

syn/anti-Isomerisierung des 1-tert-Butylallylradikals

Reiner Sustmann* und Dieter Brandes

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster, Orléans-Ring 23

Eingegangen am 22. Mai 1975

syn- (1) und anti-1-tert-Butylallylradikal (2) wurden aus cis- und trans-4,4-Dimethyl-2-penten mit tert-Butoxyradikalen erzeugt und ESR-spektroskopisch untersucht. 1 lagert sich ab -25°C in 2 um. Mit Hilfe einer kinetischen Analyse der bei der Photolyse ablaufenden Reaktionen wird die Aktivierungsenergie der Umlagerung zu 10.3 ± 0.9 kcal/mol bestimmt.

syn/anti-Isomerization of 1-tert-Butylallyl Radical

syn- (1) and anti-1-tert-butylallyl radical (2) are generated by hydrogen abstraction from cis- and trans-4,4-Dimethyl-2-pentene. It is shown by e. s. r. spectroscopy that 1 rearranges to 2. The energy of activation for the rearrangement ($E_a = 10.3 \pm 0.9$ kcal/mol) is obtained from a kinetic analysis of the reactions during irradiation in the cavity of the e. s. r. spectrometer.

Das Allylradikal hat als einfachstes konjugiertes Radikal immer wieder zu Arbeiten über die Wechselwirkung einer Doppelbindung mit einem Elektron in einem $2p_{\pi}$ -Orbital Anlaß gegeben. Die stereochemische Starrheit wurde mit Hilfe der Produktanalyse von Reaktionen, bei denen intermediär Allylradikale auftreten, untersucht¹⁻⁵. ESR-spektroskopisch konnte in einigen Fällen⁶⁻⁸ eine Isomerisierung beobachtet werden, in anderen Fällen dagegen trat sie nicht in Erscheinung. Quantitative Angaben über die Größe der Aktivierungsenergie der Isomerisierung wurden ESR-spektroskopisch für das 2-tert-Butyl-1,1-dicyanallylradikal ($E_a = 9.6 \pm 0.3$ kcal/mol)⁶ und 2-substituierte 1,1,3,3-Tetrafluorallylradikale ($E_a = 5-7$ kcal/mol)⁷ gemacht. Die für das 1-Methylallylradikal aus der Produktanalyse der Thermolyse von Allylazoverbindungen ermittelte Barriere von 21 ± 3 kcal/mol⁴) weicht von der aus einer Kinetik der Umsetzung von Butadien mit Jodwasserstoff zu 14.3 ± 2.5 kcal/mol bestimmten¹¹) stark ab. Für das unsubstituierte Allylradikal konnte bislang nur eine untere Grenze von 17 kcal/mol angegeben werden¹⁰). Das quantitative Studium der geometrischen Umwandlung von Allylradikalen besitzt für den Begriff der Allylresonanzenergie¹²⁻¹⁵) große Bedeutung. Insbesondere verdient die Frage Beachtung,

¹) C. Walling und W. Thaler, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3877 (1961).

²) W. A. Thaler, A. A. Oswald und B. Hudson jr., J. Amer. Chem. Soc. **87**, 311 (1965).

³) H. J. Albert, W. P. Neumann, W. Kaiser und H.-P. Ritter, Chem. Ber. **103**, 1372 (1970).

⁴) R. J. Crawford, J. Hamelin und B. Strehlke, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3810 (1971).

⁵) R. M. Hoyte und D. B. Denney, J. Org. Chem. **39**, 2607 (1974).

⁶) R. Sustmann und H. Trill, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 4343 (1974).

⁷) B. E. Smart, P. J. Krusic, P. Meakin und R. C. Bingham, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7382 (1974).

⁸) H. Trill, Dissertation, Univ. Münster 1975.

⁹) J. K. Kochi und P. J. Krusic, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 7157 (1968).

¹⁰) P. J. Krusic, P. Meakin und B. E. Smart, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 6211 (1974).

¹¹) P. J. Gorton und R. Walsh, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 783.

¹²) W. v. E. Doering und G. H. Beasley, Tetrahedron **29**, 2231 (1973).

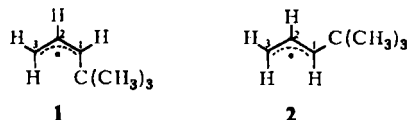
¹³) A. B. Trenwith, Int. J. Chem. Kinet. **5**, 67 (1973).

¹⁴) W. R. Roth, G. Ruf und P. W. Ford, Chem. Ber. **107**, 48 (1974).

¹⁵) G. Levin und W. A. Goddard III, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 1649 (1975).

inwieweit Allylresonanzenergie und Allylrotationsenergie übereinstimmen. Der Wert von > 17 kcal/mol für die Barriere des Allylradikals und die neueren Daten von 12 ± 2 kcal/mol für die Allylstabilisierung¹²⁻¹⁵⁾ weisen auf eine recht große Abweichung.

In Fortsetzung der ESR-spektroskopischen Untersuchung von Allylradikalen⁶⁾ haben wir das *syn*- (1) und *anti*-1-tert-Butylallylradikal (2) durch Abstraktion eines allylischen Wasserstoffatoms mit photolytisch gebildeten *tert*-Butoxyradikalen aus *cis*- und *trans*-4,4-Dimethyl-2-penten erzeugt.



Kopplungsparameter für 1 ohne Auflösung der Kopplung der Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppe werden von *Edge* und *Kochi*¹⁶⁾ angegeben, das Radikal 2 wird in l. c.¹⁷⁾ erwähnt. Tab. 1 gibt die Kopplungskonstanten der Protonen in den verschiedenen Positionen an.

Tab. 1. Kopplungskonstanten (in Gauß) der Wasserstoffatome in den Radikalen 1 und 2

Radikal	$T^{\circ}\text{C}$	a_{H} (<i>tert</i> -Butyl)	a_{H_1}	a_{H_2}	a_{H_3} (<i>anti</i>)	a_{H_3} (<i>syn</i>)
1	-50	0.17	14.11	4.42	14.97	13.46
2	-25	0.57	13.59	4.04	15.09	14.12

Für das Aussehen des Spektrums ist die Kopplungskonstante der Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppe sowie die Ähnlichkeit derjenigen der terminalen Wasserstoffatome bestimmend. In Abb. 1 sind die beiden rechten Gruppen des Spektrums von 2 gezeigt. Der Pfeil links markiert die Mitte des Spektrums. Darüber sind die gleichen Gruppen des *syn*-1-tert-Butylallylradikals (1), aufgenommen bei -50°C , abgebildet.

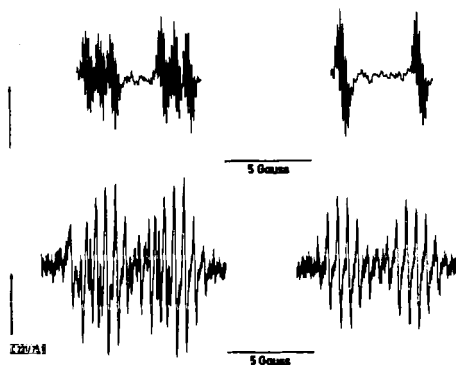


Abb. 1. Rechte Hälfte der ESR-Spektren von 1 (oben) und 2 (unten) bei -50°C bzw. -25°C in Frigen 113 als Lösungsmittel

¹⁶⁾ D. Edge und J. K. Kochi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1973, 182.

¹⁷⁾ J. K. Kochi und P. J. Krusic, Chem. Soc. Spec. Publ. No. 24, The Chemical Society, London 1970.

Im Radikal **1** fällt die gegenüber **2** kleinere Kopplungskonstante der H-Atome der *syn-tert*-Butylprotonen auf. Dies ist eine weitere experimentelle Stütze für die Zuordnung der jeweils kleineren von zwei Kopplungskonstanten zum *syn*-ständigen Substituenten^{8,9)}. Hierauf sowie auf dem Vergleich mit anderen substituierten Allylradikalen beruht die Zuordnung der Kopplungskonstanten der endständigen Wasserstoffatome (Tab. 1).

Wird die Wasserstoffabstraktion aus *cis*-4,4-Dimethyl-2-penten bei Temperaturen oberhalb von -25°C vorgenommen, beobachtet man überlagerte Spektren von **1** und **2**. Das Verhältnis, in dem **1** und **2** auftreten, ist temperaturabhängig, mit steigender Temperatur nimmt die Konzentration an Radikal **2** zu. Offensichtlich isomerisiert sich das *syn*-1-*tert*-Butylallylradikal. Die Tatsache, daß bei $+20^{\circ}\text{C}$ hauptsächlich die Signale von **2** zu sehen sind, deutet die Lage des Gleichgewichtes an. **1** ist durch die Wechselwirkung der *syn*-ständigen *tert*-Butylgruppe mit dem *syn*-H-Atom in 3-Stellung gegenüber **2** destabilisiert. Die, verglichen mit dem unsubstituierten Allylradikal, in **1** vergrößerte Kopplungskonstante des Wasserstoffatoms in 2-Stellung weist darauf hin, daß das Radikal dieser destabilisierenden Wechselwirkung teilweise durch Verdrillung ausweicht¹⁸⁾. Walling und Thaler¹¹⁾ hatten bereits die Isomerisierung von **1** bei der Umsetzung von *cis*-4,4-Dimethyl-2-penten mit *tert*-Butylhypochlorit bei $+40^{\circ}\text{C}$ beobachtet. Bei -78°C führte die Reaktion ohne Umlagerung zum einheitlichen *cis*-Produkt.

Die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses **1** : **2** kann zur Bestimmung der Isomerisierungsbarriere genutzt werden. Dieser Auswertung liegt die kinetische Analyse der bei der Photolyse im ESR-Gerät ablaufenden Reaktionen zu Grunde. Erstmals wurde dies von Hamilton und Fischer für die Neophylumlagerung durchgeführt¹⁹⁾. Die von diesen Autoren gegebene Ableitung des Ausdrucks für das Konzentrationsverhältnis als Funktion der Temperatur (Gl. 1) läßt sich auf die hier betrachtete Umlagerung direkt übertragen.

$$\log_{10} \left(\frac{[\mathbf{2}]}{[\mathbf{1}]} \right) = - \frac{E_i - I}{2.3 \cdot RT \cdot 10^3} \quad (1)$$

In Abb. 2 sind die äußeren rechten Gruppen der experimentellen überlagerten Spektren mit simulierten verglichen.

Wertet man die Daten unter Berücksichtigung der Unsicherheiten im Verhältnis **1** : **2** und eines Temperaturfehlers von $\pm 2^{\circ}\text{C}$ mit einem Rechenprogramm aus, ergibt sich die in Abb. 3 eingezeichnete Gerade. Die Isomerisierungsbarriere beträgt 10.3 ± 0.9 kcal/mol. Der durch die Näherungen in der kinetischen Ableitung bedingte Fehler dürfte allerdings größer sein (ca. ± 2 kcal/mol¹⁹⁾).

Folgende Überlegung erlaubt die Herstellung eines Zusammenhangs zwischen der Barriere der *syn/anti*-Isomerisierung und der Rotationsbarriere des unsubstituierten Allylradikals. Die Bildungswärmen von *cis*- und *trans*-4,4-Dimethyl-2-penten zeigen sterische Spannungen in diesen Molekülen von 6.0 bzw. 1.64 kcal/mol²⁰⁾. Nimmt man, was nicht unvernünftig erscheint, ähnliche Werte für die Radikale **1** und **2** an, dann sollte der Grundzustand von **1** gegenüber dem von **2** um ca. 4.5 kcal/mol destabilisiert sein. Dies paßt in die Vorstellung, daß das Gleichgewicht $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2}$ völlig auf der Seite von **2** liegt.

¹⁸⁾ A. Berndt, Privatmittel.

¹⁹⁾ E. J. Hamilton und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **56**, 795 (1973).

²⁰⁾ J. D. Cox und G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, New York, London 1970.

Andererseits erlaubt es die Voraussage, daß im unsubstituierten Allylradikal die Isomerisierungsbarriere ca. 5 kcal/mol höher liegen sollte. Dies berücksichtigt keinen elektronischen Effekt der *tert*-Butylgruppe auf die Stabilität des Grund- bzw. des orthogonalen Übergangszustandes der Rotation. Ein derartiger Einfluß sollte sich stärker auf den lokalisierten Übergangs- als auf den delokalisierten Grundzustand auswirken.

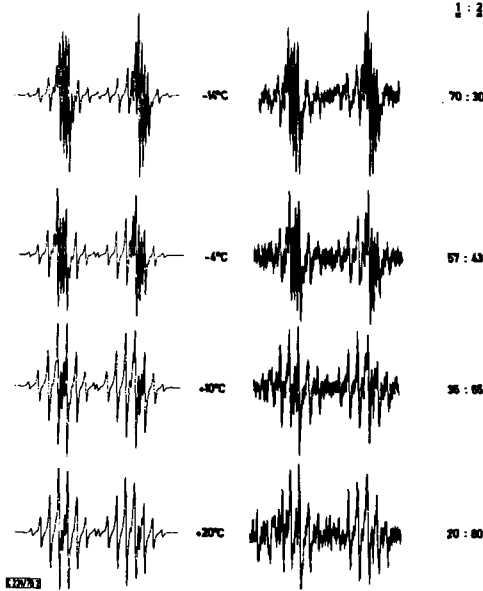


Abb. 2. Experimentelle (rechts) und simulierte (links) Gruppen bei hohem Magnetfeld der überlagerten Spektren von 1 und 2 als Funktion der Temperatur

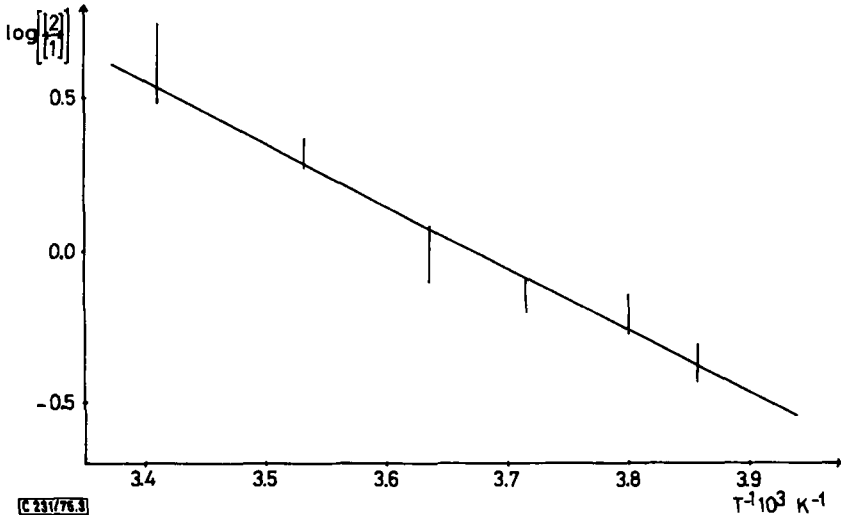


Abb. 3. Darstellung des Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses $[2]/[1]$ als Funktion der Temperatur

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Den Elektrochemischen Werken, Höllriegelskreuth, danken wir für die Überlassung von Di-*tert*-butylperoxid, den Farbwerken Höchst für die Bereitstellung von Frigen 113.

Experimenteller Teil

cis- und *trans*-4,4-Dimethyl-2-penten wurden von der Fa. Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Mischungen des Olefins (1.5–3.0 ml) und von Di-*tert*-butylperoxid im Volumenverhältnis 1 : 2 wurden mit Trichlortrifluoräthan (Frigen 113) auf 10 ml aufgefüllt und durch Spülen mit Stickstoff sorgfältig sauerstofffrei gemacht. Bei langsamem Durchfluß²¹⁾ (2.5 ml/h) wurden die Radikale durch Bestrahlung mit einer Philipps 1 kW Hg-Höchstdrucklampe im Hohlraumresonator des ESR-Gerätes (Varian E 3) erzeugt und vermessen. Sowohl das Spektrum von 1 als auch das von 2 zeigen das bekannte Phänomen der Zunahme der Linienintensität mit steigendem Magnetfeld²²⁾. Da der Verstärkungsfaktor für beide Radikale innerhalb der Meßgenauigkeit gleich ist, hat er auf die Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses 1 : 2 aus der Signalintensität keinen Einfluß.

²¹⁾ H. Paul und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1575 (1973).

²²⁾ R. W. Fessenden, *J. Chem. Phys.* **58**, 2489 (1973).