

Offene und verbrückte Zwischenstufen, 8¹⁾

Zur Norbornenyl-Nortricyclyl-Radikalumlagerung

Bernd Giese* und Klaus Jay

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

Eingegangen am 5. Juli 1976

Bei der radikalischen Addition von BrCCl_3 und CCl_4 an Norbornadien wird eine starke Abhängigkeit der Produktzusammensetzung $7:9 + 10$ von der Reaktionstemperatur und der XCCl_3 -Konzentration beobachtet. So überwiegen bei 100°C in BrCCl_3 die Nortricyclylderivate $9\mathbf{a} + 10\mathbf{a}$ mit 81%, während bei 0°C in BrCCl_3 das Norbornenyladdukt $7\mathbf{a}$ mit 64% als Hauptprodukt anfällt. Durch Konzentrationsverminderung des Bromtrichlormethans von 9.69 auf 0.95 mol/Liter kehrt sich bei 100°C das Isomerengemisch $7\mathbf{a}:9\mathbf{a} + 10\mathbf{a}$ von 64:36 auf 21:79 um. Es wird die Geschwindigkeitsgleichung (f) abgeleitet, aus der bei Messungen im Bereich von $0-100^\circ\text{C}$ die Unterschiede der Aktivierungsparameter zwischen den Halogenabstraktionen durch 6 bzw. 8 und der Norbornenyl-Nortricyclyl-Umlagerung ($6 \rightleftharpoons 8$) erhalten werden. Die Aktivierungsenthalpien der Bromübertragung aus BrCCl_3 sind um 4.4 [kcal/mol] ($6 \rightarrow 7\mathbf{a}$) bzw. 2.1 [kcal/mol] ($8 \rightarrow 9\mathbf{a} + 10\mathbf{a}$) kleiner, die der Chlorübertragung aus CCl_4 jedoch um 5.6 [kcal/mol] ($6 \rightarrow 7\mathbf{b}$) bzw. 3.8 [kcal/mol] ($8 \rightarrow 9\mathbf{b} + 10\mathbf{b}$) größer als die Aktivierungsenthalpien der Umlagerung $6 \rightleftharpoons 8$ (s. Tab. 1 und 2, Abb. 3).

Open and Bridged Intermediates, 8¹⁾

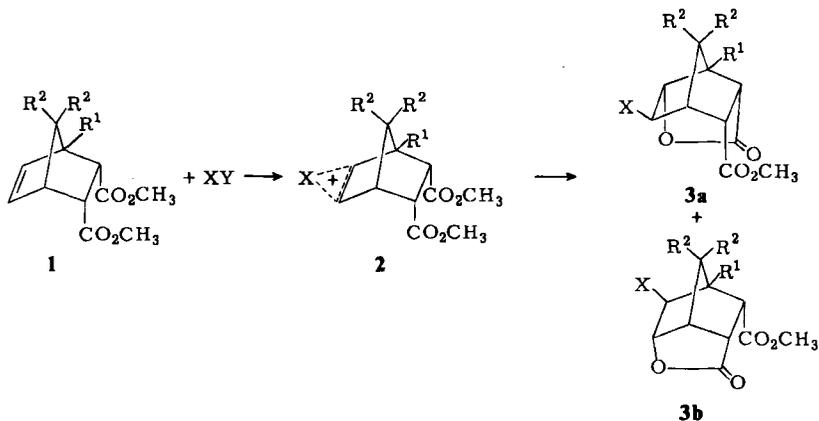
The Norbornenyl-Nortricyclyl Rearrangement

In the radical addition of BrCCl_3 and CCl_4 to norbornadiene the product ratio $7:9 + 10$ shows a considerable dependency on the reaction temperature. At 100°C the nortricyclyl derivatives $9\mathbf{a} + 10\mathbf{a}$ predominate with 81% in BrCCl_3 , whereas at 0°C the norbornenyl adduct $7\mathbf{a}$ is the main product (64%). A change in the BrCCl_3 concentration from 9.69 mol/litre to 0.95 mol/litre causes the product ratio $7\mathbf{a}:9\mathbf{a} + 10\mathbf{a}$ to change from 64:36 to 21:79. Kinetic measurements using the rate equation (f) at temperatures between 0 and 100°C yield the differences in the activation parameters between the halogen abstraction $6 \rightarrow 7$ and $8 \rightarrow 9 + 10$ respectively and the norbornenyl-nortricyclyl rearrangement $6 \rightleftharpoons 8$. The activation enthalpies of the bromine abstraction from BrCCl_3 are 4.4 [kcal/mol] ($6 \rightarrow 7\mathbf{a}$) and 2.1 [kcal/mol] ($8 \rightarrow 9\mathbf{a} + 10\mathbf{a}$) respectively smaller than the activation enthalpies of the norbornenyl-nortricyclyl rearrangement $6 \rightleftharpoons 8$ (table 1, figure 3), whereas the activation enthalpies of the chlorine abstraction from CCl_4 are 5.6 [kcal/mol] ($6 \rightarrow 7\mathbf{b}$) and 3.8 [kcal/mol] ($8 \rightarrow 9\mathbf{b} + 10\mathbf{b}$) respectively higher than the activation enthalpies of the rearrangement $6 \rightleftharpoons 8$ (table 2, figure 3).

Das Auftreten von verbrückten, nicht-klassischen Ionen 2 haben wir kürzlich bei der Halogenierung, Protonierung und Mercurierung der Olefine 1 wahrscheinlich gemacht²⁾.

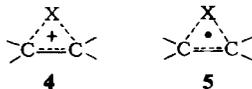
¹⁾ 7. Mitteil.: B. Giese und C. Daub, Chem. Ber. 110, 1101 (1977).

²⁾ B. Giese, Chem. Ber. 108, 2978 (1975).



Dabei erwies sich das Norbornensystem **1** als günstiges Modellolefin, weil das durch *exo*-Angriff gebildete Primäraddukt **2** von der *endo*-Nachbargruppe rasch zu den Produkten **3a** und **3b** abgefangen wurde. Überträgt man diese Untersuchungsmethode auf radikalische Additionen, dann müssen Norbornenderivate eingesetzt werden, die zum Abfangen der radikalischen Primäraddukte geeignete *endo*-Nachbargruppen besitzen. Da verbrückte Radikale vermutlich viel leichter in offene Radikale übergehen können als die entsprechenden Ionen, müssen sehr reaktive Radikalfänger als Nachbargruppen eingesetzt werden.

Die energetisch geringere Bedeutung verbrückter Radikale haben unsere Bromierungsexperimente mit dem Trimethylnorbornenderivat **1** ($R^1 = R^2 = CH_3$) gezeigt³⁾. Die Methylgruppen am Kohlenstoffatom 7 verhindern hier sterisch die Ausbildung dreigliedriger, verbrückter Zwischenstufen⁴⁾. Dies hat zur Folge, daß die ionische Bromierung zugunsten der radikalischen Bromierung zurückgedrängt wird³⁾. Im Gegensatz zu den nicht-klassischen Kationen **4** besitzt das nicht-klassische Radikal **5** keine Zweielektronen-Dreizentrenbindungen, sondern Dreielektronen-Dreizentrenbindungen, in denen nach der HMO-Theorie das zusätzliche Elektron ein hochliegendes Orbital besetzt^{5,6)}. Hinweise für das Auftreten von verbrückten Radikalen können aus ESR-spektroskopischen Untersuchungen⁷⁾, sowie aus der Stereochemie radikalischer Additionen an Olefine⁸⁾ und der Nachbargruppenbeteiligung bei radikalischen Substitutionsreaktionen⁹⁾ gewonnen werden. All diese Indizien scheinen bislang noch nicht als Beweis für die Existenz verbrückter Radikale auszureichen¹⁰⁾.



³⁾ B. Giese, Chem. Ber. **107**, 819 (1974).

⁴⁾ H. C. Brown, J. Kawakami und K. T. Liu, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2209 (1973).

⁵⁾ J. W. Wilt in J. K. Kochi, Free Radicals, 1. Aufl., Bd. I, S. 333, Wiley-Interscience, New York 1973. Für eine tiefer gehende Betrachtung s. Lit.⁶⁾

⁶⁾ K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. **28**, 93 (1974); K. Yamaguchi und T. Fueno, ebenda **38**, 52 (1976).

⁷⁾ J. K. Kochi in G. H. Williams, Advances in Free-Radical Chemistry, Bd. V, S. 189, Elek Science, London 1975.

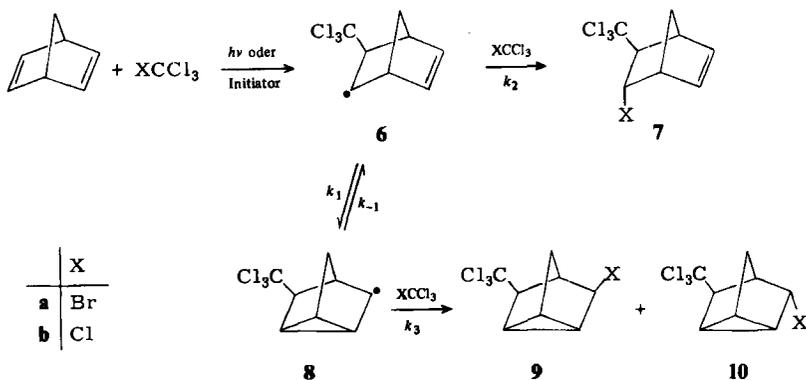
⁸⁾ P. I. Abell in J. K. Kochi, Free Radicals, 1. Aufl., Bd. II, S. 63, Wiley-Interscience, New York 1973.

⁹⁾ P. S. Skell und K. J. Shea in Lit.⁸⁾, S. 809.

¹⁰⁾ L. Kaplan, Bridged Free Radicals, 1. Aufl., Marcel Dekker, New York 1973.

Da Olefine sehr reaktionsfähige Radikalfänger sind⁸⁾, soll anhand der radikalischen Addition von $XCCl_3$ ($X = Br, Cl$) an Norbornadien geprüft werden, ob das Addukt-radikal von der nicht angegriffenen Doppelbindung des Diens mit ausreichend niedriger Aktivierungsenergie intramolekular abgefangen wird. Es ist bekannt, daß die radikalische Addition von $X-Y$ an Norbornadien je nach Bindungsenergie von $X-Y$ Norbornenyl- oder Nortricyclylprodukte liefert¹¹⁾. Dies ist im Reaktionsschema 1 für die Umsetzung von $XCCl_3$ formuliert:

Reaktionsschema 1



Die Addition von $BrCCl_3$ und CCl_4 an Norbornadien wurde bislang nur unter präparativen Aspekten untersucht^{11, 12)}. Dabei erfolgt der Primärangriff der CCl_3 -Radikale von der *exo*-Seite des Norbornadiens. Ist die intermolekulare Halogenübertragung sehr schnell, so wird die Norbornenylverbindung 7 isoliert. Konkurriert jedoch der Ringschluß $6 \rightarrow 8$ erfolgreich mit der Abfangreaktion $6 \rightarrow 7$, so treten Nortricyclylderivate $9 + 10$ ($\approx 1:1$ -Gemisch) im Produkt auf^{11, 12)}. Aussagen über die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der einzelnen Reaktionen können jedoch nicht direkt aus diesen Produktausbeuten ermittelt werden, weil in dem sehr komplexen Reaktionsschema 1 die Produktverhältnisse allein nicht die Geschwindigkeitskonstanten widerspiegeln (s. Abschnitt A).

A. Ermittlung der Geschwindigkeitsgleichung¹³⁾

Die Geschwindigkeit der Produktbildung wird durch die Gl. (a) und (b) beschrieben:

$$\frac{d[7]}{dt} = k_2 [6] [XCCl_3] \quad (a)$$

$$\frac{d[9 + 10]}{dt} = k_3 [8] [XCCl_3] \quad (b)$$

¹¹⁾ D. I. Davies in *Essays on Free-Radical Chemistry*, Special Publication No. 24 of the Chemical Society, 1. Aufl., S. 201, Burlington House, London 1970.

^{12a)} N. O. Brace, *J. Org. Chem.* **27**, 3027 (1962). — ^{12b)} D. J. Trecker und J. P. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3204 (1963). — ^{12c)} D. I. Davies und L. T. Parfitt, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 2691.

¹³⁾ Vgl. hierzu S. J. Cristol, G. D. Brindell und J. A. Reeder, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 635 (1958).

Weil in dieser Radikalkettenreaktion jedes von XCCl_3 abgefangene Radikal **6** oder **8** ein CCl_3 -Radikal bildet, das nach rascher Addition an Norbornadien das Radikal **6** nachliefert, kann hier das Stationaritätsprinzip von *Bodenstein*¹⁴⁾ angewandt werden. Dieses Näherungsverfahren setzt die kleine Konzentration der reaktiven Zwischenstufen als praktisch konstant und ihre zeitliche Änderung als Null an. Mit diesen Vereinfachungen lassen sich Gl. (a) und (b) integrieren und zu (c) zusammenfassen:

$$\frac{[7]}{[9 + 10]} = \frac{k_2 [6]}{k_3 [8]} \quad (c)$$

Aus Gl. (d) in (c) eingesetzt ergeben sich (e) und (f):

$$0 \equiv \frac{d[6]}{dt} = \frac{d[8]}{dt} = k_1 [6] - k_{-1} [8] - k_3 [8] [\text{XCCl}_3] \quad (d)$$

$$\frac{[7]}{[9 + 10]} = \frac{k_2 (k_{-1} + k_3 [\text{XCCl}_3]) [8]}{k_1 \cdot k_3 [8]} \quad (e)$$

$$\frac{[7]}{[9 + 10]} = \frac{k_2}{k_1} [\text{XCCl}_3] + \frac{k_2 \cdot k_{-1}}{k_1 \cdot k_3} \quad (f)$$

Arbeitet man mit einem großen Überschuß an XCCl_3 , so daß dessen Konzentration in jedem Experiment konstant bleibt, dann erhält man gemäß Gl. (f) aus dem Produktgemisch **7**:**9 + 10** die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten k_2/k_1 und k_3/k_{-1} , wenn bei konstanter Temperatur die Konzentration des XCCl_3 -Überschusses variiert wird. Ihre Temperaturabhängigkeiten liefern die Unterschiede der Aktivierungsparameter zwischen den Halogenabstraktionen **6** → **7** bzw. **8** → **9 + 10** und der Norbornenyl-Nortricyclyl-Umlagerung **6** ⇌ **8**.

B. Reaktion von BrCCl_3 mit Norbornadien

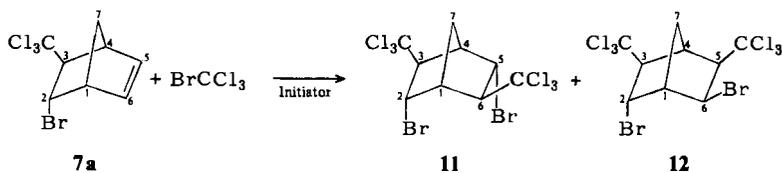
Zur Bestimmung der Unterschiede der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter wurden 200 mg (2.2 mmol) Norbornadien mit 9.40 g (47.7 mmol) BrCCl_3 , dessen Konzentration durch Verdünnen mit Methylchlorid oder Chlorbenzol zwischen 9.69 und 0.95 mol/Liter variiert wurde, im Temperaturbereich von 0–100°C umgesetzt. Die Reaktionen zwischen 0 und 40°C wurden photochemisch gestartet, während ab 80°C Azoisobutyronitril (AIBN) als Radikalinitiator eingesetzt wurde.

Es erwies sich als ratsam, die Experimente bei geringem Umsatz abzubrechen, weil das Addukt **7a** in einer langsamen Folgereaktion zu einem Gemisch der 2:1-Addukte **11 + 12** weiterreagierte¹⁵⁾. Diese 2:1-Addukte konnten weder durch präparative Gaschromatographie noch durch präparative Schichtchromatographie aufgetrennt werden. Ihre Strukturzuordnung gründet sich neben der Elementaranalyse auf das NMR-Spektrum des Isomerengemisches.

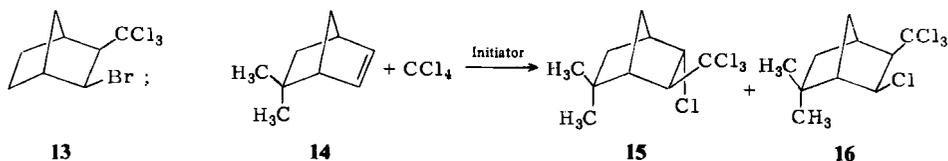
¹⁴⁾ M. *Bodenstein*, Z. Phys. Chem. **85**, 329 (1913); siehe auch: H. *Mausser*, Formale Kinetik, 1. Aufl., Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974.

¹⁵⁾ Kontrollexperimente zeigten, daß unter diesen Bedingungen die Produkte **9a + 10a** sowie analog dazu **9b + 10b** stabil sind und daß keine Norbornadien-Quadricyclan-Umlagerung¹⁶⁾ auftritt.

¹⁶⁾ G. S. *Hammond*, N. J. *Turro* und A. *Fischer*, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4674 (1961).



So erscheint im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das 2-H_{exo} und 5-H_{exo} von **11** als Multipllett bei $\delta = 4.54$ ppm. Im Vergleich hierzu liegt das 2-H_{exo} von **7a** bei $\delta = 4.32$ (dd). Auch stimmt das Aufspaltungsmuster des 6-H_{endo} von **12** ($J_{5\text{-endo},6\text{-endo}} = 7.8$ Hz und $J_{6\text{-endo},7\text{-anti}} = 2.0$ Hz) mit den entsprechenden Kopplungskonstanten von **13** überein¹⁷⁾. Dabei ist das 6-H_{endo} von **12** durch das *endo*-Brom am Kohlenstoffatom 2 im Vergleich zu **13** um 0.78 ppm nach tieferem Feld verschoben¹⁷⁾. Gestützt wird diese Zuordnung außerdem durch die ausschließliche Bildung der Produkte **15** und **16** bei der radikalischen Addition von CCl_4 an das zu **7a** sterisch ähnliche Norbornen **14**¹⁸⁾.



In Abb. 1 sind die Produktverhältnisse $7\text{a} : 9\text{a} + 10\text{a}$ gegen die BrCCl_3 -Konzentrationen aufgetragen.

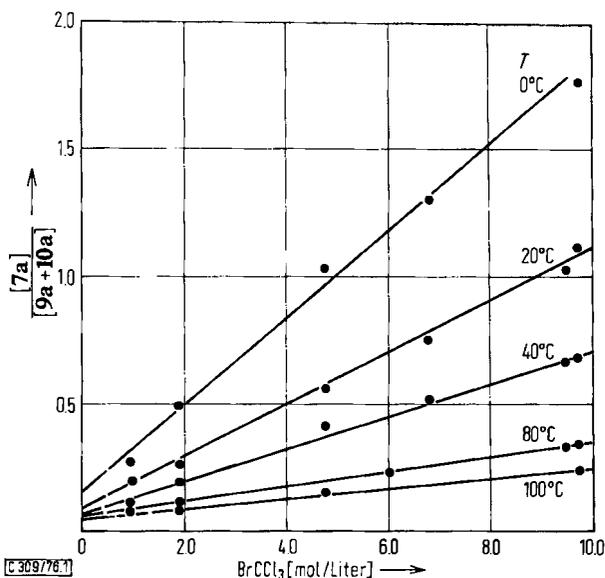


Abb. 1. Diagramm der Produktkonzentration $7\text{a} : 9\text{a} + 10\text{a}$, aufgetragen gegen die BrCCl_3 -Konzentration, zwischen 0 und 100°C

¹⁷⁾ Veröffentlichung in den Chem. Ber. in Vorbereitung; siehe auch Lit.¹⁸⁾.

¹⁸⁾ C. L. Osborn, T. V. Van Auken und D. J. Trecker, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5806 (1968).

Mit Korrelationskoeffizienten zwischen 0.9954 und 0.9997 (s. Tab. 3) liegen die Meßwerte bei jeder Temperatur in Abb. 1 auf einer Geraden. Dies zeigt, daß Gl. (f) ein geeigneter Geschwindigkeitsausdruck für das Reaktionsschema 1 ist. Aus den Steigungen und den Achsenabschnitten der Geraden in Abb. 1 können damit die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten k_2/k_1 und k_3/k_{-1} bestimmt werden (s. Tab. 3). Aus ihren Temperaturabhängigkeiten lassen sich gemäß der Eyring-Beziehungen (g) und (h) die Unterschiede der Aktivierungsparameter berechnen (s. Tab. 1).

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H_1^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger}{2.303 \cdot R \cdot T} - \frac{\Delta S_1^\ddagger - \Delta S_2^\ddagger}{2.303 \cdot R} \quad (g)$$

$$\lg \frac{k_3}{k_{-1}} = \frac{\Delta H_{-1}^\ddagger - \Delta H_3^\ddagger}{2.303 \cdot R \cdot T} - \frac{\Delta S_{-1}^\ddagger - \Delta S_3^\ddagger}{2.303 \cdot R} \quad (h)$$

Tab. 1. Differenz der Aktivierungsparameter zwischen den intermolekularen Bromübertragungen $6 \rightarrow 7a$ bzw. $8 \rightarrow 9a + 10a$ und der Norbornenyl-Nortricyclyl-Umlagerung ($6 \rightleftharpoons 8$)

| $\Delta H_1^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger$ [kcal/mol] | $\Delta S_1^\ddagger - \Delta S_2^\ddagger$ [Clausius] | $\Delta H_{-1}^\ddagger - \Delta H_3^\ddagger$ [kcal/mol] | $\Delta S_{-1}^\ddagger - \Delta S_3^\ddagger$ ^{a)} [Clausius] |
|---|---|--|--|
| 4.4 ± 0.1 | 19.8 ± 0.3 | 2.1 ± 0.6 | 7.3 ± 2.0 |
| $r = 0.9992$ ^{b)} | | $r = 0.8922$ | |

^{a)} Die Indices entsprechen denen im Reaktionsschema 1.

^{b)} r ist der Korrelationskoeffizient der Geradengleichungen (g) und (h).

Die Aktivierungsparameter in Tab. 1 lehren, daß die intermolekulare Abfangreaktion der Radikale **6** bzw. **8** durch BrCCl_3 in den Aktivierungsenthalpien um 4.4 ± 0.1 kcal/mol bzw. 2.1 ± 0.6 [kcal/mol] günstiger sind als die Cyclisierung $6 \rightarrow 8$ bzw. die Ringöffnung $8 \rightarrow 6$. Im Gegensatz hierzu sind die Aktivierungsentropien der intermolekularen Bromabstraktionen um 19.8 ± 0.3 bzw. 7.3 ± 2.0 [Clausius] ungünstiger als die der Norbornenyl-Nortricyclyl-Umlagerung. Nur unter Berücksichtigung dieser großen Unterschiede in den Aktivierungsentropien kann die mit 81% bevorzugte Bildung der Nortricyclylbromide **9a** + **10a** in der BrCCl_3 -Anlagerung an Norbornadien bei 100°C erklärt werden, obwohl die Cyclisierung $6 \rightarrow 8$ eine um 4.4 ± 0.1 [kcal/mol] höhere Aktivierungsenthalpie benötigt als die Bromabstraktion $6 \rightarrow 7a$. Auch läßt sich der dramatische Temperatureinfluß auf die Produktzusammensetzung nur aus den großen Unterschieden der Aktivierungsentropien verstehen¹⁹⁾. So zeigen die Werte in Tab. 3, daß bei 0°C in BrCCl_3 nicht mehr die Produkte **9a** + **10a**, sondern das Norbornenylbromid **7a** mit 64% überwiegt.

¹⁹⁾ Dies scheint auf den ersten Blick zu überraschen, weil in den Eyring-Gleichungen (g) und (h) die Temperaturabhängigkeit der Produktausbeuten durch die Steigungen der Geraden im $\lg k_2/k_1$ - gegen $1/T$ -Diagramm und damit durch die Unterschiede der ΔH^\ddagger -Werte wiedergegeben werden. Bei großen Differenzen in den Aktivierungsenthalpien kann man den Einfluß der Temperaturvariation auf die Produktzusammensetzung jedoch nur dann feststellen, wenn die Unterschiede in den Aktivierungsentropien die praktisch ausschließliche Bildung nur eines Reaktionsproduktes verhindern.

C. Reaktion von CCl_4 mit Norbornadien

Zur Bestimmung der Unterschiede der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter wurden 400 mg (4.3 mmol) Norbornadien mit 16.0 g (104 mmol) CCl_4 , dessen Konzentration durch Verdünnen mit Methylchlorid oder Chlorbenzol zwischen 9.92 und 1.72 mol/Liter variiert wurde, im Temperaturbereich von 20 bis 95°C umgesetzt. Wie bei den Reaktionen mit BrCCl_3 wurden die Ansätze bis 40°C photochemisch und ab 80°C mit AIBN thermisch initiiert¹⁵⁾. Die gaschromatographisch bestimmten Meßwerte sind in Abb. 2 zusammengestellt.

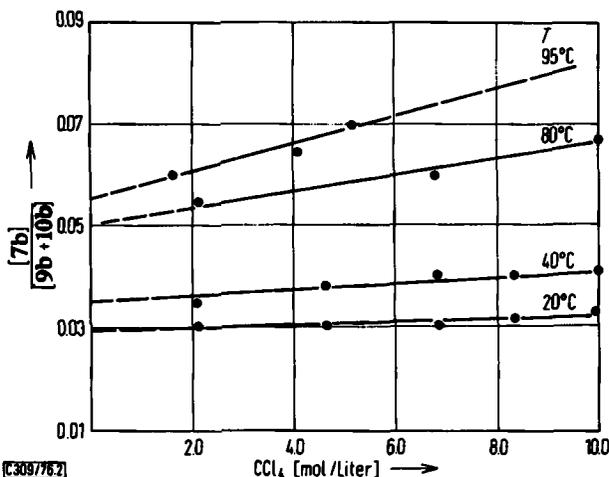


Abb. 2. Diagramm der Produktkonzentration $7b: 9b + 10b$, aufgetragen gegen die CCl_4 -Konzentration, zwischen 20 und 95°C

Gemäß den Gl. (f), (g) und (h) können aus den Achsenabschnitten und Steigungen der Geraden von Abb. 2 die Unterschiede der Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 4) und Aktivierungsparameter berechnet werden (s. Tab. 2).

Tab. 2. Differenz der Aktivierungsparameter zwischen den intermolekularen Chlorübertragungen $6 \rightarrow 7b$ bzw. $8 \rightarrow 9b + 10b$ und der Norbornenyl-Nortricyclyl-Umlagerung ($6 \rightleftharpoons 8$)

| $\Delta H_1^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger$ [kcal/mol] | $\Delta S_1^\ddagger - \Delta S_2^\ddagger$ [Clausius] | $\Delta H_{-1}^\ddagger - \Delta H_3^\ddagger$ [kcal/mol] | $\Delta S_{-1}^\ddagger - \Delta S_3^\ddagger$ ^{a)} [Clausius] |
|---|---|--|--|
| -5.6 ± 0.3 | -3.4 ± 0.9 | -3.8 ± 0.3 | -4.3 ± 0.9 |
| $r = 0.9974^{b)}$ | | $r = 0.9929$ | |

^{a)} Die Indices entsprechen denen im Reaktionsschema 1.

^{b)} r ist der Korrelationskoeffizient der Geradengleichungen (g) und (h).

Die Aktivierungsparameter der Tab. 2 zeigen, daß im Gegensatz zu den BrCCl_3 -Reaktionen, die Chlorübertragung aus CCl_4 auf **6** bzw. **8** 5.6 ± 0.3 [kcal/mol] bzw. 3.8 ± 0.3 [kcal/mol] höhere Aktivierungsenthalpien erfordert als die Norbornenyl-

Nortricyclyl-Umlagerung. Dabei reagieren **6** bzw. **8** im Vergleich zu ihrer Umlagerung ($6 \rightleftharpoons 8$) mit 3–4 [Clausius] günstigeren Aktivierungsentropien zu den Halogeneinfangprodukten **7b** bzw. **9b** + **10b** ab. Weil im Unterschied zur BrCCl_3 -Reaktion die Chlorübertragung aus CCl_4 auf **6** eine um 1.8 [kcal/mol] höhere Aktivierungsenthalpie besitzt als die Chlorübertragung auf **8**, nimmt mit steigender Temperatur hier das Verhältnis **7b**:**9b** + **10b** zu, während in BrCCl_3 das Verhältnis **7a**:**9a** + **10a** mit steigender Temperatur abnimmt (s. Tab. 3 und 4).

Tab. 3. Abhängigkeit der Produktzusammensetzung **7a**:**9a** + **10a** von der BrCCl_3 -Konzentration und der Reaktionstemperatur. Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten wurden gemäß Gl. (f) berechnet

| T °C | BrCCl_3 mol/Liter | $\frac{7a^{c)}$ 9a + 10a | $10^2 \cdot \frac{k_2}{k_1}$ | $10^2 \cdot \frac{k_2 \cdot k_{-1}}{k_1 \cdot k_3}$ | $r^{a)}$ |
|--------|-------------------------------|---|------------------------------|---|----------|
| 0 | 9.69 ^{b)} | 1.75 | 16.9 ± 0.9 | 15.1 ± 5.0 | 0.9960 |
| | 6.79 | 1.29 | | | |
| | 4.74 | 1.03 | | | |
| | 1.90 | 0.49 | | | |
| | 0.95 | 0.27 | | | |
| 20 | 9.69 ^{b)} | 1.11 | 9.8 ± 0.2 | 8.9 ± 0.9 | 0.9996 |
| | 9.48 | 1.02 | | | |
| | 6.79 | 0.75 | | | |
| | 4.74 | 0.56 | | | |
| | 1.90 | 0.26 | | | |
| 40 | 9.69 ^{b)} | 0.67 | 6.3 ± 0.3 | 6.8 ± 1.7 | 0.9964 |
| | 9.48 | 0.66 | | | |
| | 6.79 | 0.51 | | | |
| | 4.74 | 0.40 | | | |
| | 1.90 | 0.19 | | | |
| 80 | 9.69 ^{b)} | 0.33 | 2.79 ± 0.04 | 5.7 ± 0.3 | 0.9997 |
| | 9.48 | 0.32 | | | |
| | 6.00 | 0.22 | | | |
| | 1.90 | 0.11 | | | |
| | 0.95 | 0.085 | | | |
| 100 | 9.69 ^{b)} | 0.23 | 1.8 ± 0.1 | 5.5 ± 0.6 | 0.9954 |
| | 4.74 | 0.15 | | | |
| | 1.90 | 0.085 | | | |

^{a)} r ist der Korrelationskoeffizient der Geradengleichung (f).

^{b)} Unverdünnt.

^{c)} Die angegebenen Produktverhältnisse sind die Mittelwerte von jeweils 3 Messungen (mittlerer Fehler $\pm 5\%$). Bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurden alle Einzelmessungen in Gl. (f) eingesetzt.

D. Diskussion

Die Untersuchungen der radikalischen Additionen von BrCCl_3 und CCl_4 an Norbornadien bei unterschiedlichen Temperaturen zeigen, daß die Aktivierungsenthalpien der Norbornenyl-Nortricyclyl-Radikalumlagerung ($6 \rightleftharpoons 8$) zwischen den Aktivierungsenthalpien der Chlorabstraktion aus CCl_4 und der Bromabstraktion aus BrCCl_3 liegen

Tab. 4. Abhängigkeit der Produktzusammensetzung **7b**: **9b** + **10b** von der CCl_4 -Konzentration und der Reaktionstemperatur. Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten wurden gemäß Gl. (f) berechnet

| T °C | CCl_4 mol/Liter | $10^2 \cdot \frac{7b^{c1}}{9b + 10b}$ | $10^4 \cdot \frac{k_2}{k_1}$ | $10^2 \cdot \frac{k_2 \cdot k_{-1}}{k_1 \cdot k_3}$ | r^{a1} |
|--------|-----------------------------|---------------------------------------|------------------------------|---|----------|
| 20 | 9.92 ^{b1} | 3.3 | 3.7 ± 1.8 | 2.9 ± 0.1 | 0.6646 |
| | 8.33 | 3.2 | | | |
| | 6.72 | 3.0 | | | |
| | 4.16 | 3.0 | | | |
| | 2.08 | 3.1 | | | |
| 40 | 9.92 ^{b1} | 4.3 | 6.4 ± 2.2 | 3.6 ± 0.1 | 0.8590 |
| | 8.33 | 4.1 | | | |
| | 6.72 | 4.1 | | | |
| | 4.16 | 3.8 | | | |
| | 2.08 | 3.5 | | | |
| 80 | 9.92 ^{b1} | 6.7 | 17 ± 2.3 | 5.0 ± 0.1 | 0.9823 |
| | 6.72 | 6.1 | | | |
| | 2.08 | 5.3 | | | |
| 95 | 5.08 | 6.9 | 27 ± 3.8 | 5.5 ± 0.1 | 0.9904 |
| | 4.08 | 6.5 | | | |
| | 1.72 | 6.0 | | | |

^{a1}) Korrelationskoeffizient der Geradengleichung (f).

^{b1}) Unverdünnt.

^{c1}) Die angegebenen Produktverhältnisse sind die Mittelwerte von jeweils 3 Messungen (mittlerer Fehler $\pm 5\%$). Bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurden alle Einzelmessungen in Gl. (f) eingesetzt.

(s. Tab. 1 und 2). Für die Cyclohexylradikale haben *Tedder* und Mitarbeiter²⁰⁾ die Aktivierungsenthalpie der Chlorabstraktion aus CCl_4 zu ungefähr 11.5 [kcal/mol] bestimmt. Zusammen mit unseren konkurrenzkinetischen Untersuchungen im $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -System²¹⁾ ergibt sich die Aktivierungsenthalpie der Bromübertragung von BrCCl_3 auf Cyclohexylradikale damit zu etwa 7 [kcal/mol]. Dabei stellt man beim Vergleich der Methyl- und der Cyclohexylradikale fest, daß die Aktivierungsenthalpien der BrCCl_3 -Reaktionen nur sehr wenig von der Struktur des Alkylradikals abhängen²²⁾: das Methylradikal reagiert mit $\Delta H^\ddagger = 6.4$ [kcal/mol] und das Cyclohexylradikal mit $\Delta H^\ddagger = 6.9$ [kcal/mol] ab. Diese geringe Änderung der Aktivierungsenthalpie bei struktureller Variation der Radikale legt die Vermutung nahe, daß auch die Aktivierungsenthalpien der Bromabstraktion aus BrCCl_3 für die Radikale **6** und **8** etwa gleich 7 kcal/mol betragen. Mit dieser Annahme und den Meßdaten aus den Tabellen 1 und 2 erhält man das Energieprofil der Abb. 3.

Aus Abb. 3 ist zu entnehmen, daß das Nortricyclylradikal **8** im $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -System mit Unterschieden in den Aktivierungsenthalpien von 5.9 ± 0.9 [kcal/mol] reagiert.

²⁰⁾ J. Currie, H. Sidebottom und J. Tedder, Int. J. Chem. Kin. **6**, 481 (1974).

²¹⁾ B. Giese, Angew. Chem. **88**, 159 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 173 (1976).

²²⁾ Diese geringe Änderung in den Aktivierungsenthalpien bei gleichzeitig großer Änderung in den Aktivierungsentropien für die BrCCl_3 -Reaktionen ist zusammen mit der relativ großen Variation der Aktivierungsenthalpien bei kleinen Variationen in den Aktivierungsentropien bei den CCl_4 -Reaktionen ausschlaggebend für die niedrige isoselektive Temperatur der Alkylradikale im $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -System²³⁾.

²³⁾ B. Giese, Angew. Chem. **88**, 161 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 174 (1976).

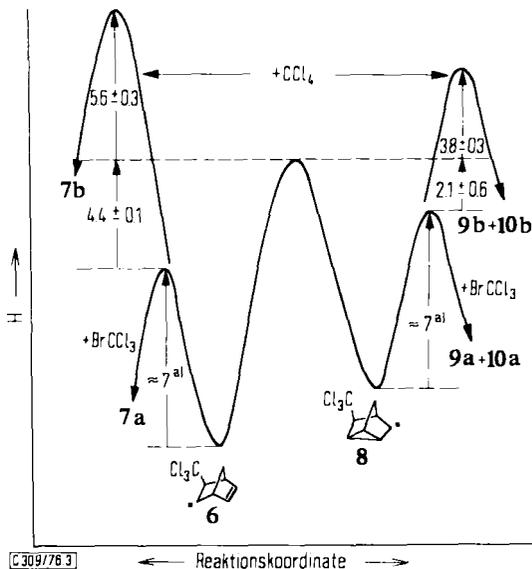


Abb. 3. Energieprofil für die Halogenabstraktion und Umlagerung der Radikale 6 und 8.
^{a)} Aus der Lit. ²⁰⁾ und ²¹⁾ abgeschätzt

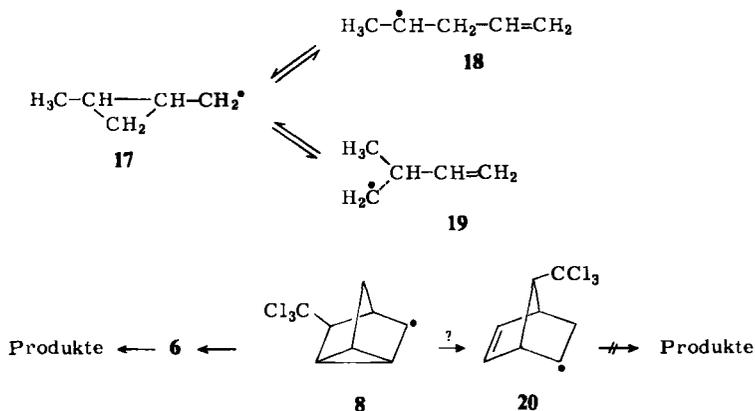
Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen fast mit den 4.7 ± 0.2 [kcal/mol] für das 2-Norbornylradikal überein ²¹⁾. Der *endo*-Angriff auf das Norbornenylradikal 6 zeigt dagegen mit 10.0 ± 0.4 [kcal/mol] erheblich größere Unterschiede in den Aktivierungsenthalpien. Weil im $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -System steigende Aktivierungsenthalpiedifferenzen die zunehmende sterische Abschirmung der radikalischen Kohlenstoffatome widerspiegeln ²¹⁾, ist die *endo*-Seite des Norbornenylradikals 6 noch sperriger als das 3-Methyl-3-pentylradikal ($\Delta\Delta H^\ddagger = 8.8 \pm 0.4$ [kcal/mol]) ²¹⁾. Diese beträchtliche sterische Hinderung des *endo*-Angriffs von 6 steht in Übereinstimmung mit Solvolyseexperimenten. So hat Brown ²⁴⁾ den rascheren Austritt des *exo-p*-Nitrobenzoat-Anions in entsprechend substituierten Norbornenylderivaten als Folge der sterischen Wechselwirkung der olefinischen Elektronen mit den *endo*-Substituenten gedeutet.

Außerdem können aus Abb. 3 die Aktivierungsparameter für die Norbornenyl-Nortricyclyl-Umlagerung zu etwa 11.4 [kcal/mol] ($6 \rightarrow 8$) bzw. 9.1 [kcal/mol] ($8 \rightarrow 6$) abgeschätzt werden. Das Nortricyclylradikal 8 besitzt damit einen um etwa 2.3 [kcal/mol] höheren Enthalpiegehalt als das Norbornenylradikal 6. Diese Werte liegen etwas tiefer als die Abschätzungen und Berechnungen für einfachere Homoallyl-Cyclopropyl-Radikale.

So ist die Aktivierungsenthalpie der über das Cyclopropylcarbinylradikal 17 ablaufenden Isomerisierung des 1-Penten-4-yl-Radikals 18 und 3-Methyl-1-buten-4-yl-Radikals 19 zu 15 kcal/mol abgeschätzt worden ²⁵⁾.

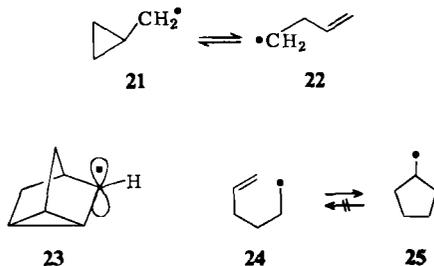
²⁴⁾ H. C. Brown, S. Ikegami, K. T. Liu und G. L. Tritle, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2531 (1976).

²⁵⁾ W. P. L. Carter und D. C. Tardy, J. Phys. Chem. **78**, 1245 (1974).



Interessanterweise wurden die Produkte des Radikals **20** von uns nicht beobachtet. Kalottenmodelle zeigen eine erhöhte sterische Wechselwirkung in **20** im Vergleich zu **6** an. Bei Norbornensystemen mit kleineren Substituenten konnte das Auftreten der zu **20** analogen Radikale im Zuge der Umlagerung nachgewiesen werden²⁶⁾.

Für das unsubstituierte Homoallylsystem sind aus den Bildungsenergien die Enthalpieunterschiede von **21** und **22** zu 5.1 [kcal/mol] berechnet worden²⁷⁾, während ab initio-Rechnungen die Aktivierungsenergie ihrer Umlagerung zu 17 kcal/mol erwarten lassen²⁸⁾. Im Vergleich zu diesen hohen Enthalpieunterschieden zeigen unsere Abschätzungen und Messungen, daß sowohl die Aktivierungsenthalpien der Norbornenyl-Nortricyclyl-Radikalumlagerung ($6 \rightleftharpoons 8$) mit ≈ 11.4 [kcal/mol] bzw. ≈ 9.1 [kcal/mol] als auch die Unterschiede der Grundzustandenthalpien von **6** und **8** mit ≈ 2.3 [kcal/mol] kleiner sind als die einfacher Homoallyl- und Cyclopropylcarbinylradikale (z. B. **22** und **21**). Dies könnte Ausdruck der für die Cyclisierung günstigen Anordnung im Norbornenylradikal **6** sowie der im Nortricyclylradikal **8** erzwungenen energiearmen „bisected“-Konformation **23**²⁹⁾ des Cyclopropylcarbinylradikals sein.



²⁶⁾ V. M. A. Chambers, W. R. Jackson und G. W. Young, J. Chem. Soc. C **1971**, 2075.

²⁷⁾ D. F. McMillen, D. M. Golden und S. W. Benson, Int. J. Chem. Kin. **3**, 359 (1971); A. S. Gordon, S. R. Smith und S. M. Drew, J. Chem. Phys. **36**, 824 (1962).

²⁸⁾ W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2643 (1973).

²⁹⁾ ^{29a)} J. K. Kochi, P. J. Krusic und P. R. Eaton, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1877 (1969). — ^{29b)} M. P. Doyle, P. W. Reynolds, R. A. Barents, T. R. Bade, W. C. Danen und C. T. West, ebenda **95**, 5988 (1973); siehe aber: ^{29c)} M. Susuki, S. J. Murahashi, A. Sonoda und J. Moritani, Chem. Lett. **1974**, 267.

Die Aktivierungsenthalpie der Norbornenyl-Nortricyclyl-Radikalumlagerung (≈ 11.4 [kcal/mol]) liegt damit zwischen dem Wert der Dreiringbildung ($22 \rightleftharpoons 21$) im unsubstituierten Homoallylradikal **22** ($15-17$ [kcal/mol]) und dem der Fünfringbildung ($24 \rightarrow 25$) aus dem 5-Hexenylradikal³⁰⁾ (7.4 ± 1.0 [kcal/mol]).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: CDCl₃-Lösung, Varian A-60, Tetramethylsilan als innerer Standard ($\delta_{\text{TMS}} = 0.00$ ppm); IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektralphotometer 457; gaschromatographische Untersuchungen: Perkin-Elmer Gaschromatograph F 20 mit der Säule SE-30, 15%, 2 m Länge.

1. *Darstellung von 2-endo-Brom-3-exo-trichlormethyl-5-norbornen (7a)*: 16.6 g (180 mmol) Norbornadien und 74.5 g (375 mmol) Bromtrichlormethan wurden bei -5 bis $+5^\circ\text{C}$ mit einem 125-Watt-Quecksilberhochdruckbrenner und einem Filter aus Jenaer Geräteglas G-20 30 min bestrahlt und anschließend an einer 60-cm-Drehbandkolonne fraktionierend destilliert. Bei 60 bis $61^\circ\text{C}/0.05$ Torr gingen 1.9 g (3.7%) **7a** in 95proz. Reinheit über.

IR (fl.): C-H 3060, 2985, 2955, 2880 cm^{-1} . - ¹H-NMR: 2-H_{exo} dd $\delta = 4.32$; 3-H_{endo} dd 2.86; 5-H und 6-H dd 6.34 und 6.63 ppm; $J_{1,2\text{-exo}} = 3.5$, $J_{2\text{-exo},3\text{-endo}} = 5.0$, $J_{3\text{-endo},7\text{-anti}} = 2.0$, $J_{4,5} = J_{1,6} = 3.0$, $J_{5,6} = 5.5$ Hz.

C₈H₈BrCl₃ (290.4) Ber. C 33.09 H 2.78 Gef. C 32.95 H 2.95

2. *Darstellung von 2-endo,5-endo-Dibrom-3-exo,6-exo-bis(trichlormethyl)norbornan (11) und 2-endo,6-exo-Dibrom-3-exo,5-exo-bis(trichlormethyl)norbornan (12) im Gemisch*: 1.1 g (3.8 mmol) **7a** wurden mit 5.0 g (25 mmol) Bromtrichlormethan und 50 mg Azoisobutyronitril 30 min unter Rückfluß erhitzt. Aus 1.7 g Rückstand kristallisierten 1.3 g (70%) eines 1.2:1.0-Gemischs **11:12** aus, das einen erstaunlich scharfen Schmp. von $115-116^\circ\text{C}$ besaß. Strukturzuordnung s. Abschnitt B.

C₉H₈Br₂Cl₆ (488.7) Ber. C 22.12 H 1.65 Gef. C 22.40 H 1.83

3. *Darstellung von 2-endo-Chlor-3-exo-trichlormethyl-5-norbornen (7b)*: 52.9 g (0.56 mol) Norbornadien und 154 g (1.0 mol) Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 400 mg Azoisobutyronitril 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen der Lösung wurden 57 g (41%) eines Produktgemisches bei $50-70^\circ\text{C}/0.1$ Torr destilliert, aus dem an einer 60-cm-Drehbandkolonne 650 mg (0.48%) des zu 87% einheitlichen Addukts **7b** übergingen.

IR (fl.): C-H 3065, 2990, 2959, 2885 cm^{-1} . - ¹H-NMR: 2-H_{exo} dd $\delta = 4.32$; 3-H_{endo} dd 2.73; 5-H und 6-H dd 6.27 und 6.55 ppm; $J_{1,2\text{-exo}} = 3.8$, $J_{2\text{-exo},3\text{-endo}} = 4.7$, $J_{3\text{-endo},7\text{-anti}} = 2.0$, $J_{4,5} = J_{1,6} = 3.0$, $J_{5,6} = 5.8$ Hz.

C₈H₈Cl₄ (246.0) Ber. C 39.07 H 3.28 Cl 57.66 Gef. C 38.92 H 3.30 Cl 57.82

4. Ausführung der kinetischen Experimente

a) *Umsetzung mit BrCCl₃*: 200 mg (2.2 mmol) Norbornadien wurden in 9.40 g (47.4 mmol) Bromtrichlormethan gelöst und gegebenenfalls mit Methylenchlorid (Meßtemperaturen $0-40^\circ\text{C}$) oder Chlorbenzol (Meßtemperaturen $80-100^\circ\text{C}$) auf definierte Volumina verdünnt. Zwischen 0 und 40°C (Temperaturkonstanz $\pm 1.0^\circ\text{C}$) wurden die Lösungen mit einem 125-Watt-Quecksilberhochdruckbrenner und einem Filter aus Jenaer Geräteglas G-20 1-15 min bestrahlt. Im Temperaturbereich zwischen 80 und 100°C (Temperaturkonstanz $\pm 0.5^\circ\text{C}$) konnten die Radikalkettenreaktionen durch Zugabe von 20 mg Azoisobutyronitril gestartet werden. Die quantitative Pro-

³⁰⁾ D. Lal, D. Griller, S. Husband und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6355 (1974).

duktanalyse erfolgte gaschromatographisch an einer 15proz. SE-30-Säule von 2 m Länge. Bei 160°C betragen die Retentionszeiten für **7a** 16.1 min, **9a** 22.0 min und **10a** 20.0 min. Meßwerte s. Tab. 3.

b) *Umsetzung mit CCl₄*: 400 mg (4.3 mmol) Norbornadien wurden in 16.0 g (104 mmol) Tetrachlorkohlenstoff gelöst und gegebenenfalls mit Methylchlorid (Meßtemperatur 20–40°C) oder Chlorbenzol (Meßtemperatur 80–95°C) auf definierte Volumina verdünnt. Zwischen 20 und 40°C (Temperaturkonstanz ±1.0°C) wurden die Lösungen mit einem 50-Watt-Quecksilberhochdruckbrenner in einem Quarzgefäß 5–20 min bestrahlt. Im Temperaturbereich zwischen 80 und 95°C (Temperaturkonstanz ±0.5°C) konnten die Radikalkettenreaktionen durch Zugabe von 20 mg Azoisobutyronitril gestartet werden. Die quantitative Produktanalyse erfolgte gaschromatographisch an einer 15proz. SE-30-Säule von 2 m Länge. Bei 160°C betragen die Retentionszeiten für **7b** 9.2 min, **9b** 12.5 min und **10b** 12.0 min. Meßwerte s. Tab. 4.

[309/76]