

- [60] H. R. Allcock, T. Fuller, D. P. Mack, K. Matsumura, K. M. Smeltz, unveröffentlichte Arbeiten (1971–1976).
- [61] The Firestone Tire and Rubber Company, Akron, Ohio.
- [62] G. S. Kyker, T. A. Antkowiak, Rubber Chem. Technol. 47, 32 (1974).
- [63] D. P. Tate, J. Polym. Sci., Polym. Symp. 48, 33 (1974).
- [64] H. R. Allcock, G. Y. Moore, Macromolecules 5, 231 (1972).
- [65] H. R. Allcock, D. B. Patterson, unveröffentlichte Arbeiten (1975).
- [66] B. Rosenberg, L. Van Camp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, Nature 222, 385 (1969).
- [67] H. R. Allcock, R. W. Allen, J. P. O'Brien, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 717.
- [68] H. R. Allcock, R. W. Allen, J. P. O'Brien, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [69] R. W. Allen, J. P. O'Brien, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [70] J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, J. Am. Chem. Soc. 97, 1427 (1975).
- [71] J. Almog, J. E. Baldwin, J. Huff, J. Am. Chem. Soc. 97, 226 (1975).
- [72] C. K. Chang, T. G. Traylor, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 72, 1166 (1975).
- [73] O. Leal, D. L. Anderson, R. G. Bowman, F. Basolo, R. L. Burwell, J. Am. Chem. Soc. 97, 5125 (1975).
- [74] J. H. Wang, J. Am. Chem. Soc. 80, 3168 (1958).
- [75] H. R. Allcock, J. E. Gardner, P. P. Greigiger, J. L. Schmutz, S. D. Wright, noch unveröffentlicht.
- [76] H. R. Allcock, D. B. Patterson, Macromolecules, im Druck.
- [77] H. R. Allcock, J. L. Schmutz, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [78] H. R. Allcock, G. Y. Moore, Macromolecules 8, 377 (1975).
- [79] H. R. Allcock, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 4, 149 (1970).
- [80] H. R. Allcock, W. J. Cook, Macromolecules 7, 284 (1974).
- [81] H. R. Allcock, G. Y. Moore, W. J. Cook, Macromolecules 7, 571 (1974).
- [82] A. M. de Fiquelmont, C. R. Acad. Sci. 204, 689, 867 (1937).
- [83] F. Patat, K. Frombling, Monatsh. Chem. 86, 718 (1955).
- [84] F. Patat, P. Derst, Angew. Chem. 71, 105 (1959).
- [85] J. R. MacCallum, J. Tanner, J. Macromol. Sci. Chem. 4, 481 (1970).
- [86] J. R. MacCallum, J. Macromol. Sci. Chem. 5, 653 (1971).
- [87] O. Schmitz-DuMont, Z. Elektrochem. 45, 651 (1939).
- [88] O. Schmitz-DuMont, Angew. Chem. 52, 498 (1939).
- [89] J. R. Soulen, M. S. Silverman, J. Polym. Sci., Part A 1, 823 (1963).
- [90] K. H. Meyer, W. Lotmar, G. W. Pankow, Helv. Chim. Acta 19, 930 (1936).
- [91] E. Giglio, F. Pompa, A. Ripamonti, J. Polym. Sci. 59, 293 (1962).
- [92] H. R. Allcock, R. L. Kugel, E. G. Stroh, Inorg. Chem. 11, 1120 (1972).
- [93] H. R. Allcock, R. A. Arcus, E. G. Stroh, unveröffentlichte Arbeiten (1972–1976).
- [94] S. M. Bishop, I. H. Hall, Br. Polym. J. 6, 193 (1974).
- [95] H. R. Allcock, R. W. Allen, J. J. Meister, Macromolecules 9, 950 (1976).
- [96] R. W. Allen, H. R. Allcock, Macromolecules 9, 956 (1976).

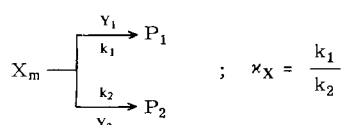
## Grundlagen und Grenzen des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips

Von Bernd Giese<sup>[\*]</sup>

Das Reaktivitäts-Selektivitätsprinzip (RSP), das einen linearen Zusammenhang zwischen der Abnahme der Selektivität mit Zunahme der Reaktivität von Molekülen  $X_m$  in ihren Umsetzungen mit  $Y_1$  und  $Y_2$  beschreibt, ist in den letzten Jahren mehrfach kritisiert worden. Es wird gezeigt, bei welchen Reaktionen das RSP versagt und wie durch Lösungsmittelvariation die einzelnen Reaktionstypen voneinander unterschieden werden können. Einen zusätzlichen Effekt ruft die Temperaturabhängigkeit der Molekülselektivitäten hervor. Ihre Berücksichtigung führt zur isoselektiven Beziehung (ISR). In ihr werden nicht mehr die temperaturabhängigen Geschwindigkeits- und Konkurrenzkonstanten, sondern die über große Bereiche temperaturunabhängigen Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien miteinander in Beziehung gesetzt. Die Anwendung der ISR auf verschiedenartige Reaktionen ermöglicht die Charakterisierung und Unterscheidung kurzlebiger Zwischenstufen und weist auf die Bedeutung der isoselektiven Temperatur ( $T_{is}$ ) für die Interpretation von Reaktionsparametern linearer „Freie Energie“-Beziehungen und für die Syntheseplanung hin.

### 1. Einleitung

Die Aufgabe der präparativen Chemie besteht in der raschen und einheitlichen Synthese der gewünschten Reaktionsprodukte. Ursache für die Bildung störender Nebenprodukte ist dabei die Fähigkeit der Ausgangssubstanzen – oder/und der Zwischenprodukte –  $X_m$ , auf unterschiedlichen Wegen, z. B. durch Umsetzung mit  $Y_1$  und  $Y_2$ , zu reagieren:



[\*] Priv.-Doz. Dr. B. Giese  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Verlaufen die Umsetzungen mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$ , so hängt die Produktzusammensetzung  $P_1/P_2$  von der Konzentration der Reaktionspartner  $Y_1$  und  $Y_2$  sowie von der Konkurrenzkonstante  $\kappa_X$  ab. Die Syntheseplanung setzt also voraus, daß die Konkurrenzkonstanten der möglichen Reaktionsverzweigungen näherungsweise bekannt sind.

Eine andere Problemstellung kann bei reaktionsmechanistischen Studien auftreten: Hier gelingt es häufig nicht, die postulierten, kurzlebigen Zwischenstufen, z. B.  $X_m$ , anhand ihrer physikalischen Eigenschaften zu identifizieren. In vielen Fällen lassen sich jedoch diese Zwischenstufen chemisch durch konkurrierendes Abfangen mit geeigneten Reaktionspartnern, z. B.  $Y_1$  und  $Y_2$ , nachweisen<sup>[1]</sup>. Um aus den Konkurrenzkonstanten  $\kappa_X$  Aussagen über die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  bzw.  $k_2$  der Zwischenstufen zu erhalten, wendet man das Reaktivitäts-Selektivitätsprinzip (RSP) an:

Reagieren die Moleküle  $X_1, X_2, X_3 \dots X_m$  mit  $Y_1$  und  $Y_2$ , dann nimmt proportional zur steigenden Reaktivität ( $\lg k_X$ )<sup>[2]</sup> die Selektivität ( $\lg \kappa_X$ ) der Teilchen  $X_m$  ab.

Diese lineare Abhängigkeit wird durch die Proportionalitätsbeziehung (a) oder auch durch Gleichung (b) beschrieben.

$$\delta \lg \kappa_X \sim -\delta \lg k_X \quad (a)$$

$$\lg \kappa_X = a - b \cdot \lg k_X \quad (b)$$

Das  $\delta$ -Zeichen gibt an, daß nur die Änderungen der Reaktivitäten und die Änderungen der Selektivitäten bei Variation der Moleküle  $X_m$  in den betreffenden Reaktionsserien miteinander verglichen werden. Die Konstanten  $a$  und  $b$ , der Ordinatenabschnitt und die Steigung in der Geradengleichung (b), sind größer als Null (vgl. Abschnitt 3). Graphisch läßt sich das RSP am  $\lg \kappa_X / \lg k_X$ -Diagramm überprüfen (Abb. 1).

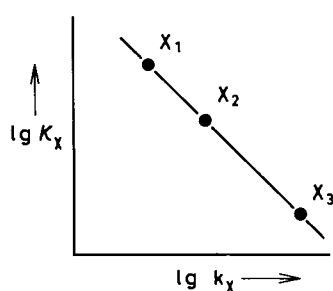


Abb. 1. RSP-Darstellung [Gl. (a)] im Selektivitäts-Reaktivitäts-Diagramm.

Ordnen sich die unterschiedlichen Moleküle  $X_m$  auf einer Geraden mit negativer Steigung wie in Abbildung 1 an, so ist das Reaktivitäts-Selektivitätsprinzip erfüllt: Hier ist das reaktivere Teilchen  $X_2$  weniger selektiv als das Teilchen  $X_1$ .

## 2. Grundlagen des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips (RSP)

### 2.1. Substituentenvariation

Der Zusammenhang, den das RSP zwischen den Änderungen der Reaktivität und den Änderungen der Selektivität herstellt, erscheint durchaus plausibel, bedeutet er doch, daß die Änderungen der freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger$  dann groß sind, wenn die freien Aktivierungsenthalpien der Einzelreaktionen groß sind: Das weniger reaktive Molekül  $X_1$  muß bei der Umsetzung mit  $Y_1$  bzw.  $Y_2$  größere freie Aktivierungsenthalpien überwinden als das reaktivere Molekül  $X_2$ . Daß die Variation der Reaktionspartner (Übergang von  $Y_1$  zu  $Y_2$ ) einen größeren Einfluß auf die freie Aktivierungsenthalpie des weniger reaktiven Teilchens  $X_1$  ausübt, läßt sich mit dem Hammond-Postulat<sup>[3]</sup> deuten, wonach die langsamere Reaktion einen „späteren“ Übergangszustand als die schnellere Reaktion durchläuft. Im „späteren“ Übergangszustand (1) der langsameren Reaktion ist die Umorientierung der Elektronenverteilung und der Atomlagen weiter fortgeschritten als im aktivierten Komplex (2) des „früheren“ Übergangszustands (Abb. 2).

Im aktivierten Komplex (1) haben sich die Bindungslängen und Bindungswinkel der Reaktionspartner  $X$  und  $Y$  stärker

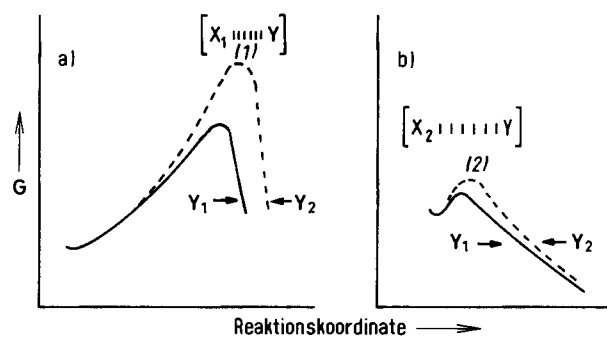
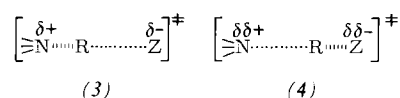
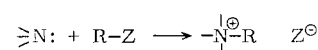
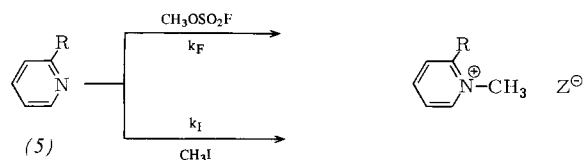


Abb. 2. Reaktionsprofile für die Umsetzungen von  $Y_1$  und  $Y_2$  mit a) dem weniger reaktiven Molekül  $X_1$  und b) dem reaktiveren Molekül  $X_2$ .

geändert als in (2). Treten wie z. B. bei der Alkylierung von Aminen in den Übergangszuständen Partialladungen auf, so ist diese Ladungstrennung im aktivierten Komplex (3) der



langsameren Reaktion weiter fortgeschritten als im aktivierten Komplex (4) der schnelleren Reaktion.



Ein Wechsel der Reaktionspartner, der zu einer Stabilisierung oder Destabilisierung der Ladungen führt, hat deshalb auf den Übergangszustand (3) einen größeren Einfluß als

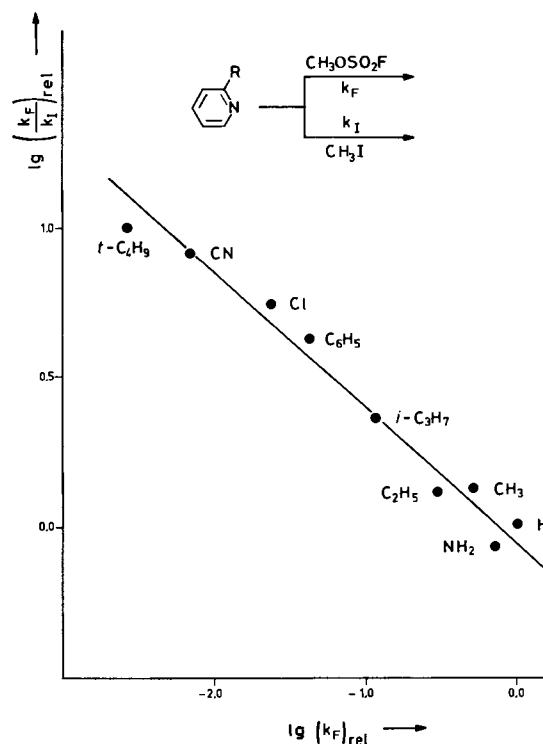


Abb. 3. Überprüfung des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips durch Umsetzung verschieden substituierter Pyridine (5) mit Fluorsulfonsäure-methylester und Methyljodid in Nitrobenzol bei 30°C.

auf (4), weil in (3) die Ausbildung der Ladungen weiter fortgeschritten ist als in (4). Dies sei am Beispiel der Methylierung von  $\alpha$ -substituierten Pyridinen (5) aufgezeigt<sup>[4]</sup>.

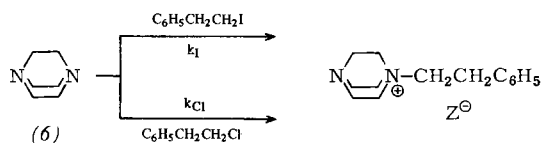
Aus Abbildung 3 geht hervor, daß mit steigender Reaktivität des Pyridinderivats (5) (Variation des Substituenten R) die Selektivität in der Konkurrenzreaktion mit Fluorsulfonsäuremethylester/Methyliodid abnimmt. Die relativ zum Iodid bessere Stabilisierung der negativen Ladung durch die austretende Fluorosulfat-Gruppe macht sich im „späteren“ Übergangszustand der langsameren Reaktion stärker bemerkbar als im „früheren“ Übergangszustand der schnelleren Reaktion, bei der die Ladungstrennung vergleichsweise gering ist.

## 2.2. Lösungsmittelvariation

In ähnlicher Weise wie die Substituentenvariation sollten sich bei Gültigkeit des RSP auch Veränderungen des Lösungsmittels auf die Reaktivität und Selektivität auswirken:

*Eine Erhöhung der Reaktivität durch Lösungsmittelwechsel ist von einer proportionalen Erniedrigung der Selektivität des Moleküls  $X_m$  bei der Umsetzung mit  $Y_1$  und  $Y_2$  begleitet.*

Der gegenläufige Einfluß der Lösungsmittel auf die Reaktivität und die Selektivität kann ebenfalls am Beispiel der Alkylierung tertiärer Amine gezeigt werden.



Wie aus Abbildung 4 ersichtlich, nimmt bei Lösungsmittelvariation mit steigender Reaktivität des 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octans (6) die Selektivität im Phenylethylid/Phenylethylchlorid-Konkurrenzsyste ab<sup>[5]</sup>.

Die beträchtliche Streuung der Meßwerte in Abbildung 4 ist typisch für die von mehreren Parametern abhängenden Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmitteln und den gelösten Substanzen<sup>[6]</sup>. Die Anwendung des Selektivitätsprinzips auf Lösungsmittelleffekte ist deswegen nur zulässig, wenn die Reaktionen in einer hinreichenden Anzahl von Solventen untersucht werden. Trotz der häufig schlechten Korrelationen beobachtet man bei verwandten Reaktionen meistens einen

größeren Einfluß des Lösungsmittels auf die langsamere als auf die schnellere Reaktion<sup>[7]</sup>.

## 3. Grenzen des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips

Der in Gleichung (b) ausgedrückte Zusammenhang zwischen den Reaktivitäts- und Selektivitätsänderungen kann unter Ersatz der Konkurrenzkonstante  $k_X$  durch die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{X,Y_1}$  und  $k_{X,Y_2}$  in Gleichung (c) umgeformt werden.

$$\lg k_X = \lg k_{X,Y_1} - \lg k_{X,Y_2} = a - b \cdot \lg k_{X,Y_1} \quad (b)$$

$$(b+1) \lg k_{X,Y_1} = a + \lg k_{X,Y_2} \quad (c)$$

Die proportionale Beziehung zwischen den Reaktivitäten und Selektivitäten im RSP [Gl. (b)] setzt also voraus, daß zwischen den Reaktivitäten der einzelnen Reaktionsserien eine lineare Abhängigkeit besteht [Gl. (c)]. Das Selektivitätsprinzip erweist sich damit als eine spezielle Form von linearen „Freie Energie“-Beziehungen und kann deshalb nur bei begrenzter Variation der Moleküle  $X_m$  sowie der Reaktionsparameter  $Y_1$  und  $Y_2$  gültig sein<sup>[8]</sup>. Das positive Vorzeichen von b, das aus der Anwendung des Hammond-Postulats resultiert (Abschnitt 2.1), engt den Gültigkeitsbereich noch weiter ein: Nur die linearen „Freie Energie“-Beziehungen, bei denen Substituenten- und Lösungsmittelvariationen einen größeren Einfluß auf die langsamere Reaktionsserie ausüben, entsprechen dem RSP.

Bei der numerischen oder graphischen Überprüfung des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips muß darauf geachtet werden, daß die Konkurrenzkonstanten größer als Eins sind. Gleichung (b) ist zu entnehmen, daß sich für Konkurrenzkonstanten kleiner als Eins das Vorzeichen von b umkehren muß, wenn das RSP anwendbar bleiben soll. Andererseits können sowohl  $k_{X,Y_1}$  als auch  $k_{X,Y_2}$  eingesetzt werden, weil die Geschwindigkeitskonstanten nach Gleichung (c) miteinander verknüpft sind.

### 3.1. Gegenläufiger Einfluß von Substituenten auf Bindungsbruch und Bindungsbildung

In den letzten Jahren ist das RSP mehrfach aufgrund von Reaktionen kritisiert worden, bei denen sich die Selektivitäten

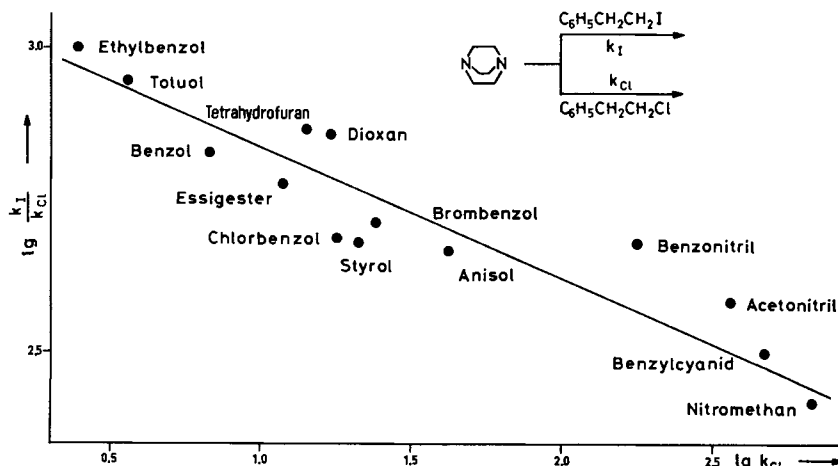
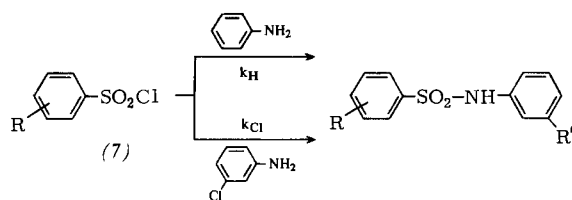


Abb. 4. Überprüfung des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips durch Umsetzung des tertiären Amins (6) mit 2-Phenylethylid und 2-Phenylethylchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln bei 54.4°C.



der Moleküle trotz steigender Reaktivitäten nicht ändern oder gar proportional zu den Reaktivitätserhöhungen zunehmen<sup>[9]</sup>. Als Beispiel sei die Umsetzung von Arensulfonsäurechloriden (7) im Konkurrenzsystem Anilin/3-Chloranilin angeführt.

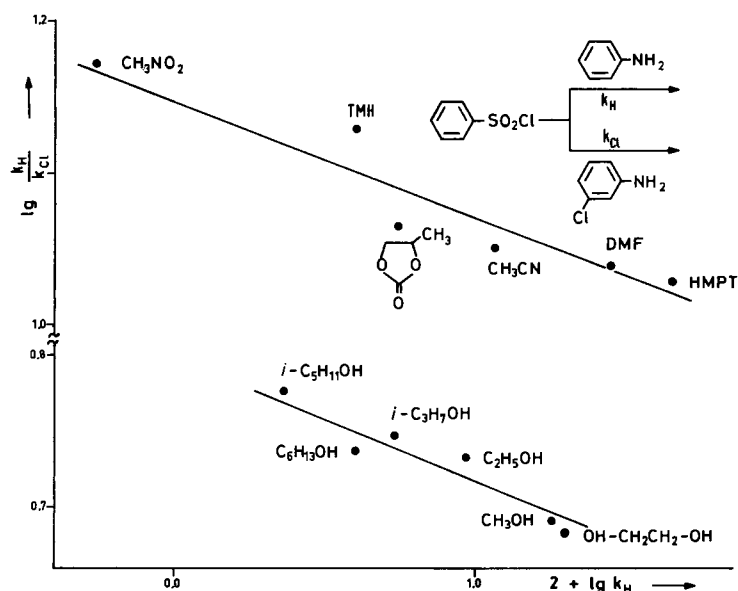


Abb. 6. Gültigkeit des RSP bei den Umsetzungen von Benzolsulfonsäurechlorid mit Anilin und 3-Chloranilin in aprotischen und protonischen Lösungsmitteln bei 45°C. TMH = Tetramethylharnstoff, DMF = Dimethylformamid, HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid.

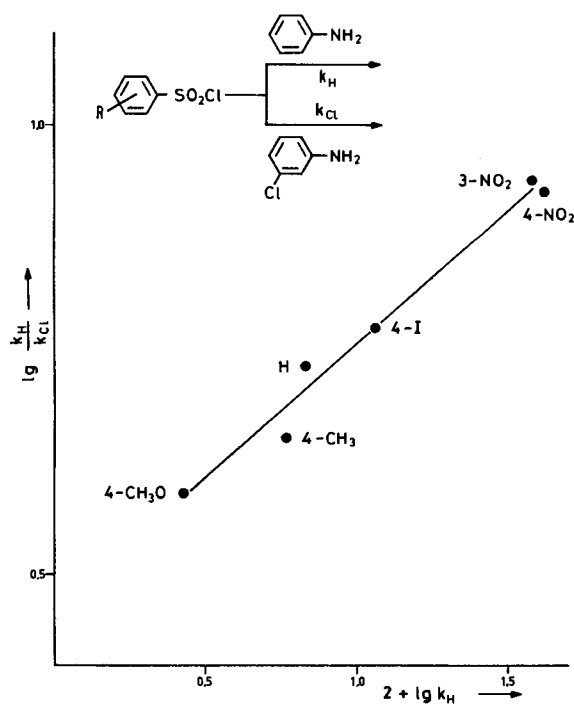


Abb. 5. Versagen des RSP bei den Umsetzungen verschieden substituierter Benzolsulfonsäurechloride (7) mit Anilin und 3-Chloranilin in Methanol bei 25°C.

Trägt man die experimentell bestimmten Werte<sup>[10]</sup> in einem Selektivität-Reaktivitäts-Diagramm auf (Abb. 5), so zeigt die positive Steigung der Geraden, daß das reaktivste Sulfonsäurechlorid, das Nitrobenzolsulfonsäurechlorid, in diesem Konkurrenzsystem auch am selektivsten reagiert. Die Aussage des Selektivitätsprinzips hat sich also in ihr Gegenteil verkehrt.

Ein ganz anderes Bild als bei der Substituentenvariation am Arensulfonsäurechlorid zeichnet sich jedoch für den Lösungsmiteinfluß auf die Umsetzung von Benzolsulfonsäurechlorid mit Anilin/3-Chloranilin ab. Beim Lösungsmittelwechsel beobachtet man eine Selektivitätsabnahme, wenn die Geschwindigkeiten der Einzelreaktionen ansteigen (Abb. 6)<sup>[11]</sup>.

Wie läßt sich dieses Versagen des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips bei Substituentenvariation und seine gleichzeitige Anwendbarkeit bei Lösungsmittelvariation verstehen?

Der Widerspruch klärt sich auf, wenn man die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten und den einzelnen Atomen der miteinander reagierenden Moleküle berücksichtigt. Die Reaktivitätsänderung (die Selektivität), die bei Substituentenvariation im Konkurrenzsystem gemessen wird, repräsentiert nur einen Teilaspekt der Gesamtreaktion.

Setzt sich bei der Umsetzung von A mit BC die Reaktion aus der A—B-Bindungsbildung und dem B—C-Bindungsbruch zusammen, dann läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  formal in zwei „Teilbeträge“ für die Bindungsbildung ( $\Delta G_{AB}^\ddagger$ ) und den Bindungsbruch ( $\Delta G_{BC}^\ddagger$ ) im Übergangszustand der Reaktion zerlegen [Gl. (d)].



$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{AB}^\ddagger + \Delta G_{BC}^\ddagger \quad (d)$$

Nur wenn sich die Teilbeträge  $\Delta G_{AB}^\ddagger$  und  $\Delta G_{BC}^\ddagger$  bei Variation von Substituenten R proportional zu  $\Delta G^\ddagger$  ändern, spiegelt jede der formalen „Teilreaktionen“ die stereoelektronische Umlagerung der Gesamtreaktion wider [Gl. (e)]. Aus (d) und (e) erhält man die Beziehungen (f) und (g). Die Gleichung (g) zeigt, daß die proportionale Änderung von  $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta G_{AB}^\ddagger$  und  $\Delta G_{BC}^\ddagger$  nur auftreten kann, wenn das Verhältnis des Bin-

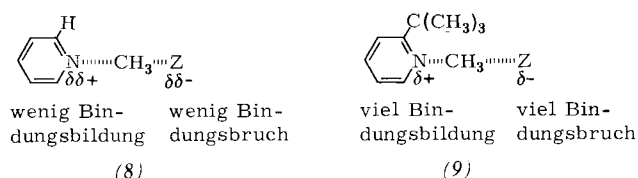
dungsbruchs zur Bindungsbildung in den Übergangszuständen der Reaktionen unabhängig von den Substituenten R ist.

$$\Delta G_R^\ddagger \sim \Delta G_{AB,R}^\ddagger \sim \Delta G_{BC,R}^\ddagger \quad (e)$$

$$\frac{\Delta G_1^\ddagger}{\Delta G_2^\ddagger} = \frac{\Delta G_{AB,1}^\ddagger}{\Delta G_{AB,2}^\ddagger} = \frac{\Delta G_{BC,1}^\ddagger}{\Delta G_{BC,2}^\ddagger} \quad (f)$$

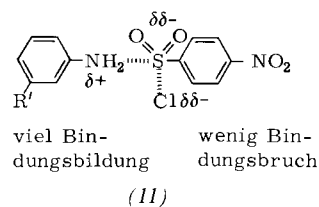
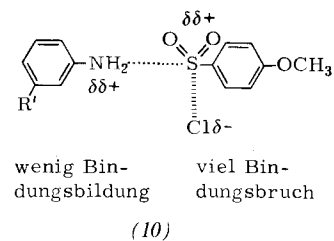
$$\frac{\Delta G_{AB,1}^\ddagger}{\Delta G_{BC,1}^\ddagger} = \frac{\Delta G_{AB,2}^\ddagger}{\Delta G_{BC,2}^\ddagger} \quad (g)$$

Bei der Umsetzung der  $\alpha$ -substituierten Pyridine (5) mit dem Konkurrenzpaar Fluorsulfonsäure-methylester/Methyljodid ist diese Konstanz im Verhältnis von Bindungsbildung und Bindungsbruch gegeben. Wird – wie beim Übergang vom 2-*tert*-Butylderivat zum unsubstituierten Pyridin – die N–C-Bindungsbildung erleichtert, so wird das Energiemaximum (der Übergangszustand der Reaktion) schon bei geringer C–Z-Bindungslockerung (Z = OSO<sub>2</sub>F, I) erreicht. Im Übergangszustand (8) sind sowohl die Bindungsbildung als auch der Bindungsbruch erst wenig, in (9) hingegen beide bereits weit fortgeschritten. Das Verhältnis von Bindungsbildung zu Bindungsbruch erweist sich als nahezu unabhängig von der Substituentenvariation in (5).



$$\frac{\text{Bindungsbildung}}{\text{Bindungsbruch}} \approx \text{const.}$$

Im Gegensatz hierzu bleibt bei der Umsetzung der Arensulfonsäurechloride (7) im Anilin/3-Chloranilin-System das Verhältnis von Bindungsbildung und Bindungsbruch nicht konstant, weil die Substituentenvariation am Sulfonsäurechlorid einen entgegengesetzten Einfluß auf die Bindungsbildung und den Bindungsbruch hat: Die Aufnahme negativer Ladung am Schwefelatom im Zuge der N–S-Bindungsbildung wird z. B. durch eine Methoxygruppe in 4-Stellung erschwert, der



$$\frac{\text{Bindungsbildung}}{\text{Bindungsbruch}} = \text{variabel}$$

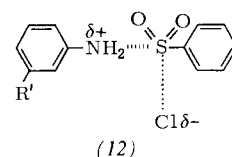
Austritt des Chlorid-Ions jedoch erleichtert. Hingegen begünstigt eine Nitrogruppe in (7) die Bildung der N–S-Bindung und erschwert den Bruch der S–Cl-Bindung. Im Übergangszustand (10) ist das Verhältnis von Bindungsbildung und Bindungsbruch daher kleiner als im Übergangszustand (11). Deshalb kann am Stickstoffatom in (11) eine größere Ladung als in (10) auftreten, so daß das reaktivere Nitrobenzolsulfonsäurechlorid im Anilin/3-Chloranilin-Konkurrenzsystern selektiver als das weniger reaktive Methoxybenzolsulfonsäurechlorid ist (Abb. 5).

Bei diesen Reaktionen ist zwar das Hammond-Postulat erfüllt (die schnellere Reaktion besitzt einen „früheren“ Übergangszustand), das RSP versagt jedoch (das reaktivere Teilchen ist zugleich selektiver).

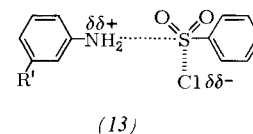
Die Interpretation konkurrenzkinetischer Messungen, bei denen das „Zentralatom B“ variiert wird, bedarf also großer Vorsicht. Erst eine Analyse des Substituenteneinflusses<sup>[12]</sup> auf die Bindungsbildung und den Bindungsbruch<sup>[13]</sup> kann hier Aufschluß über das Selektivitätsverhalten geben.

Im Vergleich zur Substituentenvariation am Arensulfonsäurechlorid (7) übt die Lösungsmittelvariation einen völlig anderen Einfluß auf die Umsetzungen aus, weil Solventien sowohl die positive Ladung am Anilin-Stickstoff als auch die negative Ladung am austretenden Chlorid-Ion stabilisieren. Im polaren Ethylenglykol wird der Übergangszustand (13) aufgrund der energiegünstigen Wechselwirkungen zwischen den Ladungen und dem Lösungsmittel „früher“ erreicht als im schwächer polaren Isoamylalkohol.

Isoamylalkohol:



Ethylenglykol:



Die Lösungsmittelvariation, die Bindungsbildung und Bindungsbruch gleichsinnig beeinflusst, führt deswegen zur Gültigkeit des RSP: Mit steigender Reaktivität nimmt die Selektivität des Benzolsulfonsäurechlorids ab (Abb. 6).

### 3.2. Dominierender Einfluß der Grenzorital-Wechselwirkungen

Bei einer Reihe von Reaktionen scheint es aber andere Ursachen für den Anstieg der Selektivität mit steigender Reaktivität zu geben: Werden „frühe“ Übergangszustände bei den Umsetzungen der Moleküle X<sub>m</sub> und Y<sub>n</sub> durchlaufen und sind die Energiedifferenzen E<sub>I</sub> und E<sub>II</sub> (Abb. 7) zwischen den obersten besetzten Orbitalen (HOMOs) und den niedrigsten unbesetzten Orbitalen (LUMOs) gleicher Symmetrien gering, so läßt sich das Reaktionsgeschehen befriedigend mit Hilfe der Stabilisierungsenergien ΔE<sub>I</sub> und ΔE<sub>II</sub> der Grenzorbitale beschreiben<sup>[16]</sup>. Diese Reaktionen laufen um so schneller ab, je kleiner die Orbitaldifferenzen E<sub>I</sub> und E<sub>II</sub> sind, weil dadurch die stabilisierenden Wechselwirkungen ΔE<sub>I</sub> und ΔE<sub>II</sub> zunehmen. Eine solche Betrachtungsweise vernachlässigt z. B. die Abstoßungsenergien, die bei der Annäherung der Moleküle

$X_m$  und  $Y_n$  ebenfalls auftreten. Anwendbar sollte das Modell deshalb nur auf Reaktionen mit „frühen“ Übergangszuständen sein, in denen die miteinander reagierenden Moleküle noch relativ weit voneinander entfernt sind<sup>[16, 17]</sup>.

Unter der Annahme, daß die Substituentenvariation in  $X_m$  und  $Y_n$  größere Effekte auf die Lage der Grenzorbitale und damit auf die stabilisierenden Wechselwirkungen als auf die Abstoßungsenergien ausübt, wurde am Beispiel von Cycloadditionen die Beziehung (h) abgeleitet<sup>[18]</sup>.

$$\delta \lg k = K \cdot \beta^2 \left[ \frac{1}{E_I + x} + \frac{1}{E_{II} - x} \right] \quad (h)$$

In Gleichung (h) sind  $E_I$  und  $E_{II}$  die HOMO-LUMO-Differenzen (Abb. 7),  $x$  bedeutet den energiesenkenden (+x) bzw. energiehebenden (−x) Effekt der Substituenten auf die Grenzorbitale,  $\beta$  ist das Resonanzintegral und  $K$  gibt die Produkte der Atomorbitalkoeffizienten an ( $\beta$  und  $K$  werden in dieser

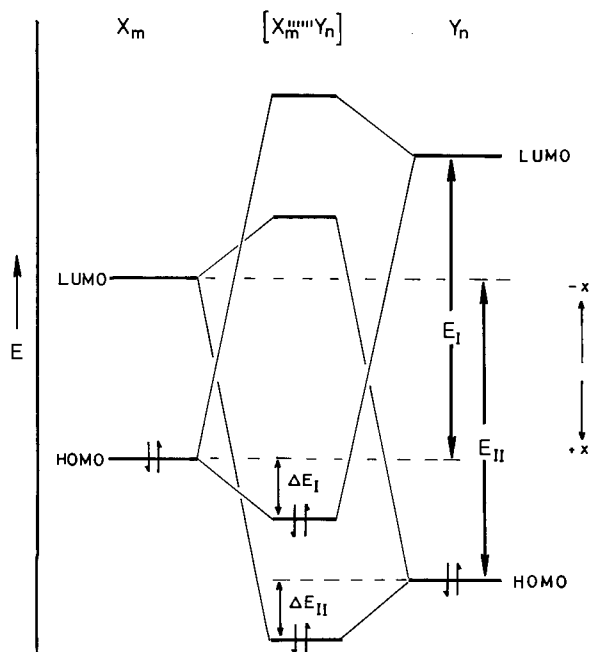


Abb. 7. Wechselwirkung zwischen den Grenzorbitalen (HOMOs und LUMOs) der miteinander reagierenden Moleküle  $X_m$  und  $Y_n$ .

vereinfachten Betrachtung als konstant angesehen). Aus der umgekehrt proportionalen Beziehung zwischen den Reaktivitäten und den Grenzorbitaldifferenzen geht hervor, daß der Substituenteneinfluß um so größer ist, je kleiner die Energieunterschiede  $E_I$  und  $E_{II}$  der miteinander reagierenden Moleküle sind. Daher nimmt die Selektivität mit steigender Reaktivität der Moleküle  $X_m$  und  $Y_n$  zu<sup>[18, 19]</sup>.

Das Auftragen der Reaktivitäten gegen Parameter, die sich proportional zur Energie der Grenzorbitale ändern, liefert nach Gleichung (h) Hyperbeln. Sind – wie in Abbildung 7 – die Grenzorbitale der reagierenden Systeme symmetrisch zueinander angeordnet, so erhält man den Schnittpunkt zweier Hyperbeln. Bei der Diels-Alder-Reaktion des Bis(dimethylamino)cyclopentadienons (14),  $X = N(CH_3)_2$ , wird dieser Schnittpunkt für das unsubstituierte Styrol<sup>[20]</sup> erreicht (Abb. 8). Jede Substitution am Styrol führt dann zu einer Reaktivitätserhöhung.

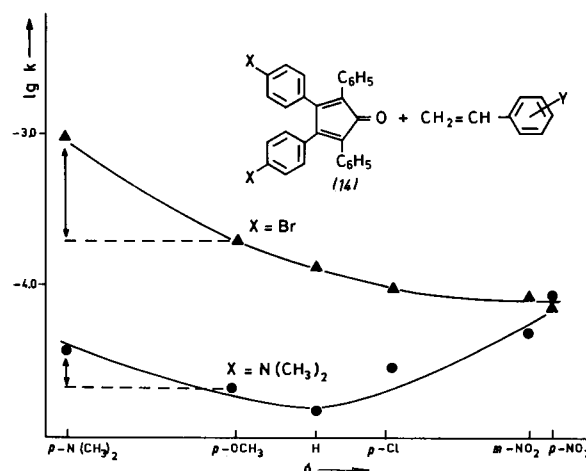


Abb. 8. Reaktivitäten der Cyclopentadienone (14),  $X = Br, N(CH_3)_2$ , aufgetragen gegen die  $\sigma$ -Parameter der Styrolsubstituenten Y.

Werden auch die Substituenten am Dien variiert, dann verschiebt sich gemäß Gleichung (h) die Lage dieses Minimums. Mit dem elektronenärmeren Dibromcyclopentadienon (14),  $X = Br$ , wird das Reaktivitätsminimum deswegen erst bei elektronenärmeren Styrolderivaten erreicht. Wählt man als Konkurrenzsystem z. B. 4-Dimethylaminostyrol/4-Methoxystyrol, so ist die Selektivität der rascher reagierenden Di-

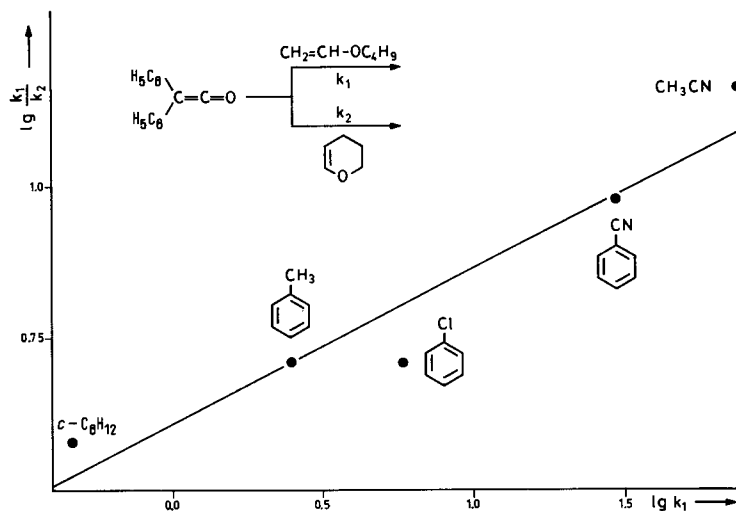


Abb. 9. Lösungsmiteleinfluß auf die Reaktivität und Selektivität der Umsetzung von Diphenylketen mit Butyl-vinylether und 2,3-Dihydropyran.

bromverbindung (14) größer, weil die Reaktivitäten hier im steileren Bereich der Hyperbel<sup>[21]</sup> abgegriffen werden (Abb. 8).

Ebenso wie die Substituenten haben die Lösungsmittel einen Einfluß auf die Lage der Grenzorbitale<sup>[22]</sup>, ein Effekt, der von der unterschiedlichen „Donizität“<sup>[23]</sup> der Solventien herührt. Auch bei Lösungsmittelwechsel sollte daher entsprechend Gleichung (h) für solche Cycloadditionen die Selektivität mit zunehmender Reaktivität größer werden. Dies ist tatsächlich der Fall, wie der Lösungsmiteleinfluß auf die Reaktivitätswerte einiger Diels-Alder-Reaktionen<sup>[24]</sup> und 1,3-dipolarer Cycloadditionen<sup>[25]</sup> zeigt. Ein Ansteigen der Selektivität mit zunehmender Reaktivität wurde auch bei den [2+2]-Cycloadditionen von Diphenylketen mit Enothern beobachtet (Abb. 9)<sup>[26]</sup>.

Hingegen lieferte die Umsetzung von Tetracyanethylen (TCNE) mit dem gleichen Konkurrenzpaar sinkende Selektivitätswerte, wenn durch Lösungsmittelwechsel die Reaktivität des TCNE erhöht wurde (Abb. 10)<sup>[27]</sup>.

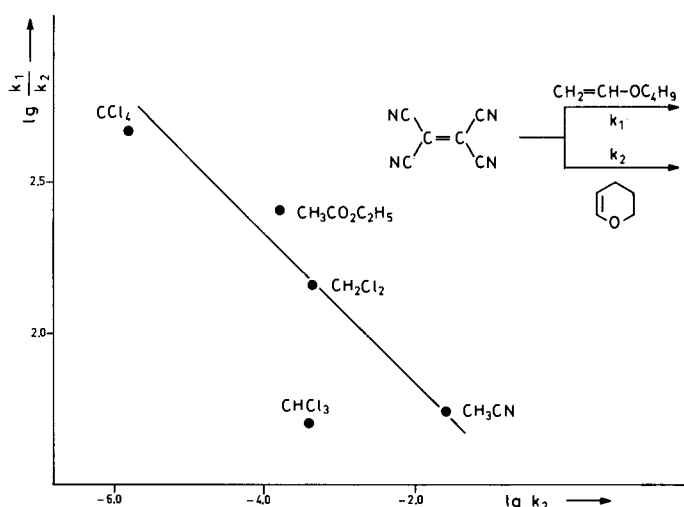


Abb. 10. Lösungsmitteleinfluß auf die Reaktivität und Selektivität der Umsetzung von Tetracyanethylen mit Butyl-vinylether und 2,3-Dihydropyran.

Im Gegensatz zur einstufigen Cycloaddition des Diphenylketens<sup>[26]</sup> bildet Tetracyanethylen mit Enothern zwitterionische Zwischenstufen<sup>[27]</sup>, deren Bildungsgeschwindigkeit nicht mehr von der stabilisierenden Wechselwirkung der Grenzorbitale gelenkt wird. Die Anwendung des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips auf die Lösungsmittelvariation bei Cycloadditionen kann demnach zur Unterscheidung zwischen einstufigem Ablauf und Bildung zwitterionischer Zwischenstufen beitragen.

## 4. Temperatureinfluß

### 4.1. Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte

Die anhand des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips in den Abschnitten 2 und 3 vorgenommene Einteilung chemischer Reaktionen hat den Temperatureinfluß auf die Selektivitätswerte völlig vernachlässigt. Als Reaktivitätsdifferenz<sup>[2]</sup> ist nach Gleichung (i) die Größe der Selektivität aber abhängig von der Meßtemperatur, wenn die Konkurrenzreaktionen mit unterschiedlichen Aktivierungsenthalpien ablaufen.

$$\lg \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Delta H_1^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger}{2.303 \cdot R \cdot T} - \frac{\Delta S_1^\ddagger - \Delta S_2^\ddagger}{2.303 \cdot R} \quad (i)$$

Während sich bei der Temperaturvariation die Reihenfolge der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionsserien nicht ändert<sup>[28]</sup>, hat die Temperatur auf die Konkurrenzkonstanten einen so drastischen Einfluß, daß die Molekülselektivitäten

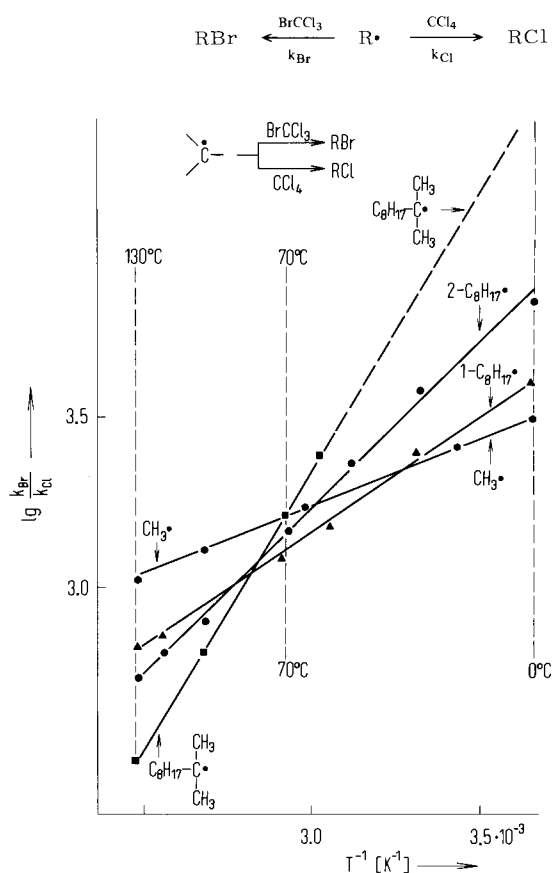


Abb. 11. Umsetzung von Alkyl-Radikalen (π-Radikale) im Konkurrenzsystem BrCCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub> zwischen 0 und 130 °C.

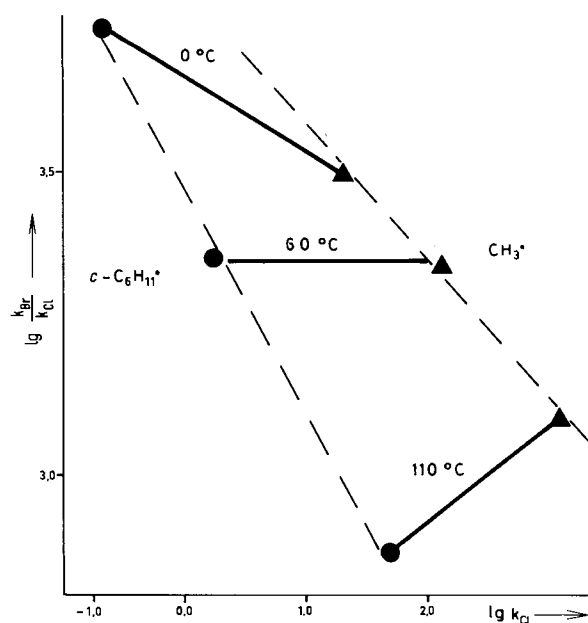


Abb. 12. Selektivität-Reaktivitäts-Diagramm für die Umsetzungen des Methyl- und Cyclohexyl-Radikals im Konkurrenzsystem BrCCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub> bei drei Temperaturen.

innerhalb eines schmalen Temperaturbereichs – der isoselektiven Temperatur  $T_{is}$  – gleich groß werden können, um sich oberhalb dieser Temperatur in ihrer Reihenfolge umzukehren. Als erstes Beispiel für dieses Selektivitätsverhalten wurde die Halogenidbildung der Alkyl-Radikale  $R^\bullet$  im Konkurrenzsystem  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$  eingehend untersucht<sup>[29]</sup>.

Beim Auftragen der zwischen 0 und 130°C gemessenen Radikalselektivitäten gegen die reziproke Temperatur werden die Geraden der Abbildung 11 gefunden. Ihre Lage und unterschiedliche Steigung zeigen, daß bei 0°C die Selektivitätsabstufung der Erwartung entspricht: Hier ist das in  $\text{CCl}_4$  reakti-

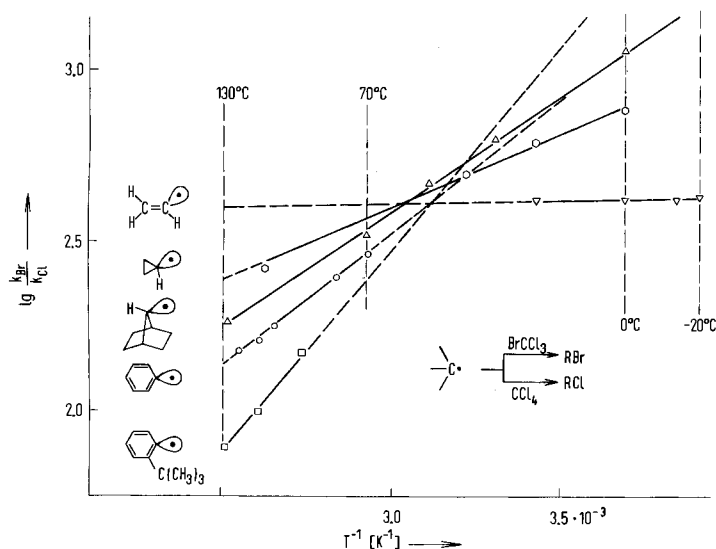


Abb. 13. Umsetzung von  $\sigma$ -Radikalen im Konkurrenzsystem  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$  zwischen -20 und +130°C.

ste<sup>[30]</sup> Methyl-Radikal weniger selektiv als die primären, sekundären und tertiären Radikale; am selektivsten ist das sper-

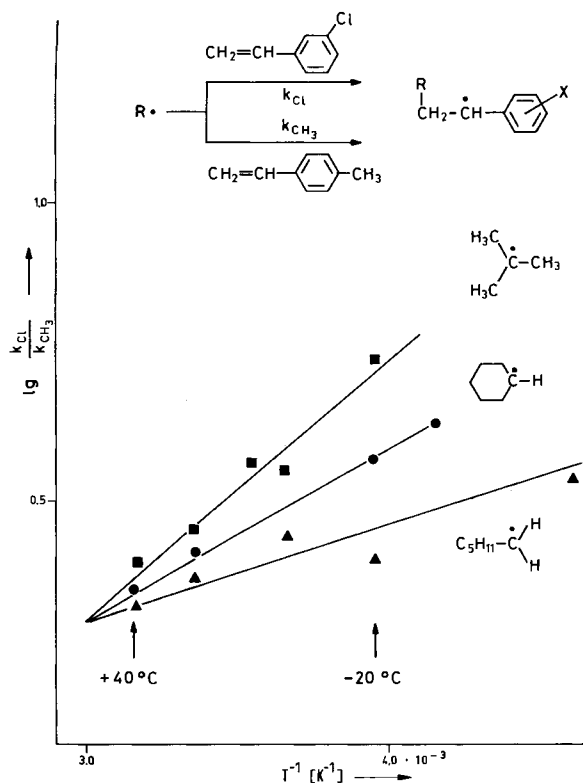


Abb. 14. Umsetzung von primären, sekundären und tertiären Radikalen im Konkurrenzsystem 3-Chlorstyrol/4-Methylstyrol zwischen -55 und +40°C.

rige *tert*-Undecyl-Radikal. Im Bereich zwischen 40 und 80°C werden die Selektivitäten ähnlich groß, und oberhalb 80°C kehrt sich die Reihenfolge um. So ist bei 130°C das Methyl-Radikal am selektivsten, während das *tert*-Undecyl-Radikal am wenigsten selektiv reagiert. Ein weiteres überraschendes Ergebnis ist die Zunahme der Selektivitätsunterschiede mit steigender Temperatur oberhalb der isoselektiven Temperatur (Abb. 11).

Daß trotz der Selektivitätsumkehr das Methyl-Radikal am reaktivsten bleibt, zeigt Abbildung 12, wo die Selektivitäten<sup>[29]</sup> der Halogenabstraktionen im  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -Konkurrenzsystem gegen die Reaktivitäten<sup>[30]</sup> der Chlorabstraktionen aus  $\text{CCl}_4$  für das Methyl- und das Cyclohexyl-Radikal bei unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen sind. Die Selektivitätsumkehr wird also nicht von einer Reaktivitätsumkehr begleitet.

Wie die  $\pi$ -Radikale<sup>[31]</sup> kehren auch die  $\sigma$ -Radikale ihre Reihenfolge um<sup>[29]</sup> (Abb. 13).  $T_{is}$  liegt hier im Bereich um 60°C.

Einen drastischen Einfluß übt die Temperatur ebenfalls auf die Selektivitäten primärer, sekundärer und tertiärer Alkyl-Radikale in ihren Additionen an das 3-Chlorstyrol/4-Methylstyrol-Konkurrenzsystem aus<sup>[32]</sup>. Während es bei -20°C noch sehr deutliche Selektivitätsunterschiede gibt, besitzen die Radikale bei +40°C nahezu gleiche Konkurrenzkonstanten (Abb. 14).

Auch die Diels-Alder-Reaktion von substituierten Anthracenen mit *N*-Arylmaleinimiden<sup>[17]</sup> führt zu einer Selektivitätsumkehr bei ca. 110°C (Abb. 15). Wie bei den radikalischen Halogenabstraktionen (Abb. 11 und 13) reagieren oberhalb der isoselektiven Temperatur die reaktiveren (elektronenreicheren) Anthracene selektiver als die schwächer reaktiven (elektronenärmeren) Anthracene.

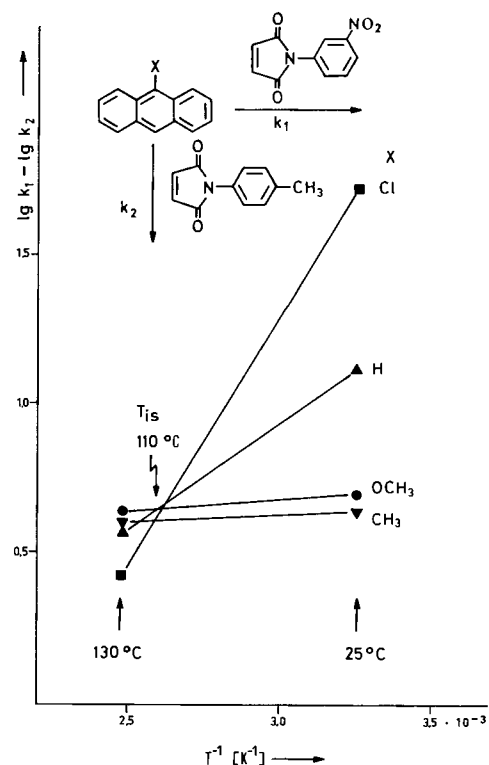


Abb. 15. Temperaturabhängigkeit der Selektivitäten von Anthracenderivaten im Konkurrenzsystem *N*-(3-Nitrophenyl)maleinimid/*N*-(*p*-Tolyl)maleinimid zwischen 25 und 130°C.



Diese Beispiele zeigen, daß der unterschiedliche Temperaturgang der Selektivitätswerte die Diskussion von konkurrenzkinetischen Daten verfälschen kann, wenn  $T_{is}$  innerhalb oder unterhalb des Meßbereichs liegt.

#### 4.2. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsparameter linearer „Freie Energie“-Beziehungen

Lineare „Freie Energie“-Beziehungen besitzen die allgemeine Form der Gleichung (j).

$$\lg \frac{k_X}{k_0} = p_r \cdot p_s \quad (j)$$

Sie beschreiben den Substituenteneinfluß (Variation von  $X$ ) auf die Geschwindigkeitskonstante  $k_X$ <sup>[33]</sup> einer Reaktionsserie. Aus den in Standardreaktionen festgelegten Substituentenkonstanten  $p_s$  und den experimentell zu bestimmenden Reaktivitätsunterschieden ( $\lg k_X - \lg k_0$ ) lassen sich die für die Umsetzungen charakteristischen Reaktionsparameter  $p_r$  ermitteln, die als typische Selektivitätswerte temperaturabhängig sind<sup>[34]</sup>. Kann die Variation der Reaktanden  $X_m$  oder ihrer Partner  $Y_n$  durch die Substituentenparameter linearer „Freie Energie“-Beziehungen beschrieben werden, dann müssen bei der isoselektiven Temperatur ( $T_{is}$ ) die Reaktionsparameter der einzelnen Reaktionsserien gleich groß werden. Diese Temperaturabhängigkeit der Reaktionsparameter läßt sich ebenfalls anhand der in Abschnitt 4.1 diskutierten Reaktionen demonstrieren.

Für die Halogenabstraktionen durch die  $\pi$ -Radikale (15) bis (22) hat sich die Taft-Hancock-Gleichung (k) bewährt<sup>[35]</sup>.

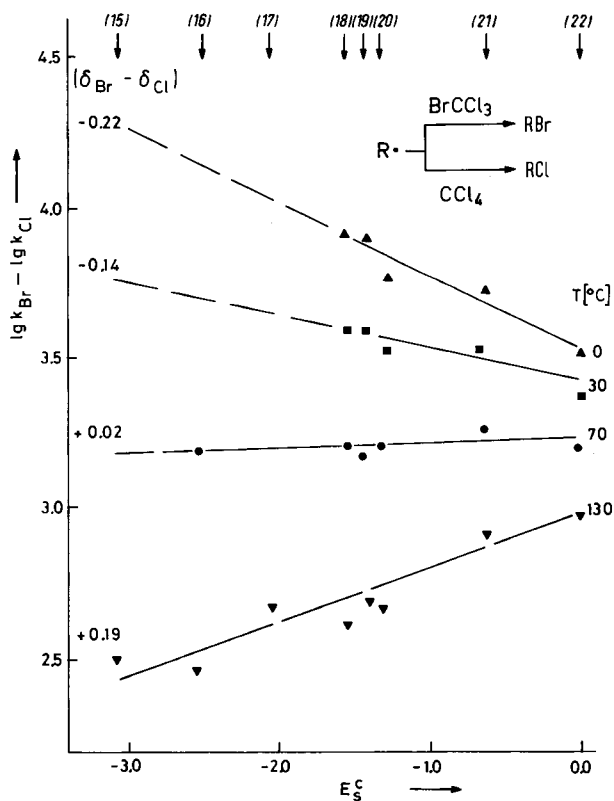


Abb. 16. Abhängigkeit der Reaktivitätsunterschiede ( $\lg k_{Br} - \lg k_{Cl}$ ) für die Alkyl-Radikale (15)–(22) von den sterischen  $E_s^\sigma$ -Konstanten zwischen 0 und 130 °C. (15):  $CH_3\dot{C}(C_2H_5)_2$ , (16):  $C_8H_{17}\dot{C}(CH_3)_2$ , (17):  $C_4H_9C(CH_3)_2\dot{C}H_2$ , (18):  $c\text{-}\dot{C}_7H_{13}$ , (19):  $c\text{-}\dot{C}_6H_{11}$ , (20):  $2\text{-}\dot{C}_8H_{17}$ , (21):  $1\text{-}\dot{C}_7H_{15}$ , (22):  $\dot{C}H_3$ .

$$\lg \frac{k_X}{k_{CH_3}} = \delta_X \cdot E_s^c \quad (k)$$

Darin sind  $\delta_X$  ( $X = Br, Cl$ ) die Reaktionsparameter<sup>[36]</sup> und  $E_s^c$  die sterischen Substituentenkonstanten<sup>[37]</sup>.

Die unterschiedlichen Steigungen der Geraden in Abbildung 16 zeigen, daß die Differenzen der Reaktionsparameter ( $\delta_{Br} - \delta_{Cl}$ ) bei etwa 60 °C ihre Vorzeichen umkehren. Dieser Wert stimmt überein mit der isoselektiven Temperatur (Abb. 11).

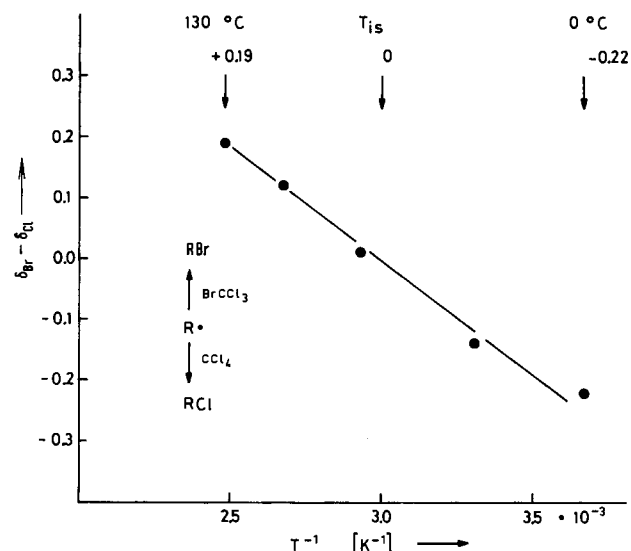


Abb. 17. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsparameter-Differenzen ( $\delta_{Br} - \delta_{Cl}$ ) für die Halogenabstraktionen durch die Radikale (15)–(22) im Konkurrenzsystem  $BrCCl_3/CCl_4$ .

Trägt man die Differenzen ( $\delta_{Br} - \delta_{Cl}$ ) direkt gegen  $1/T$  auf, so erhält man eine Gerade, die bei  $T_{is}$  durch Null geht (Abb. 17).

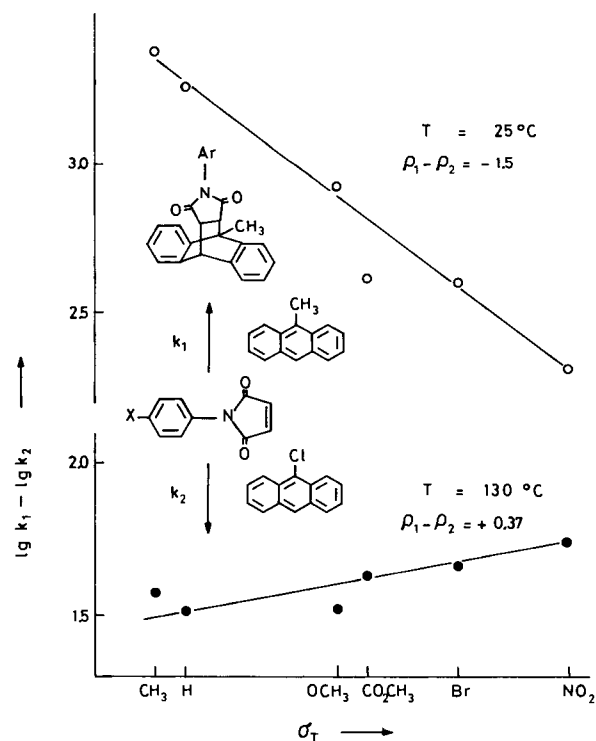


Abb. 18. Abhängigkeit der Reaktivitätsunterschiede ( $\lg k_1 - \lg k_2$ ) von den  $\sigma$ -Parametern für die Umsetzung substituiert *N*-Arylmaleimide mit 9-Methyl- und 9-Chloranthracen bei 25 und 130 °C.

Die Additionen der Alkyl-Radikale an Alkene (Abb. 14)<sup>[32, 38]</sup> und die Diels-Alder-Reaktionen der Anthracenderivate mit *N*-Arylmaleinimiden<sup>[117]</sup> (Abb. 15) können durch die Hammett-Beziehung (l) beschrieben werden.

$$\lg \frac{k_X}{k_H} = \rho \cdot \sigma \quad (l)$$

In Gleichung (l) repräsentieren die  $\rho$ -Werte die temperaturabhängigen Reaktionsparameter, die  $\sigma$ -Werte die Substituentenkonstanten<sup>[39]</sup>. An den Diels-Alder-Reaktionen in Abbildung 18 ist ersichtlich, daß beim Auftragen der Dienophil-Selektivitäten gegen  $\sigma$ -Parameter annähernd lineare Kurven erhalten werden, die bei 25 und 130°C verschiedene Vorzeichen in den Steigungen aufweisen.

Diese Temperaturabhängigkeit von Reaktionsparametern macht deutlich, daß die vergleichende Interpretation linearer „Freie Energie“-Beziehungen nur möglich ist, wenn der Temperaturgang der Reaktionsparameter mindestens qualitativ bekannt ist.

## 5. Die isoselektive Beziehung

### 5.1. Ableitung der isoselektiven Beziehung

Der Temperatureinfluß auf die Selektivitätswerte (Abschnitt 4) bewirkt, daß das Reaktivitäts-Selektivitätsprinzip (RSP) nur unterhalb oder oberhalb der isoselektiven Temperatur gültig ist. Welche Gleichung aber ist geeignet, das Verhalten der Moleküle  $X_m$  in ihren Reaktionen mit  $Y_n$  über den gesamten Temperaturbereich richtig wiederzugeben?

Die Temperaturabhängigkeit der Selektivität jedes einzelnen Teilchens  $X_m$  wird aufgrund der Eyring-Beziehung durch die Geradengleichung (i) beschrieben. Führt man in Gleichung (i) die Randbedingung (m) ein, die das Zusammenfallen der Selektivitätswerte innerhalb des schmalen Temperaturbereichs  $T_{is}$  beschreibt, dann wird Gleichung (n) erhalten, die sich in die isoselektive Beziehung (o) umformen läßt<sup>[40]</sup>.

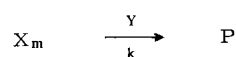
$$T_{is} : 0 \equiv \delta \lg \frac{k_1}{k_2} \quad (m)$$

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

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

Die isoselektive Relation (ISR) besagt, daß sich die Differenzen der Aktivierungsparameter  $\Delta H_2^\ddagger - \Delta H_1^\ddagger$  und  $\Delta S_2^\ddagger - \Delta S_1^\ddagger$  bei Variation der Teilchen  $X_m$  proportional zueinander ändern. Die Variation der Moleküle  $X_m$  wird durch das  $\delta$ -Zeichen angegeben; die isoselektive Temperatur ( $T_{is}$ ) ist der Proportionalitätsfaktor der ISR.

Gleichung (o) ist formal sehr ähnlich der isokinetischen Beziehung (p), die aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktivitäten ( $\lg k$ ) einer Reaktionsserie (Variation von  $X_m$  bei konstantem  $Y$ ) abgeleitet wurde<sup>[41]</sup>.



$$\delta \Delta H^\ddagger = \beta \cdot \delta \Delta S^\ddagger \quad (p)$$

Im Gegensatz zu den Molekülselektivitäten ist das Zusammenfallen der Reaktivitätswerte bei einer Temperatur (hier der isokinetischen Temperatur  $\beta$ ) und die Umkehrung der Reaktivitätsreihenfolge oberhalb dieser Temperatur an einfachen Reaktionsserien bisher noch nicht eindeutig beobachtet worden<sup>[42]</sup>. Bei statistisch korrekter Auswertung der Meßergebnisse lassen sich  $\beta$ -Werte als Rechengrößen ermitteln, deren physikalische Bedeutung jedoch umstritten ist<sup>[28, 43]</sup>.

### 5.2. Anwendung der isoselektiven Beziehung zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen

Anders als beim RSP, das die temperaturabhängigen Reaktivitäts- und Selektivitätswerte zueinander in Beziehung setzt, werden bei der ISR die über große Temperaturbereiche konstanten Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien miteinander verglichen. Führt – wie in den Beispielen der Abbildungen 16 bis 18 – der große Temperatureinfluß auf die Selektivitätswerte zu Unsicherheiten bei der Interpretation von Reaktionsparametern linearer „Freie Energie“-Beziehungen, dann lassen sich solche Probleme durch Auftragen der Differenzen der Aktivierungsenthalpien gegen die Substituentenparameter lösen (Abb. 19).

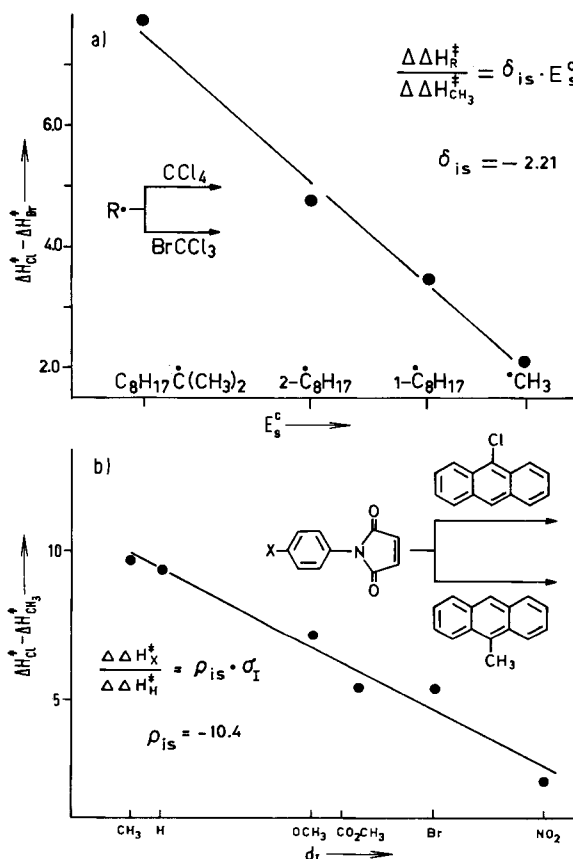


Abb. 19. Lineare „Freie Energie“-Beziehungen zwischen Aktivierungsenthalpiendifferenzen und Substituentenparametern bei a) radikalischen Halogenabstraktionen und b) Diels-Alder-Reaktionen.

Die Reaktionsparameter der Taft-Hancock- sowie der Hammett-Beziehung für die radikalischen Halogenabstraktionen bzw. die Diels-Alder-Reaktionen in Abbildung 19 sind konstante Größen, die über große Bereiche keinen Temperatureinfluß aufweisen.

Eine weitere Anwendung der ISR ermöglicht die Abgrenzung von Zwischenstufen, die sich in ihren Bindungsseigen-

schaften voneinander unterscheiden. So wurde darauf hingewiesen, daß  $\pi$ - und  $\sigma$ -Radikale im  $\Delta\Delta H^\ddagger/\Delta\Delta S^\ddagger$ -Diagramm zwei Geraden ergeben<sup>[40]</sup>. Weil Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien aus denselben Experimenten nach der Eyring-Beziehung gewonnen werden und somit voneinander abhängig sind<sup>[28, 43]</sup>, wurden in Abbildung 20 die Selektivitäten der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Radikale gegen  $1/T$  aufgetragen. Diese Darstellung ist statistisch korrekt, weil die Selektivitäten und Reaktionstemperaturen voneinander unabhängige Variable sind<sup>[28]</sup>. Die beiden Geradenbüschel in Abbildung 20 bestäti-

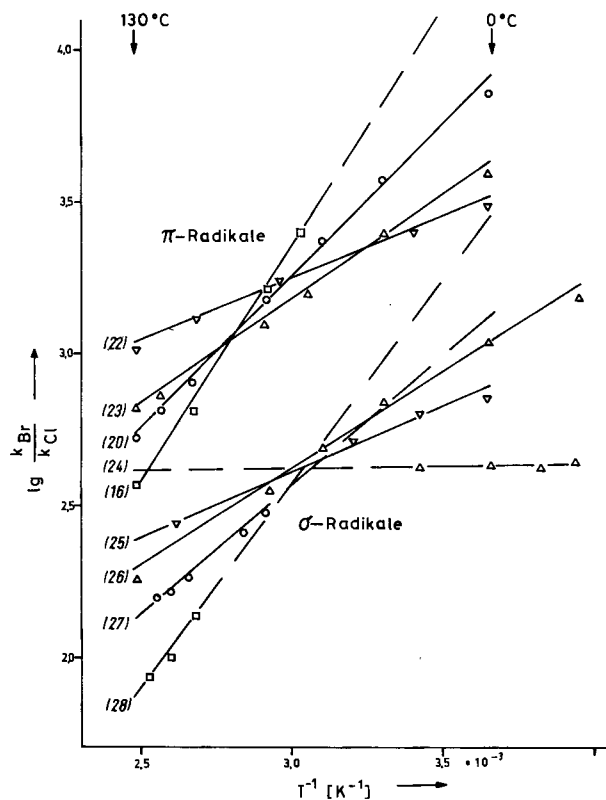


Abb. 20. Temperaturabhängigkeit der Selektivitäten von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Radikalen für die Halogenabstraktion im  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -Konkurrenzsystem. (23):  $1\text{-}\dot{\text{C}}_8\text{H}_{17}$ , (24):  $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}$ , (25):  $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}_5$ , (26): 7-Norbornyl, (27):  $\dot{\text{C}}_6\text{H}_5$ , (28):  $2\text{-}t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}\dot{\text{C}}_6\text{H}_4$ .

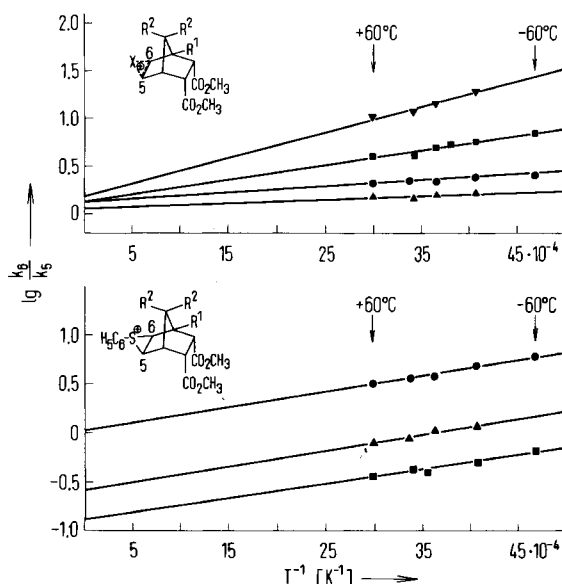


Abb. 21. Unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Selektivitäten von halogen- ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und phenylthioverbrückten Zwischenstufen in intramolekularen Abfangreaktionen mit den Ester-Nachbargruppen.

gen die Existenz von zwei verschiedenen isoselektiven Beziehungen, von denen eine den  $\pi$ - und die andere den  $\sigma$ -Radikalen zugeordnet werden kann. Die Bestimmung der Konkurrenzkonstanten im  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -System ermöglicht somit die Unterscheidung dieser Radikaltypen<sup>[44]</sup>.

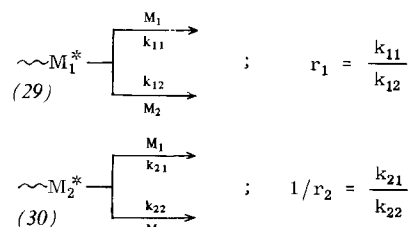
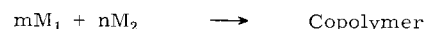
Auf analoge Weise gelang es, die bei der Addition von Halogenen und Benzolsulfonylchlorid an Alkene auftretenden Zwischenstufen verschiedenen Typs<sup>[46]</sup> voneinander abzugrenzen<sup>[47]</sup>. Abbildung 21 zeigt die unterschiedliche Selektivitätsänderung zwischen  $-60$  und  $+60^\circ\text{C}$  der durch  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  bzw. durch die Phenylthiogruppe verbrückten Norbornenderivate in ihren intramolekularen *endo*-Abfangreaktionen mit den Ester-Nachbargruppen<sup>[47]</sup>.

In weiteren Untersuchungen, z. B. an Carbenen, könnte sich die ISR zu einem diagnostischen Kriterium für die Unterscheidung verschiedener Strukturen reaktiver Zwischenstufen entwickeln.

### 5.3. Anwendung der isoselektiven Beziehung für die Synthesplanung

Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von Selektivitätswerten beeinflusst die Ausbeuten und die Strukturen der Reaktionsprodukte, wenn das Auftreten mehrerer Zwischenstufen zu Reaktionsverzweigungen führt. Dies sei am Beispiel der synthetisch außerordentlich wichtigen Copolymerisation gezeigt: Bei der Copolymerisation hängt die Struktur des polymeren Materials wesentlich von den Copolymerisationsparametern  $r_1$  und  $r_2$  ab.

Die Größen von  $r_1$  und  $r_2$  charakterisieren die Fähigkeit der wachsenden Keime (29) und (30) konkurrierend mit den Monomeren  $\text{M}_1$  und  $\text{M}_2$  zu reagieren<sup>[48]</sup>.



Die Copolymerisationsparameter sind daher Konkurrenzkonstanten. Sowohl die Absolutbeträge von  $r_1$  und  $r_2$  als auch ihr Produkt ( $r_1 \cdot r_2$ ) bestimmen den Ablauf der Copolymerisation. Für unterschiedliche Radikale konnte gezeigt werden<sup>[32, 38]</sup>, daß sich ihre Selektivitäten in Olefingemischen verschieden stark mit der Temperatur ändern und schon bei relativ tiefen Temperaturen gleich groß werden (Abb. 14). Bei radikalischen Copolymerisationen sind deshalb die Copolymerisationsparameter in unterschiedlicher Weise temperaturabhängig<sup>[49]</sup>. Besonders interessant sollte hierbei das Reaktionsverhalten im Bereich der isoselektiven Temperatur sein, bei der eine „azeotrope Copolymerisation“<sup>[48]</sup> möglich wird.

### 6. Schlußfolgerungen

Das Versagen des RSP in vielen Reaktionsserien muß nicht, wie vielfach vermutet wurde<sup>[9, 50]</sup>, zur Unbrauchbarkeit des

Hammond-Postulats führen. Üben Substituenten sowohl auf den Bindungsbruch als auch auf die Bindungsbildung einen Einfluß aus, so kann trotz des „früheren“ Übergangszustands das reaktivere Teilchen ein selektiveres Verhalten als ein weniger reaktives Molekül zeigen (vgl. Abschnitt 3.1). Auch läßt sich bei Gültigkeit des Hammond-Postulats das RSP nicht anwenden, wenn die isoselektive Temperatur ( $T_{is}$ ) erreicht oder überschritten wird (vgl. Abschnitt 4). Diese Substituenten- und Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte und Reaktionsparameter muß bei der Interpretation kinetischer Daten und der Planung von Syntheseschritten berücksichtigt werden.

Ungeklärt bleibt die Frage, für welche Reaktionsserien die isoselektive Temperatur in den Meßbereich fallen kann. Nach Gleichung (o) ist  $T_{is}$  klein, wenn sich die Umsetzungen von  $X_m + Y_1$  in ihren Aktivierungsentropien relativ stark von denen der Reaktionsserie  $X_m + Y_2$  unterscheiden. Aus Carben-Additionen an Alkene wurde geschlossen, daß bei Reaktionen mit kleinen Aktivierungsenthalpien (geringe Annäherung der Moleküle im Übergangszustand) die Variation der Reaktionspartner einen größeren Effekt auf die Aktivierungsentropien als auf die Aktivierungsenthalpien haben kann<sup>[51]</sup>. Übernimmt man diese Modellvorstellung, dann sollten niedrige isoselektive Temperaturen besonders bei Reaktionen mit „frühen“ Übergangszuständen angetroffen werden. Tatsächlich liegt  $T_{is}$  für die radikalischen Additionen an Styrole (Abb. 14), die radikalischen Halogenabstraktionen im  $BrCCl_3/CCl_4$ -Konkurrenzsyst. (Abb. 11 und 13) und die Diels-Alder-Reaktionen von Anthracenen mit Maleinimiden (Abb. 15) zwischen 40 und 110°C; dies sind Reaktionen mit kleinen Aktivierungsenthalpien. Für eine zuverlässige Vorhersage, bei welchen Reaktionstypen niedrige isoselektive Temperaturen zu erwarten sind, muß jedoch die Temperaturabhängigkeit weiterer Reaktionsserien bestimmt werden.

*Für ihren tatkräftigen Einsatz bei den hier zitierten eigenen Untersuchungen danke ich meinen Mitarbeitern Dipl.-Chem. Klaus Heuck, Dipl.-Chem. Jürgen Meister, Dipl.-Chem. Joachim Stellmach und Karla Keller. Besonderer Dank gilt meinem Lehrer Professor Rolf Huisgen sowie Professor Christoph Rüchardt, dessen Ratschläge und Diskussionsbeiträge diese Arbeit ganz wesentlich gefördert haben. Durch Personal- und Sachmittel wurden unsere Untersuchungen von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.*

Eingegangen am 17. Januar 1977 [A 157]

- [1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 82, 783 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 751 (1970).
- [2] Als Reaktivitäten sollen die Igk-Werte definiert werden. Selektivitäten geben die Unterschiede der Reaktivitäten an.
- [3] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 334 (1955).
- [4] U. Berg, R. Gallo, J. Metzger, M. Chanon, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1260 (1976).
- [5] M. Auriel, E. de Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 7433 (1975).
- [6] I. A. Koppel, V. A. Palm in N. B. Chapman, J. Shorter: *Advances in Linear Free Energy Relationships*. Plenum Press, London 1972, Kap. 5.
- [7] Reaktionen, die diesen Lösungsmiteleinfluß zeigen, sind z. B. beschrieben in a) B. Giese, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* 1967, 1889; b) Y. Drougard, D. Decroocq, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 2972; c) A. Buckley, N. B. Chapman, M. R. J. Dack, J. Shorter, H. M. Wall, *J. Chem. Soc. B* 1968, 631.
- [8] Eine ausführliche Diskussion über lineare „Freie Energie“-Beziehungen findet man in N. B. Chapman, J. Shorter: *Advances in Linear Free Energy Relationships*. Plenum Press, London 1972.
- [9] C. D. Johnson, *Chem. Rev.* 75, 755 (1975); und darin zitierte Literatur.
- [10] O. Rogne, *J. Chem. Soc. B* 1971, 1855.
- [11] B. Giese, K. Heuck, unveröffentlicht.
- [12] J. C. Harris, J. L. Kurz, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 349 (1970); E. R. Thornton, *ibid.* 89, 2915 (1967).

- [13] Bei Reaktionen geladener Teilchen kann die für die Umsetzung notwendige Desolvatation der Ionen ebenfalls als Bindungsbruch angesehen werden. Auf diese Weise hat vor kurzem Pross [14] das überraschende Selektivitätsverhalten von Kationen [15] interpretiert.
- [14] A. Pross, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 776 (1976).
- [15] C. D. Ritchie, D. J. Wright, D. Huang, A. A. Kamego, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1163 (1975); und darin zitierte Literatur.
- [16] K. Fukui, *Fortschr. Chem. Forsch.* 15, 1 (1970).
- [17] A. I. Kononov, B. N. Solomonov, A. N. Ustyugov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 213, 349 (1973).
- [18] R. Sustmann, H. Trill, *Angew. Chem.* 84, 887 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 838 (1972); R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* 40, 569 (1974); K. N. Houk, *Acc. Chem. Res.* 8, 361 (1975).
- [19] A. I. Kononov, B. N. Solomonov, A. N. Ustyugov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 211, 102 (1973).
- [20] A. I. Kononov, B. N. Solomonov, O. Y. Chertov, *Zh. Org. Khim.* 11, 106 (1975).
- [21] Das Überschneiden der Hyperbeln mit entgegengesetzten Vorzeichen führt zu parabelähnlichen Kurven, deren Minima bei symmetrischer Anordnung der Grenzorbitale (Abb. 7) durchlaufen werden. Je kleiner die Energieunterschiede  $E_I$  und  $E_{II}$  sind, desto steiler werden diese Parabeln [Gl. (h)].
- [22] Den Lösungsmiteleinfluß auf die Lage der Grenzorbitale zeigen z. B. UV-spektroskopische Messungen; vgl. H. A. Staab: *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1964, S. 385. Zusätzliche Informationen liefern elektrochemische Redoxreaktionen, wie aus unveröffentlichten Untersuchungen von H. Baumgärtel hervorgeht.
- [23] V. Gutmann, *Angew. Chem.* 82, 858 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 843 (1970).
- [24] M. E. Burrage, R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1975, 1325.
- [25] R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies, J. M. Vernon, *Chem. Ber.* 98, 3992 (1965).
- [26] R. Huisgen, L. A. Feiler, *Chem. Ber.* 102, 3444 (1969).
- [27] G. Steiner, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3769.
- [28] O. Exner, *Prog. Phys. Org. Chem.* 10, 411 (1973).
- [29] B. Giese, *Angew. Chem.* 88, 159 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 173 (1976). – Bei einer früheren Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit von Selektivitäten konnte ebenfalls Selektivitätsumkehr in einem schmalen Temperaturbereich beobachtet werden: H. Pracejus, A. Tille, *Chem. Ber.* 96, 854 (1963).
- [30] J. Currie, H. Sidebottom, J. Tedder, *Int. J. Chem. Kinet.* 6, 481 (1974).
- [31] In den  $\pi$ -Radikalen ist ein p-Orbital durch das Einzelelektron besetzt, während sich in den  $\sigma$ -Radikalen das ungepaarte Elektron in einem Hybridorbital befindet. Siehe aber auch [44].
- [32] B. Giese, J. Meister, unveröffentlicht.
- [33] Auf analoge Weise können auch Gleichgewichtskonstanten behandelt werden.
- [34] O. Exner, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 39, 515 (1974).
- [35] B. Giese, *Angew. Chem.* 88, 723 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 688 (1976).
- [36] R. W. Taft in M. S. Newman: *Steric Effects in Organic Chemistry*. Wiley, New York 1956, Kap. 13; C. K. Hancock, E. A. Meyers, B. J. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4211 (1961).
- [37] T. Fujita, C. Takayama, M. Nakajima, *J. Org. Chem.* 38, 1622 (1973).
- [38] B. Giese, J. Meister, *Angew. Chem.* 89, 178 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, Nr. 3 (1977).
- [39] L. P. Hammett: *Physikalische Organische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [40] B. Giese, *Angew. Chem.* 88, 161 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 174 (1976).
- [41] J. E. Leffler, E. Grunewald: *Rates and Equilibria of Organic Reactions*. Wiley, New York 1963.
- [42] Eine Diskussion der experimentellen Daten, die auf das Erreichen der isokinetischen Temperatur für bestimmte Reaktionsserien hinweisen, findet man in [28] und [43].
- [43] O. Exner, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 40, 2762 (1975).
- [44] Die Unterscheidung von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Radikalen aufgrund des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens ist sehr interessant, weil aus spektroskopischen Messungen eine pyramidale Struktur für das *tert*-Butyl-Radikal abgeleitet wurde [45].
- [45] T. Koenig, T. Balle, W. Snell, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 662 (1975); J. B. Lisle, L. F. Williams, D. E. Wood, *ibid.* 98, 227 (1976); D. J. Krusic, P. Meakin, *ibid.* 98, 228 (1976).
- [46] B. Giese, *Chem. Ber.* 108, 2978 (1975).
- [47] B. Giese, J. Stellmach, *Angew. Chem.* 88, 258 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 237 (1976).
- [48] H.-G. Elias: *Makromoleküle*. Hüthig und Wepf, Basel 1975.
- [49] F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1519 (1948).
- [50] C. D. Johnson: *The Hammett-Equation*. Cambridge University Press, Cambridge 1973, S. 152.
- [51] P. S. Skell, M. S. Chodol, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6035 (1969).