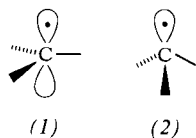


- S. H. Unger, C. Hansch, *Prog. Phys. Org. Chem.* 12, 91 (1976); H. Förster, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 89, 443 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 429 (1977).
- [2] v wurde als Durchmesser der Substituenten definiert, die Zahlenwerte von v für alle Alkylgruppen (Ausnahmen: Me und *t*Bu) wurden jedoch aus den Geschwindigkeiten der Bildung und Verseifung von Carbonsäureestern errechnet: M. Charton, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1552, 3691 (1975).
- [3] C. G. Swain, E. C. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4328 (1968). Weil herkömmliche Substituentenparameter nicht zwischen Enthalpie- und Entropie-Effekten unterscheiden, konnten bisher nur isokinetische Reaktionen in linearen „Freie Energie“-Beziehungen behandelt werden: vgl. O. Exner, *Prog. Phys. Org. Chem.* 10, 411 (1973).
- [4] a) N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* 13, 1 (1976); b) E. M. Engler, J. D. Andose, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8005 (1973); c) N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller, D. H. Wertz, *ibid.* 93, 1637 (1971); d) J. D. Andose, K. Mislow, *ibid.* 96, 2186 (1974).
- [5] R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3189 (1971); J. L. Fry, E. M. Engler, P. v. R. Schleyer, *ibid.* 94, 4628 (1972).
- [6] D. F. DeTar, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1254 (1974); D. F. DeTar, C. J. Tenpas, *ibid.* 98, 4567, 7903 (1976).
- [7] H. C. Brown, M. D. Taylor, H. Bartolomay, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 435 (1944); J. Slutsky, R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, W. C. Dickason, H. C. Brown, *ibid.* 96, 1969 (1974).
- [8] a) H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* 110, 878 (1977); b) C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, S. Weiner, R. Winiker, *Angew. Chem.* 89, 913 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 875 (1977); c) H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* 111, 72 (1978).
- [9] a) P. Müller, J. C. Perlberger, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6862 (1975); 98, 8407 (1976); b) J. C. Perlberger, P. Müller, *ibid.* 99, 6316 (1977).
- [10] a) B. Giese, *Angew. Chem.* 88, 723 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 688 (1976); b) B. Giese, H.-D. Beckhaus, *ibid.* 90, 635 (1978) bzw. 17, Nr. 8 (1978).
- [11] a) Die Energie-Einheit 10^4 J/mol wurde gewählt, um handliche Zahlenwerte für die \mathcal{F}_r -Parameter zu erhalten. b) Die mit dem Kraftfeld nach Allinger (1971) [4c] errechneten analogen Differenzen $\Delta H_{\text{Cl}}^\ddagger(\text{R}-\text{tBu}) - \Delta H_{\text{Br}}^\ddagger(\text{R}-\text{Me})$ ließen sich linear mit den \mathcal{F}_r -Werten korrelieren (Steigung $a = 1.06$). Damit ist die Berechnung des \mathcal{F}_r -Wertes von Alkyl-Resten und solchen mit Phenylringen [4d] prinzipiell möglich.
- [12] a) A. Liden, C. Roussel, T. Liljefors, M. Chanon, R. E. Carter, J. Metzger, J. Sandstrom, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2853 (1976); b) H. Kwart, S. Alekman, *ibid.* 90, 4482 (1968).

Vorderseitenspannung von π - und σ -Radikalen^[**]

Von Bernd Giese und Hans-Dieter Beckhaus^[*]

Radikale werden in die ebenen π -Radikale (1) und die abgewinkelten σ -Radikale (2) unterteilt.



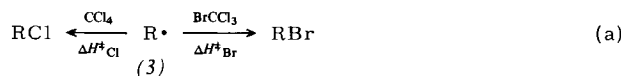
Aus der Temperaturabhängigkeit der ^{13}C - und ^1H -Kopplungskonstanten von ESR-Spektren^[1] wurde geschlossen, daß mit zunehmendem Alkylierungsgrad am radikalischen Kohlenstoffatom die pyramidale Konformation energetisch bevorzugt wird^[2]. Während das Methyl-Radikal planar ist (π -Radikal), soll z. B. das *tert*-Butyl-Radikal nahezu tetraedrische Geometrie besitzen (σ -Radikal)^[1, 2]. Neuere Untersuchungen weisen darauf hin, daß die Abwinkelung des *tert*-Butyl-Radikals von den Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur verursacht wird^[3]. Ohne diesen Matrixeffekt soll das *tert*-Butyl- wie das Methyl-Radikal ebene Geometrie aufweisen^[3].

[*] Prof. Dr. B. Giese^[+], Dr. H.-D. Beckhaus
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[+] Korrespondenzautor. Neue Adresse:
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

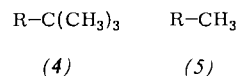
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Für eine einheitliche Struktur der Alkyl-Radikale oberhalb 273 K in wenig polaren Lösungsmitteln wie CCl_4 spricht auch unsere Beobachtung^[4], daß die Reaktionen von Methyl- sowie *prim*-, *sec*- und *tert*-Alkyl-Radikalen im Konkurrenzsystem $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$



durch eine gemeinsame isoselektive Beziehung beschrieben werden^[4], die sich deutlich von der isoselektiven Beziehung der σ -Radikale unterscheidet.

Um weiteren Einblick in die Vorzugskonformation der Alkyl-Radikale zu bekommen, haben wir eine Methode entwickelt, die auf der unterschiedlichen sterischen Abschirmung der radikalischen Kohlenstoffatome basiert. So sollten wegen ihrer planaren Anordnung π -Radikale (1) eine größere Vorderseitenspannung („front strain“) haben als gleichsubstituierte σ -Radikale (2), weil deren Substituenten nach hinten abgebeugt sind. Die Vorderseitenspannung der Gruppen R kann aus den Unterschieden zwischen den Bildungsenthalpien der Kohlenwasserstoffe (4) und (5) berechnet werden^[5]. Als Radikalreaktion eignet sich der Halogeneinfang nach Gl. (a), der von sterischen Parametern der Radikale (3) gelenkt wird^[6].



Trägt man die experimentell bestimmten Aktivierungsenthalpien $\Delta H_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta H_{\text{Br}}^\ddagger$ der radikalischen Konkurrenzreaktion (a)^[4] gegen die aus (4) und (5) berechneten Werte der Vorderseitenspannung \mathcal{F}_r auf, so werden zwei Geraden erhalten (Abb. 1).

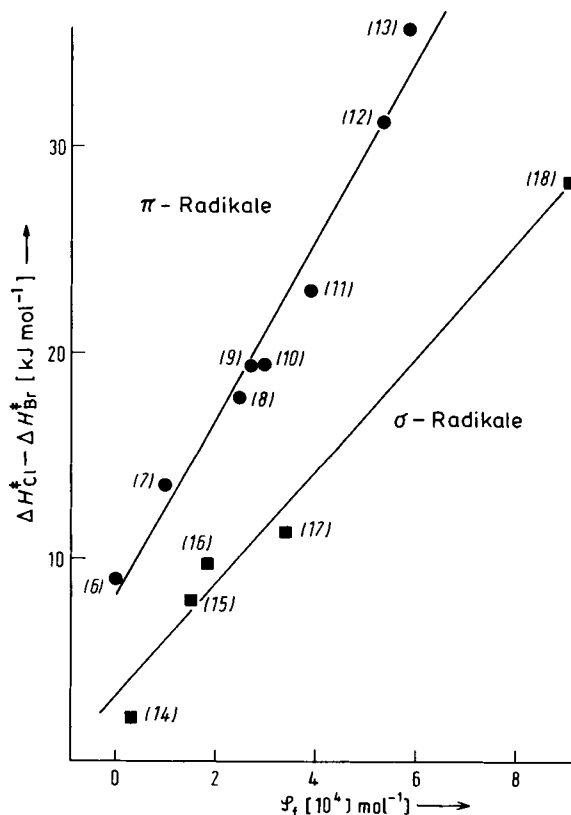


Abb. 1. Abhängigkeit der Aktivierungsenthalpiendifferenzen $\Delta H_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta H_{\text{Br}}^\ddagger$ der Halogenabstraktion (a) von den aus den Bildungsenthalpiendifferenzen von (4) und (5) berechneten Vorderseitenspannungen \mathcal{F}_r . (6): $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, (7): 1- C_6H_{13} , (8): $\dot{\text{c}}\text{-C}_6\text{H}_{11}$, (9): 2-Bicyclo[2.2.2]octyl, (10): 2- C_8H_{17} , (11): $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$, (12): $\text{C}_8\text{H}_{17}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$, (13): $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (14): $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}$, (15): $\text{c-C}_3\text{H}_3$, (16): C_6H_5 , (17): 7-Norbornyl, (18): 2-*t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4$.

Die untere, flachere Gerade repräsentiert die σ -Radikale, deren Kohlenstoffatome weder im Radikal (3), noch in den Kohlenwasserstoffen (4) und (5) eine planare Konformation besitzen. Die größere Steigung der oberen Geraden zeigt, daß die zugehörigen Radikale größere Vorderseitenspannungen haben als aus den abgewinkelten Kohlenwasserstoffen (4) und (5) berechnet werden. Im Übergangszustand der Halogenabstraktion (a) üben die Radikale (6)–(13) daher eine relativ stärkere Abstoßung auf die Halogenüberträger XCCl_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) aus als die σ -Radikale (14)–(18). Diese unterschiedlichen sterischen Effekte weisen auf die geringere oder fehlende Pyramidalisierung der Radikale (6)–(13) hin. Nicht nur das Methyl-Radikal (6), sondern auch die *prim*-, *sec*- und *tert*-Alkyl-Radikale (7)–(13) sind demnach oberhalb von 273 K weitgehend eingeebnet. Der Übergang von der ebenen zur tetraedrischen Konformation mit steigender Anzahl von Alkylsubstituenten^[2] kann mit unseren Befunden nicht in Einklang gebracht werden.

Eingegangen am 20. April 1978 [Z 993 b]

- [1] J. B. Lisle, L. F. Williams, D. E. Wood, J. Am. Chem. Soc. 98, 227 (1976); P. J. Krusic, P. Meakin, ibid. 98, 228 (1976); vgl. auch T. Koenig, T. Balle, W. Snell, ibid. 97, 662 (1975).
 [2] P. J. Krusic, R. C. Bingham, J. Am. Chem. Soc. 98, 230 (1976).
 [3] L. Bonazzola, N. Leray, J. Roncin, J. Am. Chem. Soc. 99, 8348 (1977).
 [4] B. Giese, Angew. Chem. 88, 159 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 173 (1976); ibid. 89, 162 (1977) bzw. 16, 125 (1977).
 [5] H.-D. Beckhaus, Angew. Chem. 90, 633 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 8 (1978).
 [6] B. Giese, Angew. Chem. 88, 723 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 688 (1976).

Temperaturabhängigkeit von Carbeneselektivitäten: Ein neues Beispiel für die isoselektive Beziehung^[**]

Von Bernd Giese und Jürgen Meister^[*]

Für Carbenreaktionen sind bisher kaum absolute Geschwindigkeitskonstanten bekannt^[1]. Deswegen müssen zur Interpretation meistens Selektivitätswerte (relative Reaktivitäten) herangezogen werden^[2]. Dies kann jedoch zu schwerwiegenden Fehlern führen, wenn der Temperatureinfluß nicht berücksichtigt wird. So sind mehrere Reaktionsserien bekannt, bei denen die Selektivitäten von Molekülen in einem schmalen Temperaturbereich, der isoselektiven Temperatur T_{is} , gleich groß werden^[3]. Oberhalb und unterhalb von T_{is} ist die Selektivitätsreihenfolge genau entgegengesetzt.

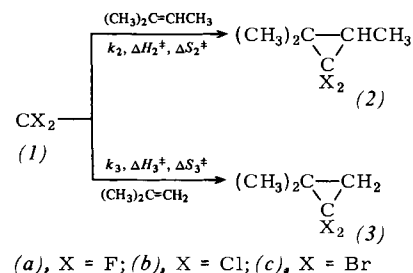
Daß auch für Carbenreaktionen die isoselektive Temperatur in den Meßbereich fallen kann, ist kürzlich vermutet worden^[3, 4]. Wir haben nun die Cycloadditionen von Difluorcarben (1a), Dichlorcarben (1b) und Dibromcarben (1c) im Konkurrenzsystem 2-Methyl-2-buten/2-Methylpropen zwischen 233 und 433 K untersucht.

Die Carbene (1a–c) wurden im Temperaturbereich 353 bis 433 K aus den entsprechenden Trihalogenmethyl(phenyl)quecksilberderivaten nach der Methode von Seyferth^[5a] hergestellt. Unterhalb von 353 K erwies sich die Umsetzung von CHX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit Basen wie $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ für die Bildung von CX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) als die geeignete Methode^[5b]. Die Selektivitätswerte der bei 309 und 364 K aus Difluordiazirin erzeugten Difluorcarbene wurden der Literatur entnommen^[6]. Bei der Bildung und Umsetzung der Carbene wählten wir einen mindestens 10fachen Überschuß des 2-Methyl-2-buten/2-Methylpropen-Konkurrenzpaars, so daß aus dem gaschromatographisch ermittelten Verhältnis der Cyclopropane (2)/(3) nach Gl. (A) die Selektivitäten ($\log k_2 - \log k_3$) über große Temperaturbereiche bestimmt werden konnten (Abb. 1).

[*] Prof. Dr. B. Giese [*], Dr. J. Meister
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[*] Korrespondenzautor. Neue Adresse:
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

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



tätswerte der bei 309 und 364 K aus Difluordiazirin erzeugten Difluorcarbene wurden der Literatur entnommen^[6]. Bei der Bildung und Umsetzung der Carbene wählten wir einen mindestens 10fachen Überschuß des 2-Methyl-2-buten/2-Methylpropen-Konkurrenzpaars, so daß aus dem gaschromatographisch ermittelten Verhältnis der Cyclopropane (2)/(3) nach Gl. (A) die Selektivitäten ($\log k_2 - \log k_3$) über große Temperaturbereiche bestimmt werden konnten (Abb. 1).

$$\frac{k_2}{k_3} = \frac{[(2)][(\text{CH}_3)_2\text{C=CH}_2]}{[(3)][(\text{CH}_3)_2\text{C=CHCH}_3]} \quad (\text{A})$$

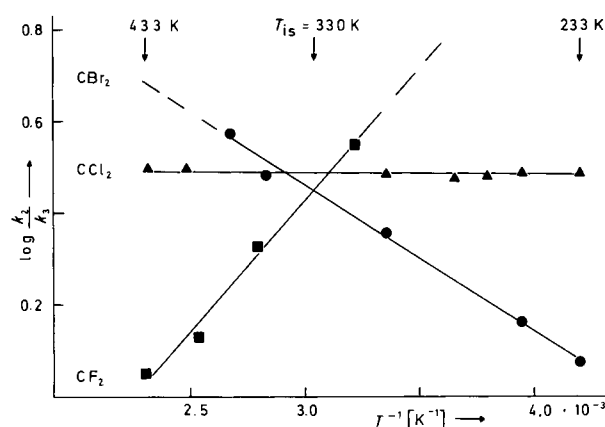


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Selektivitäten ($\log k_2/k_3$) der Carbene CX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) im 2-Methyl-2-buten/2-Methylpropen-Konkurrenzsystem [7].

Während unterhalb von 330 K (1a) das selektivste der untersuchten Carbene ist (Selektivitätsreihe: $\text{CF}_2 > \text{CCl}_2 > \text{CBr}_2$), werden die Selektivitätswerte im Bereich 330 ± 15 K gleich groß ($\text{CF}_2 = \text{CCl}_2 = \text{CBr}_2$). Oberhalb dieser isoselektiven Temperatur ist dagegen (1c) am selektivsten ($\text{CF}_2 < \text{CCl}_2 < \text{CBr}_2$). Rückschlüsse aus den experimentell zugänglichen Selektivitäten auf die Unterschiede der Reaktivitäten oder Stabilitäten der einzelnen Carbene sind nur unter Beachtung dieses Temperatureinflusses möglich. Hervorgehoben wird die Temperaturabhängigkeit der Selektivitätsreihenfolge von den Änderungen der Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien, die daher geeignete Meßwerte für die Interpretation des Reaktionsablaufs sind^[3].

Tabelle 1. Unterschiede der Aktivierungsenthalpien $\Delta H_3^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger$ [kJ mol⁻¹] und Aktivierungsentropien $\Delta S_3^\ddagger - \Delta S_2^\ddagger$ [J mol⁻¹ K⁻¹] der Carbene (1a–c) im Konkurrenzsystem 2-Methyl-2-buten/2-Methylpropen.

Carben	$\Delta H_3^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger$ [a]	$\Delta S_3^\ddagger - \Delta S_2^\ddagger$ [b]
CF_2	11	26
CCl_2	0.0	–9.5
CBr_2	–6.1	–27

[a] Mittlerer Fehler $\pm 7\%$.

[b] Mittlerer Fehler ± 5 J mol⁻¹ K⁻¹.