

Tabelle 1. Cyclopentadienone (3) durch Oxygenierung der 4-Aryl-2,6-di-*tert*-butylphenole (1) bei 75°C. Die Ausbeuten beziehen sich auf die isolierten Produkte (orangerote Nadeln oder Prismen aus Methanol).

| (3) | | Ausb. [%] | | Fp [°C] | IR(CCl ₄) [cm ⁻¹] ^[a] | ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm] | | | UV/VIS (Cyclohexan) λ _{max} [nm] (ε) |
|-------|-------|-----------|-----|---------|---|--|------|------|---|
| R | t h | 1 h | 6 h | | | tBu | Me | 4-H | Ar |
| a [b] | 4-OMe | 97 [c] | | 80–81 | 1709 | 1.10, 1.17 | 3.83 | 6.30 | 6.8–7.4 |
| b [d] | 3-OMe | 20 | 44 | 89–90 | 1709 | 1.09, 1.17 | 3.82 | 6.29 | 6.7–7.5 |
| c | 2-OMe | 29 | 40 | 61–62 | 1712 | 1.07, 1.17 | 3.84 | 6.27 | 6.7–7.5 |
| d | 4-Me | 53 | 59 | 97–98 | 1712 | 1.09, 1.16 | 2.37 | 6.27 | 7.14 |
| e | 3-Me | 27 | 48 | 98–99 | 1709 | 1.10, 1.17 | 2.40 | 6.34 | 6.9–7.5 |
| f | 2-Me | 9 | 20 | 87–88 | 1711 | 1.04, 1.17 | 2.30 | 6.23 | 7.0–7.4 |
| g | H | 22 | 50 | 97–98 | 1714 | 1.07, 1.16 | — | 6.29 | 7.2–7.4 |
| h | 4-Cl | 27 | | 100–101 | 1713 | 1.08, 1.17 | — | 6.29 | 7.1–7.5 |

[a] Fehlergrenze $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

[b] Ausb. 99 % ausgehend von (2a) (30 min).

[c] Nach 30 min.

[d] Ausb. 70 % ausgehend von (2h) (14 h)

Als weitere Reaktionsprodukte werden die Epoxy-*o*-chinole (2) isoliert. Ihre Struktur ergibt sich aus analytischen und spektroskopischen Daten und dem Vergleich mit analogen Verbindungen^[2]. Will man die Epoxy-*o*-chinole (2) in größerer Ausbeute gewinnen, so arbeitet man besser bei 0°C.

Erhitzt man (2a) unter N₂ in tBuOH, das tBuOK enthält, dann entsteht (3a) mit praktisch quantitativer Ausbeute, während (4a) unter denselben Bedingungen nicht reagiert. Analog verhält sich (2b). Diese Ergebnisse zeigen, daß (3) bei der basenkatalysierten Oxygenierung von (1) über (2) gebildet wird.

Elektronenschiebende Substituenten beschleunigen die Reaktion, elektronenziehende und sterisch hindernde verzögern sie (Tabelle 1). Die Öffnung des Epoxyringes in (2) scheint von den Substituenten des Arylringes in gleicher Weise bestimmt zu werden. Dafür spricht, daß die Ausbeuten auf Kosten der Epoxy-*o*-chinole (2) zunehmen, wenn die Oxygerierungszeit verlängert wird.

Der durch Basen geförderte Reaktionsweg (2) → (3) ist charakteristisch für *aromatisch* substituierte Epoxy-*o*-chinole (2); das aliphatisch substituierte 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-4,5-epoxy-6-hydroxy-2-cyclohexenon^[2] ergibt 2,4,5-Tri-*tert*-butyl-3-hydroxy-2-cyclopentenon^[3].

Arbeitsvorschriften:

(3a) aus (1a): Durch die Lösung von 2mmol (1a) in 10ml tBuOH, das 5mmol tBuOK enthält, lässt man O₂ bei 75°C perlen. Das Reaktionsgemisch wird sofort orange-rot; nach 30 min ist die Reaktion beendet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Behandeln mit wässriger NH₄Cl-Lösung

erhält man (3a) in praktisch quantitativer Ausbeute; orange-rote Prismen (aus Methanol).

(3b)–(3h): Analog zu (3a): Reaktionszeit 1 h. Das Reaktionsgemisch wird in überschüssige wäßrige NH₄Cl-Lösung gegossen, mit Petrolether extrahiert und an Silicagel mit Petrolether/CH₂Cl₂ (9:1) von den gleichfalls entstandenen Epoxy-ochinolen (2) abgetrennt.

(2a) aus (1a): Durch die Lösung von 16 mmol (1a) und 67 mmol tBuOK in 100 ml tBuOH/Petrolether (1:1) lässt man O₂ bei 0°C perlen (3 h) und neutralisiert anschließend mit wässriger NH₄Cl-Lösung: 55% (2a), schwach gelbe Prismen (aus Petrolether) vom Fp=95–97°C, neben 25% (3a).

(3a) und (3b) aus (2a) bzw. (2b): Durch die Lösung von 0.2 mmol (2a) bzw. (2b) und 0.5 mmol tBuOK in 1 ml tBuOH leitet man bei 75°C N₂. Die Ausbeuten an (3a) bzw. (3b) werden nach 30 min (99 %) bzw. 14 h (70 %) NMR-spektroskopisch bestimmt.

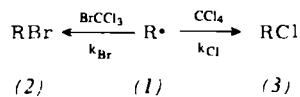
Eingegangen am 16. Dezember 1975 [Z 366]

- [1] A. Nishinaga, T. Itahara u. T. Matsuura, Chem. Lett. 1974, 667.
 - [2] A. Nishinaga, T. Itahara u. T. Matsuura, Tetrahedron Lett. 1974, 4481.
 - [3] A. Nishinaga, T. Itahara u. T. Matsuura, unveröffentlichte Ergebnisse.

Zur Temperaturabhängigkeit der Selektivität von π - und σ -Radikalen^[**]

Von Bernd Giese^[*]

Eine Standardmethode zum Nachweis^[1] und zur Reaktivitätsbestimmung^[2] von kurzlebigen Zwischenstufen ist die Messung ihrer kinetischen Selektivitäten in einem geeigneten Konkurrenzsystem. Als solches hat sich bei der Untersuchung von Alkyl- und Aryl-Radikalen (*I*) eine Mischung aus BrCCl_3 und CCl_4 bewährt^[3].



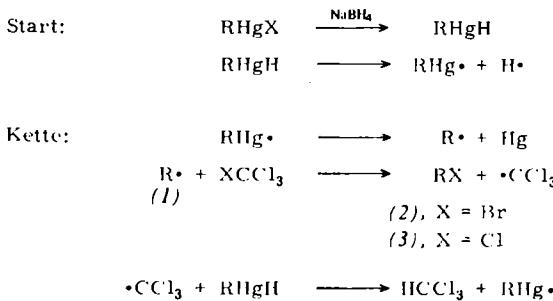
Setzt man das reaktivere BrCCl_3 in mindestens 10 M Überschüß bezogen auf die Gesamtmenge des Radikals (1) ein, so beschreibt Gl. (a) die Selektivität κ .

[*] Dr. B. Giese
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstr. 21, 7500 E. II

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

$$\kappa = \frac{k_{Br}}{k_{Cl}} = \frac{[RBr][CCl_4]}{[RCI][BrCCl_3]}$$

Nur wenig Beachtung hat bisher die Temperaturabhängigkeit der Selektivität κ gefunden, weil die Radikale vorzugsweise aus Perestern oder Azoverbindungen^[3] bei höherer Temperatur erzeugt wurden. Erst unsere Beobachtung, daß bei der Umsetzung von Organoquecksilbersalzen mit $NaBH_4$ in $BrCCl_3/CCl_4$ -Gemischen die Bromide (2) und die Chloride (3) bis $-20^\circ C$ momentan gebildet werden^[4], ermöglichte die Messung der kinetischen Selektivität der Radikale (1) über einen großen Temperaturbereich. Die Reaktion läuft nach einem Radikalkettenmechanismus ab^[5].



Chloroform konnte gaschromatographisch identifiziert werden; Quecksilber schied sich direkt aus der Lösung ab. Die Selektivitätswerte der aus Organoquecksilbersalzen und aus Perestern^[6] erhaltenen Radikale liegen im Meßbereich von -20 bis $+130^\circ C$ für gleiche Radikale R im Eyring-Diagramm auf einer Geraden (Abb. 1).

Überraschenderweise bilden π - und σ -Radikale^[7] je ein Geradenbüschel in der Eyring-Auftragung. Dabei fallen die Selektivitätswerte der π -Radikale bei $60 \pm 20^\circ C$ und die der σ -Radikale bei $50 \pm 10^\circ C$ zusammen (Abb. 1). Oberhalb und unterhalb dieser Temperaturen kehren sich die Selektivitätsreihen um. Bei $0^\circ C$ entspricht die Selektivitätsabstufung der Erwartung: So ist das sperrige *tert*-Undecyl-Radikal (7) beträchtlich selektiver als das Methyl-Radikal (4). In der Reihe der σ -Radikale ist das abgeschirmte 2-*tert*-Butyl-phenyl-Radikal (12) selektiver als das unsubstituierte Vinyl-Radikal (8). Bei $130^\circ C$ ist dagegen das Methyl-Radikal (4) das selektivste π -Radikal und das Vinyl-Radikal (8) das selektivste σ -Radikal (Abb. 1).

Tabelle 1. Differenzen der Aktivierungsenthalpien [kcal/mol] (mittlerer Fehler $\pm 5\%$) und der Aktivierungsentropien [cal K $^{-1}$ mol $^{-1}$] (mittlerer Fehler $\pm 10\%$) von π - und σ -Radikalen im Konkurrenzsystem $BrCCl_3/CCl_4$.

| π -Radikal | $\cdot CH_3$ (4) | $1\text{-}\dot{C}_6H_{13}$ | $1\text{-}\dot{C}_7H_{15}$ | $1\text{-}\dot{C}_8H_{17}$ (5) | $C_4H_9\dot{C}(CH_3)_2CH_2$ (3) | $2\text{-}\dot{C}_8H_{17}$ (6) |
|-------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---|
| $\Delta H_{Cl}^* - \Delta H_{Br}^*$ | 2.1 | 3.3 | 3.3 | 3.4 | 5.5 | 4.7 |
| $\Delta S_{Cl}^* - \Delta S_{Br}^*$ | - 9.3 | - 5.9 | - 5.6 | - 5.3 | + 1.2 | - 0.8 |
| π -Radikal | $c\text{-}\dot{C}_6H_{11}$ | $c\text{-}C_6H_{13}$ | | | $C_8H_{17}\dot{C}(CH_3)_2$ (7) | $CH_3\dot{C}(C_2H_5)_2$ |
| | | | | | | |
| $\Delta H_{Cl}^* - \Delta H_{Br}^*$ | 4.3 | 4.6 | 4.7 | 4.7 | 7.8 | 8.8 |
| $\Delta S_{Cl}^* - \Delta S_{Br}^*$ | - 1.4 | - 1.2 | - 1.0 | 0.0 | + 8.0 | + 10.5 |
| σ -Radikal | $CH_2=\dot{C}H$ (8) | $c\text{-}\dot{C}_3H_5$ (9) | | \dot{C}_6H_5 (11) [3] | | $2\text{-}t\text{-}C_8H_7-\dot{C}_6H_4$ (12) [3] |
| | | | | | | |
| $\Delta H_{Cl}^* - \Delta H_{Br}^*$ | 0.13 | 1.9 | 2.7 | 3.4 | | 6.9 |
| $\Delta S_{Cl}^* - \Delta S_{Br}^*$ | - 11.7 | - 6.4 | - 3.5 | - 1.5 | | + 8.5 |

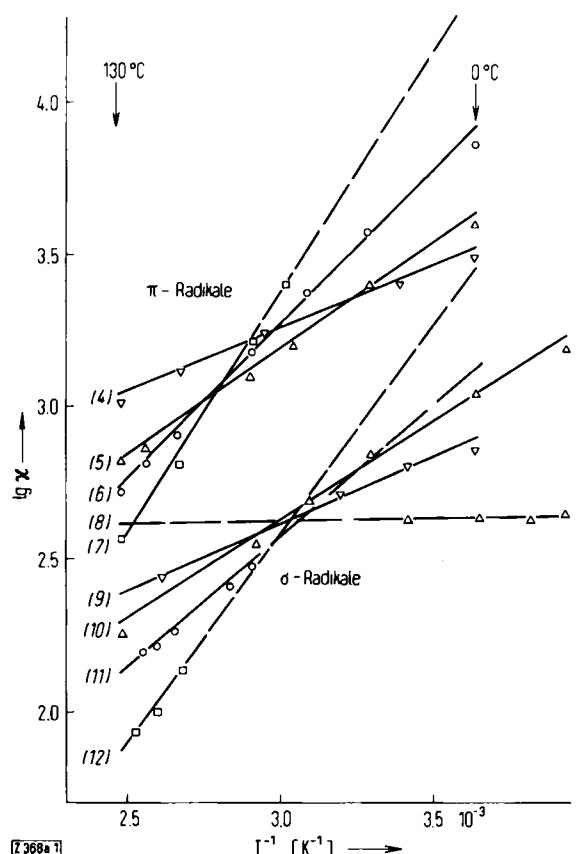


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Selektivität κ einiger π - und σ -Radikale [7] (siehe Tabelle 1) im Konkurrenzsystem $BrCCl_3/CCl_4$. Aus Raumgründen sind nicht alle in Tabelle 1 aufgeführten Radikale berücksichtigt worden.

Außerdem nehmen ab $80^\circ C$ bei den π - und den σ -Radikalen mit steigender Temperatur die Unterschiede der Selektivitäten nicht wie erwartet ab, sondern sie werden größer. Eine Struktur-Selektivitätsbeziehung existiert in diesem Konkurrenzsystem nicht, weil die Selektivitätsreihe entscheidend von der Temperatur abhängt.

Im Gegensatz hierzu zeigen die Unterschiede in den Aktivierungsenthalpien eine gleichmäßige, von der Temperatur unabhängige Abstufung (Tabelle 1). Die Aktivierungsparameter erhält man aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt

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^c -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].

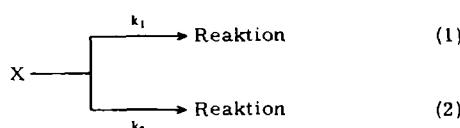
eingegangen am 24. November 1975 [Z 368a]

- [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^3 -Charakter. Vorversuche zeigten, daß sp^3 -hybridisierte Radikale (Brückenkopf-Radikale) möglicherweise eine eigene Gerauschschärfe 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.

$$\begin{aligned}\delta \Delta H_1^{\ddagger} &= \beta_1 \cdot \delta \Delta S_1^{\ddagger} \\ \delta \Delta H_2^{\ddagger} &= \beta_2 \cdot \delta \Delta S_2^{\ddagger}\end{aligned}\quad (4)$$

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:

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

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

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].

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