallisiert Tetragermaniumhexasulfidtetra-bromid triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 8.806$, $b = 9.940$, $c = 10.104 \text{ \AA}$; $\alpha = 86.04^\circ$, $\beta = 64.08^\circ$, $\gamma = 89.82^\circ$; $V = 793 \text{ \AA}^3$; $Z = 2$. Die Verfeinerung von 2228 beobachteten Reflexen (Einkristalldaten eines Vierkreisdiffraktometers) konvergierte zu einem ungewichteten R-Wert von 8.7 % (ohne Absorptionskorrektur). Das Molekül von (1) weist eine adamantanartige Struktur auf (vgl. Abb. 1). Die Abweichungen von der T_d -Symmetrie im Festkörper sind signifikant.

In Abbildung 1 sind die Mittelwerte der Längen chemisch äquivalenter Bindungen sowie einiger Bindungswinkel angegeben. Die maximalen Abweichungen von diesen Mittelwerten betragen für den Ge—S-Abstand $\pm 0.027 \text{ \AA}$ und für den Ge—Br-Abstand $\pm 0.010 \text{ \AA}$; somit liegen alle Bindungslängen im Erwartungsbereich für Ge—S- (z. B.^[3]) bzw. Ge—Br-Einfachbindungen^[4].

[*] Dr. S. Pohl
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, 4800 Bielefeld 1

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