

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

105. Jahrg. Nr. 2

S. 363—742

Klaus Herwig und Christoph Rüchardt

Organische Peroxide, XIII¹⁾

Zum Mechanismus der Hunsdiecker-Reaktion

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster

(Eingegangen am 27. August 1971)

In den Hunsdiecker-Reaktionen polycyclischer Brückenkopfcarbonsäuren in CCl_4 entstehen neben Alkylbromiden auch Alkylchloride. Arbeitet man unter standardisierten Bedingungen, so steht das Ausbeuteverhältnis RBr/RCl in linearer Beziehung zu den Konkurrenzkonstanten r der Halogenübertragung von BrCCl_3 und CCl_4 auf die entsprechenden Radikale. Dies zeigt, daß die Hunsdiecker-Reaktionen dieser Carbonsäuren ausschließlich über freie Radikale ablaufen.

Organic Peroxides, XIII¹⁾

On the Mechanism of the Hunsdiecker Reaction

In the Hunsdiecker reactions of polycyclic bridgehead carboxylic acids in CCl_4 alkyl chlorides are formed besides alkyl bromides. When these reactions are conducted under standardized conditions a linear relation is observed between the relative yields RBr/RCl and the known competition constants r for halogen transfer from BrCCl_3 and CCl_4 to the corresponding free radicals. Free radicals are therefore exclusively responsible for the products in these Hunsdiecker reactions.

In der Hunsdiecker-Reaktion setzt man Silbersalze von Carbonsäuren²⁾ oder in einer neueren Variante³⁾ Carbonsäuren vermischt mit Quecksilberoxid in CCl_4 mit Brom unter Decarboxylierung zu Alkylbromiden um. Dabei scheint die primäre



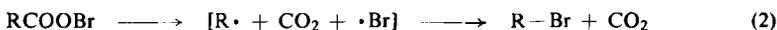
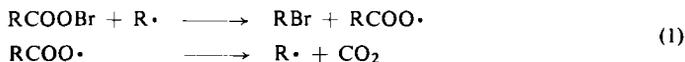
¹⁾ XII. Mittell.: *Ch. Rüchardt* und *R. Pantke*, Chem. Ber. **104**, 3456 (1971).

²⁾ *C. Walling*, Free Radicals in Solution, S. 390, J. Wiley, New York, London 1957; *W. A. Thaler* in *E. S. Huyser*, Methods in Free Radical Chemistry, Bd. 2, S. 221, Marcel Dekker, New York 1969; *D. I. Davies* und *S. J. Cristol*, in *G. H. Williams*, Adv. in Free Radical Chemistry, Bd. 1, S. 180, Logos Press, Academic Press, London, New York 1965.

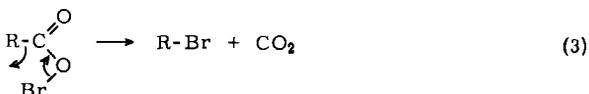
³⁾ *S. J. Cristol* und *W. C. Firth*, J. org. Chemistry **26**, 280 (1961).

Bildung von Acylhypobromiten gesichert^{2,4)}; für deren Zerfall lassen sich jedoch verschiedene, eventuell miteinander konkurrierende Mechanismen diskutieren:

Neben einer radikalischen Zerfallskette (1)²⁾ kann homolytische Fragmentierung und Primärrekombination der Radikale R• und der Bromatome nach (2) vermutet werden.



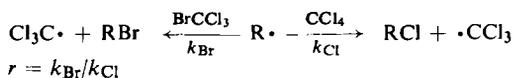
Schließlich könnte die Decarboxylierung und Bromidbildung auch synchron nach (3)²⁾, eventuell an der Oberfläche der Schwermetalle⁴⁾ eintreten.



Eine Möglichkeit zur Entscheidung zwischen diesen Reaktionswegen bietet die Beobachtung⁵⁾, daß in bestimmten Beispielen neben den Bromiden RBr auch Chloride RCl, durch Chlorübertragung vom Solvens, entstehen. Dies wurde bei Hunsdiecker-Reaktionen am Brückenkopf polycyclischer Verbindungen und an aromatischen Ringen qualitativ festgestellt⁵⁾. Es ist ein Hinweis für das Auftreten freier Radikale, also für Reaktionsweg (1), schließt aber (2) und (3), zumindest als Konkurrenzreaktionen nicht aus.

Zur Entscheidung, ob die Hunsdiecker-Reaktion in diesen Beispielen ausschließlich nach Weg (1) verläuft, bietet sich die Bestimmung der Konkurrenzkonstanten⁶⁾ der Brom- bzw. Chlorübertragung und deren Vergleich mit den bekannten Selektivitäten dieser Radikale bei Halogenübertragungen⁷⁾ an.

Wir haben jüngst die relativen Halogenübertragungskonstanten $r = k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}$ von BrCCl_3 und CCl_4 auf zahlreiche Aryl- und Alkylradikale mitgeteilt⁷⁾.



Da die Bindungsenergien von Br-CCl_3 (49 kcal/Mol)⁸⁾ und O-Br (48 kcal/Mol)⁹⁾ bzw. Br-Br (46 kcal/Mol)⁹⁾ sehr ähnlich sind, sollte man eine direkte Beziehung

4) R. N. Jennings und T. D. Ziebach, J. org. Chemistry **34**, 3216 (1969).

5) 5a) F. W. Baker, H. D. Holtz und L. M. Stock, J. org. Chemistry **28**, 514 (1962); 5b) W. G. Dauben und H. Tilles, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3185 (1950); 5c) P. Wilder und A. Winston, ebenda **75**, 5370 (1953).

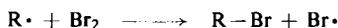
6) R. Huisgen, Angew. Chem. **82**, 783 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 751 (1970).

7) 7a) C. Rüdardt, K. Herwig und S. Eicheler, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 421; 7b) C. Rüdardt, Angew. Chem. **82**, 845 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 830 (1970).

8) Y. Youkawa, Handbook of Organic Structural Analysis, W. A. Benjamin Inc., New York-Amsterdam 1965.

9) T. L. Cottrell, The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths, London 1958.

zwischen den Konkurrenzkonstanten r und dem Ausbeuteverhältnis $RBr:RCl$ bei der Hunsdiecker-Reaktion erwarten, wenn der Mechanismus (1) oder ein zwischengeschalteter Reaktionsschritt

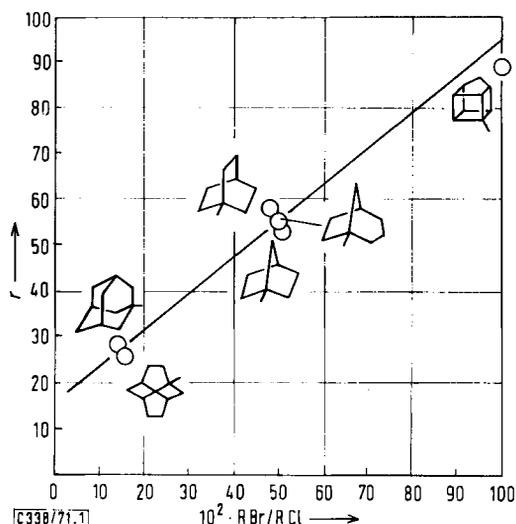


ausschließlich für die Produktbildung verantwortlich ist. Die Ergebnisse der Tab. 1 und Abbild. 1 zeigen, daß zwischen den beiden Größen eine lineare Beziehung besteht.

Tab. 1. Konkurrenzkonstanten r bei 80°) (s. Text) und Ausbeuten an RBr und RCl bei der Hunsdiecker-Reaktion der Carbonsäuren $RCOOH$ in CCl_4 bei 80°

	r [80°)] ⁷⁾	% RCl	% RBr	$\frac{RBr}{RCl}$
Adamantyl-(1)-	29	88	12	0.14
Twistyl-(1)-	26	86	14	0.16
Bicyclo[2.2.1]heptyl-(1)-	54 ^{a)}	67	33	0.50
Bicyclo[2.2.2]octyl-(1)-	59	68	32	0.48 ³⁾
Bicyclo[3.2.1]octyl-(1)-	56	67	33	0.50
Homocubyl-(4)-	90 ^{a)}	50	50	1.00 ¹⁰⁾
Phenyl	257	13	87	6.70

^{a)} extrapolierte Werte.



Abbild. 1. Lineare Beziehung zwischen den Konkurrenzkonstanten r (80°)⁷⁾ (s. Text) und den Ausbeuteverhältnissen RBr/RCl der Hunsdiecker-Reaktion polycyclischer Brückenkopf-carbonsäuren $RCOOH$

Dieses Ergebnis kommt durch die weitgehende Standardisierung der Durchführung der Hunsdiecker-Reaktionen zustande, so daß während des Hauptteils ein konstanter

¹⁰⁾ G. L. Dunn, V. J. Pasquo und J. R. E. Hoover, J. org. Chemistry 33, 1454 (1968).

Überschuß an Bromdonator vorliegt. Die quantitative Beziehung in Abbild. 1 zeigt, daß in diesen Beispielen die Wege (2) und (3) keine Rolle spielen und freie Radikale ausschließlich für die Produktbildung verantwortlich sind.

Dem Landesamt für Forschung, Düsseldorf, und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Durchführung der Hunsdiecker-Reaktion über die Silbersalze der Carbonsäuren¹¹⁾

a) *Darstellung der Silbersalze:* Die Carbonsäuren wurden in wäßriger Suspension mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert und als Silbersalze mit Silbernitrat ausgefällt. Die Salze wurden abfiltriert, gut ausgewaschen und unter Lichtausschluß bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorpentoxid getrocknet.

b) *Ausführung der Reaktion:* 10 mMol des Silbersalzes wurden in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und unter Rückfluß erhitzt. Durch den Rückflußkühler ließ man 10 mMol Brom in 5 bis 10 Min. zutropfen und hielt die Temp. für eine weitere Stde. bei 80°. Die farblosen Lösungen wurden vom ausgeschiedenen Silberhalogenid abgetrennt und die entstandenen Produkte gaschromatographisch quantitativ bestimmt.

Durchführung der Hunsdiecker-Reaktion nach der Methode von Cristol mit Quecksilberoxid²⁾: Molare Mengen Carbonsäuren und Quecksilberoxid wurden in der ca. 100fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und nach der Zugabe der äquiv. Menge Brom auf die gleiche Weise behandelt wie oben beschrieben.

Die gaschromatographische Trennung der Bromide und Chloride erfolgte mit dem Fraktometer F 20 der Firma Perkin-Elmer an einer 2 m Stahlsäule, gefüllt mit Silikonöl SE 30 in 15proz. Belegung auf Kieselgel. Nach Zuwaage einer Standardsubstanz wurde die Quantität ausgewertet mit einem elektronischen Integrator Modell 476 der Firma Varian GmbH ausgeführt.

Präparative Darstellungen

a) *Carbonsäuren:* Die polycyclischen Carbonsäuren wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert. Die physikalischen Daten finden sich in Tab. 2.

Tab. 2. Schmelzpunkte der polycyclischen Carbonsäuren R-COOH

R	Gef.	Schmp.	Lit.
Twistyl-(1)-	83–85°		85–87° ¹²⁾
Adamantyl-(1)-	178–179°		181° ¹³⁾
Bicyclo[2.2.1]heptyl-(1)-	108–110°		111–112° ¹⁴⁾
Bicyclo[3.2.1]octyl-(1)-	67–68°		69.5–70.5° ¹⁵⁾

b) *Bromide und Chloride:* Die Darstellung der als Vergleichsproben benötigten Bromide und Chloride erfolgte, soweit bekannt, ebenfalls nach Literaturvorschriften, die Daten finden sich in Tab. 3.

¹¹⁾ R. G. Johnson und R. K. Ingham, Chem. Reviews **56**, 219 (1956).

¹²⁾ A. Belanger, Y. Lambert und P. Deslongchamps, Canad. J. Chem. **47**, 795 (1969).

¹³⁾ H. Stetler, M. Schwarz und A. Hirschhorn, Chem. Ber. **92**, 1629 (1959).

¹⁴⁾ W. R. Boehme, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2762 (1959), und dort zitierte Literatur.

¹⁵⁾ A. W. Chow, D. R. Jakas und J. R. E. Hoover, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5427.

Tab. 3. Physikalische Daten der Bromide R—Br und Chloride R—Cl

R	Schmp. (Sdp./Torr) RBr Gef.	Lit.	Schmp. (Sdp./Torr) RCl Gef.	Lit.
Twistyl-(1)-	120—122°	—	145—148°	147—148° ¹²⁾
Adamantyl-(1)-	118—119°	118° ¹³⁾	163—164°	165° ¹³⁾
Bicyclo[2.2.1]heptyl-(1)-	(82°/65)	(56°/18) ¹⁶⁾	(41°/17)	146—148° ¹⁷⁾
Bicyclo[3.2.1]octyl-(1)-	44—46°	—	68—70°	—

1-Brom-twistan: 0.8 g (5.3 mMol) *Twistanol-(1)*¹²⁾ wurden langsam zu 10 ccm *Thionylbromid* gegeben und 2 Stdn. auf 80° erwärmt. Das Thionylbromid wurde i. Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (Petroläther, Aluminiumoxid neutral) und Sublimation gereinigt. Ausb. 0.70 g (62%) farblose Kristalle, Schmp. 120—122°.

C₁₀H₁₅Br (215.1) Ber. C 55.83 H 7.02 Gef. C 55.35 H 6.99

1-Brom-bicyclo[3.2.1]octan: 7.0 g (27 mMol) *Silbersalz der Bicyclo[3.2.1]octan-carbonsäure-(1)* wurden in Petroläther unter Lichtausschluß mit 4.3 g (27 mMol) *Brom* unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abtrennen des Silberhalogenids wurden 2.8 g (56%) farblose Kristalle, Schmp. 44—46°, isoliert. Weitere Reinigung durch Sublimation ergab keine Änderung des Schmelzpunktes.

C₈H₁₃Br (189.1) Ber. C 50.81 H 6.91 Gef. C 50.43 H 7.06

1-Chlor-bicyclo[3.2.1]octan: Aus der gleichen Menge *Silbersalz* wie oben erhielt man in Tetrachlorkohlenstoff durch Einleiten von *Chlor* bei 80° 1.8 g (47%) *1-Chlor-bicyclo[3.2.1]octan*. Schmp. 68—70°.

C₈H₁₃Cl (144.6) Ber. C 66.45 H 9.04 Gef. C 66.54 H 9.20

¹⁶⁾ E. J. Kupchik und R. J. Kiesel, J. org. Chemistry **29**, 764 (1964).

¹⁷⁾ C. F. Wilcox, J. G. Zajacek und M. F. Wilcox, J. org. Chemistry **30**, 2621 (1965).