

Das Reaktivitäts-Selektivitätsprinzip, 4¹⁾

Die Selektivität von Alkyl-Radikalen im $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -Konkurrenzsystem

Bernd Giese²⁾* und Karla Keller

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 20. Juli 1978

Alkyl-Radikale wurden aus Alkylquecksilbersalzen **1** und Perestern **4** erzeugt. Ihre Reaktionen im $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -Konkurrenzsystem zeigen, daß bei 273 und 403 K die Selektivitätsreihenfolge der Radikale einander genau entgegengesetzt ist. Während bei 273 K das Methyl-Radikal das am wenigsten selektive Radikal ist, besitzt es bei 403 K die größte Selektivität aller Alkyl-Radikale der Tab. 1. Die isoselektive Temperatur liegt im Bereich von 340 K. Ursache für dieses Verhalten ist der gegenläufige Einfluß auf die Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien. Mit zunehmender Alkylierung der Radikale führen die Aktivierungsenthalpien zu einer Vergrößerung, die Aktivierungsentropien jedoch zu einer Verkleinerung der Radikalselektivitäten (s. Tab. 2). Unterhalb der isoselektiven Temperatur werden die Unterschiede der Radikalselektivitäten von den Änderungen der Aktivierungsenthalpien, oberhalb der isoselektiven Temperatur von den Änderungen der Aktivierungsentropien bestimmt.

The Reactivity-Selectivity Principle, 4¹⁾

Selectivity of Alkyl Radicals in Competition System $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$

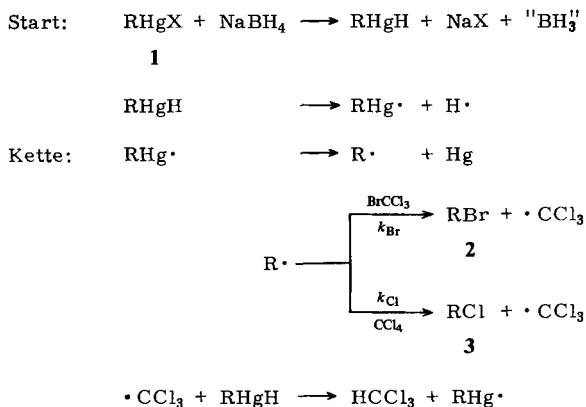
Alkyl radicals were generated from alkylmercuric salts **1** and peresters **4**. Their reactions in competition system $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ show that at 273 and 403 K the sequences of radical selectivities are completely reversed. At 273 K the methyl radical is the least selective but at 403 K it is the most selective alkyl radical of table 1. The isoselective temperature lies in the region of 340 K. The reason of this is the opposing influence on activation enthalpies and activation entropies. With increasing alkylation of the radicals, activation enthalpies enlarge but activation entropies reduce the selectivities (table 2). The differences of radical selectivities are governed below the isoselective temperature by variation of activation enthalpies and above the isoselective temperature by variation of activation entropies.

Konkurrenzkinetische Messungen stellen beliebte Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung von reaktiven Zwischenstufen dar. Bei Schlußfolgerungen aus den so erhaltenen Selektivitäten auf andere Moleküleigenschaften (z. B. Reaktivitäten oder Stabilitäten) muß jedoch beachtet werden, daß die Selektivitätsreihenfolge von der Reaktionstemperatur abhängen kann³⁾. Dies haben wir kürzlich anhand einiger Beispiele für die radikalische Halogenabstraktion im $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -Konkurrenzsystem gezeigt. Die Untersuchungen sind für einfache Alkyl-Radikale so weit fortgeschritten, daß in

dieser Arbeit die zwischen 273 und 403 K gemessenen Konkurrenzkonstanten von 10 Alkyl-Radikalen vorgelegt werden können. Die Radikale wurden auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen erzeugt:

a) Zwischen 273 und 343 K wendeten wir die auf Beobachtungen von *Brown*⁴⁾ und *Whitesides*⁵⁾ aufbauende und von uns^{6,7)} weiterentwickelte „Quecksilbermethode“ an. In ihr entstehen die Radikale durch Umsetzung von Alkylquecksilbersalzen **1** mit NaBH₄. Vermutlich erfolgt die Radikalbildung über das bislang noch nicht beobachtete RHgH. In einer Kettenreaktion entstehen aus den Radikalen R· und XCCl₃ (X=Br, Cl) die Alkylhalogenide **2** bzw. **3** sowie Chloroform (Schema 1).

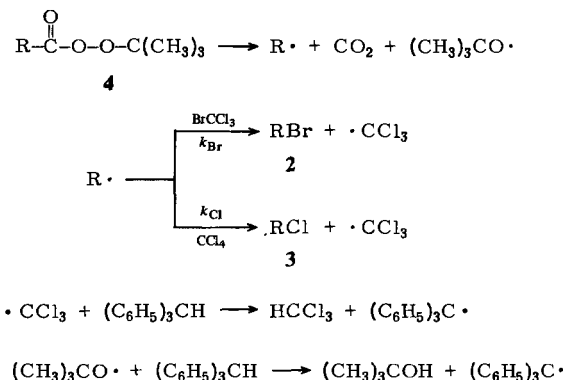
Schema 1: Quecksilbermethode



Begleitet wird diese Radikalkette von mehreren Konkurrenz- und Abbruchreaktionen (H-Einfang, Rekombination, Dimerisierung etc.), welche die Bestimmung der Radikal-selektivitäten $\lg k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}$ jedoch nicht verfälschen.

b) Im Temperaturbereich von 333 bis 403 K wurden die Alkyl-Radikale analog der von *Rüchardt*⁸⁾ ausgearbeiteten Methode aus den *tert*-Butylperestern **4** generiert und

Schema 2: Perestermethode



in XCCl_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) zu den Alkylhalogeniden **2** und **3** umgesetzt. Die ebenfalls entstehenden CCl_3 - und $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ -Radikale ließen sich teilweise von Triphenylmethan abfangen (Schema 2).

Alle konkurrenzkinetischen Messungen wurden in CCl_4 durchgeführt, dem wir je nach Selektivität der Radikale unterschiedliche Mengen an BrCCl_3 zusetzten. Der Radikalgenerator wurde so dosiert, daß in jedem Experiment BrCCl_3 in einem mindestens 10 molaren Überschuß gegenüber den Alkyl-Radikalen vorlag. Damit bleiben die Konzentrationen der Reaktanden XCCl_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) in 1. Näherung konstant und die Konkurrenzkonstanten κ ($\kappa = k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}$) ließen sich nach Gleichung (1) bestimmen⁹⁾.

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

$[\text{BrCCl}_3]$ und $[\text{CCl}_4]$ sind die eingesetzten Konzentrationen der Halogenüberträger; die Konzentrationen der entstehenden Alkylhalogenide $[\text{RBr}]$ und $[\text{RCl}]$ wurden gaschromatographisch bestimmt. Die so erhaltenen Konkurrenzkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Meßwerte zeigen, daß bei 273 K das Methyl-Radikal das am wenigsten selektive Radikal ist ($\kappa = 3400$) und daß mit steigendem Alkylierungsgrad die Selektivität der Radikale zunimmt. So reagieren die unverzweigten prim. Radikale bei 273 K mit Konkurrenzkonstanten von 4500, die sek. Radikale besitzen κ -Werte von etwa 7000 und die Konkurrenzkonstanten der beiden tert. Radikale lassen sich in grober Näherung auf 25000 bzw. 65000 extrapolieren (s. Tab. 1). Diese Abstufung der Radikalselektivitäten geht mit Erhöhung der Temperatur verloren. Bei 343 K, der isoselektiven Temperatur T_{is} , sind 8 Radikale der Tab. 1 innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 10\%$ gleich selektiv ($\kappa = 1450$). Nur die Konkurrenzkonstanten des Bicyclo[2.2.2]octyl- und des 3-Methyl-3-pentyl-Radikals weichen etwas stärker von diesem Mittelwert ab.



Überschreitet man die isoselektive Temperatur, dann unterscheiden sich die Radikale wieder in ihren Selektivitäten. Jedoch steigt die Selektivität oberhalb von T_{is} mit sinkendem Alkylierungsgrad. So reagieren bei 403 K die beiden tert. Radikale mit Konkurrenzkonstanten von etwa 300, die über 500 der sek. Radikale und etwa 700 der prim. Radikale auf 1000 für das Methyl-Radikal zunehmen (s. Tab. 1). Ein Vergleich der Meßwerte zeigt, daß bei 273 K das Methyl-Radikal eine um 19mal kleinere, bei 403 K jedoch 3mal größere Konkurrenzkonstante als das tert. 3-Methyl-3-pentyl-Radikal aufweist. Auch die übrigen Alkyl-Radikale kehren sich in ihrer Selektivitätsabstufung völlig um (s. Tab. 1).

Die Ursache für dieses Verhalten liegt in dem großen Anwachsen der Aktivierungsentropien $\Delta S_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta S_{\text{Br}}^\ddagger$ mit zunehmender Alkylierung der Radikale, wie die nach Gl. (2) berechneten Aktivierungsparameter der Tab. 2 zeigen.

$$\lg \frac{k_{\text{Br}}}{k_{\text{Cl}}} = \frac{\Delta H_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta H_{\text{Br}}^\ddagger}{2.303 \cdot R \cdot T} - \frac{\Delta S_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta S_{\text{Br}}^\ddagger}{2.303 \cdot R} \quad (2)$$



Die Differenzen der Aktivierungsenthalpien $\Delta H_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta H_{\text{Br}}^\ddagger$ steigen vom Methyl-Radikal mit $8.7 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ über die prim. und sek. Radikale bis auf $38 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ des tert. 3-Methyl-3-pentyl-Radikals an (s. Tab. 2). Damit vergrößert die Einführung der Alkylsubstituenten die Radikalselektivitäten. In genau entgegengesetzter Weise beeinflusst

Tab. 1. Konkurrenzkonstanten k_B/k_C (Meßfehler $\pm 10\%$) der Radikale zwischen 273 und 403 K im $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -Konkurrenzsystern

T [K]	$\cdot\text{CH}_3$	$1\text{-}\dot{\text{C}}_6\text{H}_{13}$	$1\text{-}\dot{\text{C}}_8\text{H}_{17}$	$2\text{-}\dot{\text{C}}_8\text{H}_{17}$	$\text{c-}\dot{\text{C}}_6\text{H}_{11}$	$\text{c-}\dot{\text{C}}_7\text{H}_{13}$			$\text{C}_8\text{H}_{17}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
273	3400	4500	4600	7100	7000	7900	7100	6200	(25000) ^{a)}	(65000) ^{a)}
303	2500	2700	2500	3500	2800	4000	3700	2700		
323		2100	1800	2400	1800	2400	1900	2000		
333	1700 ^{b)}				1600		1700	1200	2400	
343		1400	1300	1500	1300	1500	1300	1100	1600	2200
373	1300		840 ^{c,d)}	760 ^{c,d)}				630 ^{c)}	620	950
383					570 ^{c)}			500 ^{c)}		510
390										
403	1000 ^{c)}	(800) ^{a)}		580 ^{c)}	(500)	(560) ^{a)}	(470) ^{a)}	(420)	300	320

^{a)} Diese Konkurrenzkonstanten sind mit einem großen Fehler versehen, weil sie durch Extrapolation über 60–70° erhalten wurden.^{b)} Aus dem Peressigsäureanhydrid bei 338 K, Lit.¹⁰⁾^{c)} Aus Lit.⁸⁾ entnommen.^{d)} Meßtemperatur 371 K.^{e)} Diese in CCl_4 bestimmte Konkurrenzkonstante stimmt mit dem Wert in der Gasphase überein, Lit.¹¹⁾

Tab. 2. Differenzen der Aktivierungsenthalpien $\Delta H_{\text{Cl}}^{\ddagger} - \Delta H_{\text{Br}}^{\ddagger}$ und Aktivierungsentropien $\Delta S_{\text{Cl}}^{\ddagger} - \Delta S_{\text{Br}}^{\ddagger}$ der Radikale R \cdot im BrCCl₃/CCl₄-Konkurrenzsystm

Radikal R \cdot	$\Delta H_{\text{Cl}}^{\ddagger} - \Delta H_{\text{Br}}^{\ddagger}$ ^{a)} (kJ \cdot mol ⁻¹)	$\Delta S_{\text{Cl}}^{\ddagger} - \Delta S_{\text{Br}}^{\ddagger}$ ^{b)} (J \cdot mol ⁻¹ \cdot K ⁻¹)
$\cdot\text{CH}_3$	8.7	-36
1- $\dot{\text{C}}_6\text{H}_{13}$	12	-24
1- $\dot{\text{C}}_8\text{H}_{17}$	14	-19
2- $\dot{\text{C}}_8\text{H}_{17}$	19	-6
c- $\dot{\text{C}}_6\text{H}_{11}$	20	-2
c- $\dot{\text{C}}_7\text{H}_{13}$	18	-8
	19	-4
	20	0
$\text{C}_8\text{H}_{17}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	33	35
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	38	46

^{a)} Mittlerer Fehler $\pm 10\%$. — ^{b)} Mittlerer Fehler ± 5 (J \cdot mol⁻¹ \cdot K⁻¹).

die Substituentenvariation die Aktivierungsentropien. Während $\Delta S_{\text{Cl}}^{\ddagger} - \Delta S_{\text{Br}}^{\ddagger}$ für das Methyl-Radikal noch -36 (J \cdot mol⁻¹ \cdot K⁻¹) beträgt, reagiert das tert. 3-Methyl-3-pentyl-Radikal mit der Aktivierungsentropiedifferenz von 46 (J \cdot mol⁻¹ \cdot K⁻¹) (s. Tab. 2). Ein Anstieg der Aktivierungsentropie verringert jedoch die Selektivität der Radikale (s. Gl. 2). Die Änderung der Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien bei Substitutionsvariation hat demnach einen gegenläufigen Einfluß auf die Radikalselektivität. Dieser auch für Reaktivitäten häufig beobachtete Kompensationseffekt¹²⁾ führt zum Zusammenfallen der Radikalselektivitäten im Bereich der isoselektiven Temperatur ($T_{\text{is}} \approx 340$ K). Bei Variation der Radikale wird hier die Änderung der Aktivierungsenthalpien gerade von der Änderung des Entropieterms wettgemacht:

$$T = T_{\text{is}}; \quad \delta(\Delta H_{\text{Cl}}^{\ddagger} - \Delta H_{\text{Br}}^{\ddagger}) = T \cdot \delta(\Delta S_{\text{Cl}}^{\ddagger} - \Delta S_{\text{Br}}^{\ddagger})$$

Das δ -Zeichen gibt an, daß die Unterschiede der Aktivierungsparameter verschiedener Radikale miteinander verglichen werden sollen. Unterhalb von T_{is} bestimmen die Aktivierungsenthalpien die Selektivitätsabstufung:

$$T < T_{\text{is}}; \quad \delta(\Delta H_{\text{Cl}}^{\ddagger} - \Delta H_{\text{Br}}^{\ddagger}) > T \cdot \delta(\Delta S_{\text{Cl}}^{\ddagger} - \Delta S_{\text{Br}}^{\ddagger})$$

Oberhalb der isoselektiven Temperatur dominieren dagegen die Aktivierungsentropien:

$$T > T_{\text{is}}; \quad \delta(\Delta H_{\text{Cl}}^{\ddagger} - \Delta H_{\text{Br}}^{\ddagger}) < T \cdot \delta(\Delta S_{\text{Cl}}^{\ddagger} - \Delta S_{\text{Br}}^{\ddagger})$$

Weil die Differenzen der Aktivierungsenthalpien $\Delta H_{\text{Cl}}^{\ddagger} - \Delta H_{\text{Br}}^{\ddagger}$ und der Aktivierungsentropien $\Delta S_{\text{Cl}}^{\ddagger} - \Delta S_{\text{Br}}^{\ddagger}$ in entgegengesetzter Weise von den Substituenten der Alkyl-

Radikale beeinflußt werden, kehrt sich die Selektivitätsabstufung bei Temperaturvariationen um.

Die Vergrößerung der Differenz $\Delta H_{\text{Cl}}^{\ddagger} - \Delta H_{\text{Br}}^{\ddagger}$ mit steigendem Alkylierungsgrad beruht im wesentlichen auf der Zunahme der Vorderseitenspannung der Radikale¹³⁾. In den späteren Übergangszuständen der sperrigeren Radikale sollten sich die unterschiedlichen Kohlenstoff-Halogenbindungsenergien im XCCl_3 -System ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) stärker bemerkbar machen als in den früheren Übergangszuständen, in denen die $\text{X}-\text{CCl}_3$ -Bindung erst wenig gedehnt ist.

Das beträchtliche Anwachsen von $\Delta S_{\text{Cl}}^{\ddagger} - \Delta S_{\text{Br}}^{\ddagger}$ beim Übergang vom Methyl- zu den tert. Radikalen ist ohne Kenntnis der Aktivierungsentropien für die einzelnen Halogenabstraktionen nur schwer deutbar. Erste Messungen lassen erkennen, daß $\Delta S_{\text{Cl}}^{\ddagger}$ für die Chlorabstraktion aus CCl_4 nur sehr wenig von den Radikalen abhängig ist, der Entropieeffekt also im wesentlichen die Bromabstraktion betrifft¹⁴⁾. Für wenig sperrige Radikale ist die Aktivierungsentropie der Bromabstraktion aus BrCCl_3 günstiger als die der Chlorabstraktion aus CCl_4 (s. Tab. 2). Mit abgeschirmteren Radikalen wird dagegen die Aktivierungsentropie der Chlorabstraktion gegenüber der Bromabstraktion bevorzugt. Vermutlich macht sich in den späteren Übergangszuständen die sterische Hinderung durch das größere Bromatom ungünstig auf die Aktivierungsentropie bemerkbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Synthesen

1. *Darstellung der Alkylquecksilbersalze 1*: Die Salze wurden aus den Grignard-Verbindungen mit Quecksilberchlorid und durch nachträgliche Umsetzung mit Silberacetat analog den Literaturvorschriften^{5,7,15)} dargestellt. Die analytischen Daten der bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen finden sich in Tab. 3.

Tab. 3. Analytische Daten^{a)} der Alkylquecksilberacetate 1 ($\text{X} = \text{Ac}$)

Quecksilberacetat	Schmp. (K)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
			C	H	Hg	O
1-Octyl-	329–330	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{HgO}_2$ (372.9)	Ber. 32.21	5.40	53.8	8.58
			Gef. 32.29	5.43	53.4	8.90
2-Octyl-	325–326	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{HgO}_2$ (372.9)	Ber. 32.21	5.40	53.8	8.58
			Gef. 32.20	5.26	54.2	8.71
Cycloheptyl-	362–363	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{HgO}_2$ (356.8)	Ber. 30.30	4.52	56.2	8.97
			Gef. 30.34	4.90	55.7	9.30
2-Norbornyl-	367–370	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{HgO}_2$ (354.8)	Ber. 31.06	3.94	56.5	9.02
			Gef. 31.14	3.90	56.2	9.23
Bicyclo[2.2.2]- oct-2-yl-	347–349	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{HgO}_2$ (368.8)	Ber. 32.57	4.37	54.4	8.68
			Gef. 32.29	4.39	54.5	9.03

^{a)} Für die Durchführung der Elementaranalyse danken wir der Fa. Hüls AG.

2. *Darstellung der Percarbonsäureester 4*: Synthese nach Rüchardt⁸⁾ aus den Säurechloriden und *tert*-Butylalkohol¹⁶⁾.

Konkurrenzkinetische Messungen

1. *Quecksilbermethode*: Zu etwa 6.0 mol CCl_4 wurden unter N_2 1.0 bis 10 mmol BrCCl_3 genau eingewogen. Dann wurde mit so viel Alkylquecksilberacetat **1** (0.1 bis 1.0 mmol) versetzt, daß es gegenüber BrCCl_3 im 10 molaren Unterschuß vorlag. Nach Thermostatisierung versetzte man langsam mit NaBH_4 (in mindestens äquimolarer Menge zum Alkylquecksilbersalz), das in wenig Ethanol weitgehend gelöst war. Bei allen Experimenten fiel sofort metallisches Quecksilber aus, und die Reaktionen waren nach 6–60 min beendet.

Zur Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses von Alkylbromid zu Alkylchlorid filtrierte man vom Niederschlag ab und analysierte entweder direkt oder nach vorsichtigem Einengen der Lösungen gaschromatographisch (Gaschromatograph F 20 der Fa. Perkin-Elmer mit FID, Silikonöl SE 30, 15proz., oder Apiezon, 15proz.). Die Flächen wurden entweder mit einem Planimeter mechanisch oder mit einem Integrator elektronisch bestimmt. Bromide und Chloride mit denselben Alkylresten zeigten innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 10\%$ die gleichen molaren Flächenfaktoren. Ersetzte man in den Experimenten Tetrachlorkohlenstoff durch Benzol, dann entstanden ausschließlich Alkylbromide (Nachweisgrenze für die Chloride im Gemisch mit den Bromiden: 2%)¹⁷⁾. Auch konnte gezeigt werden, daß sich die Alkylhalogenide unter den Bedingungen der Umsetzung und der gaschromatographischen Analyse nicht zersetzen.

Aus den eingewogenen Mengen der Perhalogenmethane und den gaschromatographisch ermittelten Konzentrationsverhältnissen der Alkylhalogenide wurden die Konkurrenzkonstanten nach Gl. (1) berechnet (s. Tab. 1)¹⁸⁾. Die Ausbeuten der Alkylhalogenide lagen in vielen Fällen über 50%.

2. *Perestermethode*: Etwa 600 mmol CCl_4 versetzte man in einem Bombenrohr aus Glas mit 0.50–2.0 mmol BrCCl_3 und 1.0–4.0 mmol Triphenylmethan. Dazu wurde eine dünnwandige Glasampulle gegeben, die 0.05 bis 0.2 mmol des entsprechenden Peresters **4** enthielt. Die Peresterkonzentration war mindestens 10mal kleiner als die des BrCCl_3 . Das Bombenrohr wurde unter N_2 abgeschmolzen und die Lösung möglichst rasch thermostatisiert (höchstens 5 min). Nach mechanischer Zerstörung der dünnwandigen Glasampulle im Bombenrohr setzte die Konkurrenzreaktion ein, die nach 2–20 min beendet war. Wie in der Quecksilbermethode ließ sich das Konzentrationsverhältnis der Halogenide gaschromatographisch bestimmen. Die Konkurrenzkonstanten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Der reaktionsträge Peressigsäureester konnte direkt zur Lösung der Perhalogenmethane gegeben werden. Das Methylbromid zu Methylchlorid-Verhältnis wurde ohne Einengen der Lösung ebenfalls gaschromatographisch ermittelt.

Literatur

- ¹⁾ 3. Mitteil.: B. Giese, J. Schoch und C. Rüchardt, Chem. Ber. **111**, 1395 (1978).
- ²⁾ Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt.
- ³⁾ B. Giese, Angew. Chem. **89**, 162 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 125 (1977).
- ⁴⁾ H. C. Brown und P. Geoghegan, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1522 (1967).
- ⁵⁾ C. L. Hill und G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. **96**, 870 (1974).
- ⁶⁾ B. Giese, Angew. Chem. **88**, 159 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 173 (1976).
- ⁷⁾ B. Giese und J. Meister, Chem. Ber. **110**, 2588 (1977).
- ⁸⁾ K. Herwig, P. Lorenz und C. Rüchardt, Chem. Ber. **108**, 1421 (1975).
- ⁹⁾ K. Schwetlick, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- ¹⁰⁾ F. W. Evans, R. J. Fox und M. Swarc, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6414 (1960).
- ¹¹⁾ D. M. Tomkinson und H. O. Pritchard, J. Phys. Chem. **70**, 1579 (1966).
- ¹²⁾ J. E. Leffler und E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, Wiley, New York 1963; O. Exner, Collect. Czech. Chem. Commun. **40**, 2762 (1975).

- ¹³⁾ B. Giese, *Angew. Chem.* **88**, 723 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 688 (1976); B. Giese und H. D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **90**, 635 (1978), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 594 (1978).
- ¹⁴⁾ B. Giese und K. Jay, *Chem. Ber.* **110**, 1364 (1977); B. Giese und K. Jay, *Angew. Chem.* **89**, 482 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 466 (1977).
- ¹⁵⁾ G. E. Coates, *Organo-Metallic Compounds*, 2. Aufl., Methuen, London 1960.
- ¹⁶⁾ Die beiden tert. Perester wurden uns freundlicherweise von C. Rüchardt zur Verfügung gestellt.
- ¹⁷⁾ Daß bis 403 K aus BrCCl_3 keine Cl-Übertragung gefunden wurde, liegt an der hohen Selektivität der Alkyl-Radikale. Die Konkurrenzkonstanten κ im $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -System sind mindestens 300 (s. Tab. 1). Unter der Annahme, daß die C-Cl-Bindungen von CCl_4 und BrCCl_3 ähnlich rasch gebrochen werden, sollte in BrCCl_3 der Anteil von RCl im Vergleich zu RBr weit unter 1% betragen.
- ¹⁸⁾ Die Konkurrenzkonstanten sind nicht statistisch korrigiert. Weil CCl_4 4 Chloratome, BrCCl_3 jedoch nur ein Bromatom enthält, müssen die Meßwerten der Tab. 1 mit 4 multipliziert werden, um die Konkurrenzkonstanten pro Kohlenstoff-Halogenbindung zu erhalten.

[271/78]