

Photochemisch ausgelöste Additionen organischer Disulfide an die Zentralbindung eines Bicyclo[1.1.0]butans

Peter Dietz¹⁾ und Günter Szeimies*

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2

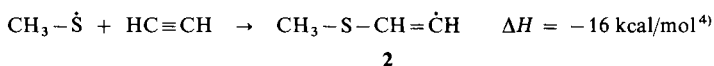
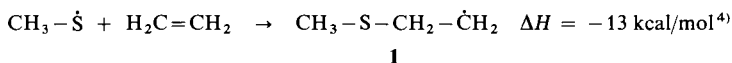
Eingegangen am 12. September 1977

Die Bestrahlung einer äquimolaren Lösung eines organischen Disulfids (**5a–d**) und von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**4**) lieferte als Hauptprodukt ein Stereoisomerengemisch der Bis-thioether **7** und **8**, daneben in geringerer Ausbeute das Sulfid **6**. Letzteres entstand nahezu ausschließlich, wenn am Disulfid sperrige Reste hafteten (**5e, f**).

Photochemically Induced Additions of Organic Disulfides to the Central Bond of a Bicyclo[1.1.0]butane

The irradiation of an equimolar solution of an organic disulfide (**5a–d**) and of tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane (**4**) yielded as the main product a stereoisomeric mixture of the bis-thioethers **7** and **8**, accompanied by some sulfide **6**. The latter compound was formed nearly exclusively if bulky substituents were fixed to the disulfide (**5e, f**).

Die Radikalkettenaddition von Thiolen an Olefine und Acetylene ist intensiv bearbeitet worden^{2,3)}. Obwohl die Primärprodukte der Thylradikalanlagerung an Alkene, β -(Alkylthio)- oder β -(Arylthio)alkyl-Radikale, wieder in die Ausgangskomponenten zurückspalten^{2,3)}, gelingt die Thiolanlagerung im allgemeinen ohne Schwierigkeiten, weil die Wasserstoffabstraktion aus dem Thiol durch das intermediäre Kohlenstoffradikal rasch und exotherm abläuft. Die um ca. 3 kcal/mol stärker exergonisch erfolgende Addition von Thylradikalen an Acetylene macht die Rückspaltung von **2** weniger bedeutend.



Die unterschiedliche Geschwindigkeit für die Rückreaktion von **1** und **2** kann für den Ausgang eines Prozesses entscheidend werden, bei dem der zweite Schritt der Radikalkette, der das Radikalzentrum in **1** bzw. **2** absättigt, eine höhere Aktivierungsenergie benötigt als die der Wasserstoffabstraktion aus einem Thiol. So ist offenbar die mittlere Lebensdauer von **2** ausreichend, um aus einem organischen Disulfid einen Thylrest abzuspalten, nicht aber die von **1**. Die photochemisch

¹⁾ Aus der Diplomarbeit P. Dietz, Univ. München 1977.

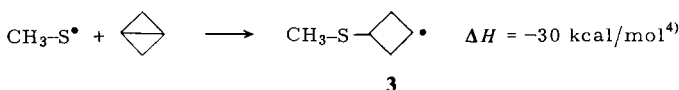
²⁾ P. L. Abell, in *Free Radicals (J. K. Kochi)*, Bd. II, S. 80ff., Wiley, New York, London, Sydney, Toronto 1973, und dort zitierte Lit.

³⁾ J. L. Kice, in *Free Radicals (J. K. Kochi)*, Bd. II, S. 711ff., und dort zitierte Lit.

⁴⁾ S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York, London, Sydney 1968.

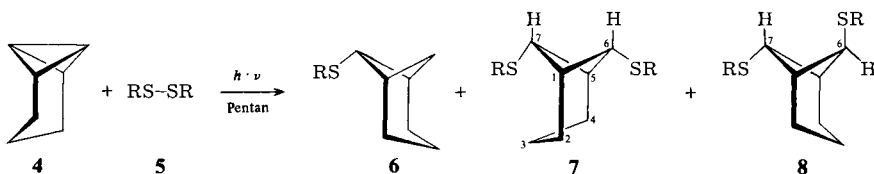
ausgelöste Disulfidaddition an Acetylene läßt sich daher erfolgreich durchführen, die an Alkene nur sehr unvollkommen⁵⁾. Dieses Phänomen mag zusätzlich darauf beruhen, daß **2** als Vinylradikal die Schwefel-Schwefel-Bindung im Disulfid schneller aufbricht als **1**.

Wir haben kürzlich über die spontan ablaufende Radikalkettenaddition von Thiolen an Bicyclo[1.1.0]butane berichtet⁶⁾. Eine Abschätzung der Reaktionsenthalpie für den ersten Schritt der Radikalkette zeigt, daß bei der Bildung von **3** 14 kcal/mol mehr an Energie freigesetzt werden als bei der von **2**. Dieses Ergebnis läßt erwarten, daß auch Bicyclo[1.1.0]butane geeignete Reaktionspartner für eine Disulfidaddition abgeben könnten, zumal die Rückspaltung von **3** praktisch ausgeschlossen ist.



Ergebnisse

Mit dem leicht zugänglichen Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**4**)^{7a, b)} als Modellverbindung wurden in Pentan als Lösungsmittel eine Reihe organischer Disulfide **5** mit dem Licht einer 150-Watt-Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt. Das Ergebnis dieser Reaktionen hing stark von der Konstitution des eingesetzten Disulfids **5** ab, wie man der Tabelle entnehmen kann.



	R	R
a	Ph	d Bu
b	Me	e iPr
c	Et	f tBu

Tab.: Produkte und Produktausbeuten bei der photochemisch ausgelösten Addition der Disulfide **5** an **4** (jeweils 0.21 M Lösungen in Pentan)

R	% Ausb. 6	% Ausb. 7 + 8	7:8
a Ph	10	55	38:62
b Me	17	59	37:63
c Et	10	62	41:59
d Bu	20	66	31:69
e iPr	41	<1	— —
f tBu	49	0	— —

⁵⁾ E. I. Heiba und R. M. Dessau, J. Org. Chem. **32**, 3837 (1967).

⁶⁾ G. Szeimies, A. Schloßer, F. Philipp, P. Dietz und W. Mickler, Chem. Ber. **111**, 1922 (1978), vorstehend.

⁷⁾ ^{7a)} W. R. Moore, H. R. Ward und R. F. Merritt, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2019 (1961). — ^{7b)} P. G. Gassman und G. D. Richmond, ebenda **92**, 2090 (1970).

Diisopropyldisulfid (**5e**) und Di-*tert*-butyldisulfid (**5f**) lieferten nahezu ausschließlich die 6-*endo*-(Alkylthio)norpinane **6e** und **6f**, die wir bereits früher aus der Umsetzung von **4** mit den entsprechenden Thiolen erhalten hatten⁶⁾. Letzteres traf auch für **6a–d** zu, die bei der destillativen Aufarbeitung der photochemischen Reaktionsansätze jeweils als Vorlauf isoliert wurden. Als Hauptprodukt waren hier Gemische der beiden stereoisomeren Norpinane **7** und **8** entstanden. Die Konstitutions- und Konfigurationszuordnungen gründeten sich neben den analytischen Daten vorwiegend auf die ¹H-NMR-Spektroskopie. Wir stützten uns dabei auf Untersuchungen von *Wiberg* und *Hess*⁸⁾, die das Kopplungsverhalten der Vierringprotonen in 6-substituierten Norpinan-Derivaten studiert haben, und auf eigene Erfahrungen aus den NMR-Spektren der Thiophenoladdukte an 1-substituierte Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane⁶⁾. In den ¹H-NMR-Spektren der Norpinane **7** sollten demnach 6-H und 7-H als Triplett, in denen von **8** 7-H als Triplett und 6-H als Singulett erscheinen. In der Tat zeigten die Spektren der Adduktgemische das erwartete Aufspaltungsmuster.

Am Isomerenpaar **7a** und **8a** ließ sich eine Konstitutionsverknüpfung zwischen dem Produktgemisch der photochemisch ausgelösten Diphenyldisulfid-Addition an **4** und dem der Thiophenolanlagerung an 1-(Phenylthio)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan erreichen. Im zweiten Fall waren **7a** und **8a** im 80:20-Verhältnis entstanden⁶⁾. Die ¹H-NMR-Spektren der Adduktgemische zeigten gleiche Linienpositionen für die entsprechenden Protonen. Zusätzlich ließ sich **8a** aus beiden Ansätzen in kristalliner Form mit identischen Eigenschaften isolieren.

Interessant schien uns die Frage, ob eine kurzzeitige Belichtung des Gemisches der Komponenten **4** und **5** ausreiche, um eine langgliedrige Radikalkette zu initiieren, die dann durch thermische Aktivierung fortgetragen würde, oder ob eine längere Bestrahlungsdauer mit häufiger Erzeugung der Thiylradikale vonnöten sei. Die halbquantitative Verfolgung der Reaktion zwischen **4** und **5c** ergab, daß letzteres zutraf. Die Konzentration der Endprodukte **7c** und **8c** erhöhte sich während der 17-stündigen Photolyse kontinuierlich.

Als Ursache für den Kettenabbruch kommt die zu **6** führende Wasserstoffabstraktionsreaktion in Betracht. Es war deshalb angebracht zu prüfen, ob das verwendete Lösungsmittel die Quelle für den Wasserstoff darstellte. Während Di-*tert*-butyldisulfid (**5f**) und **4** bei der Belichtung in Pentan das Norpinan **6f** in 49% Ausbeute ergaben, entstand bei der nämlichen Reaktion in Benzol als Lösungsmittel unter sonst konstanten Bedingungen **6f** zu nur 30%.

Diskussion

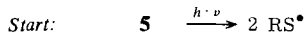
Der mechanistische Ablauf der photochemisch ausgelösten Addition organischer Disulfide an das Tricycloheptan **4** erscheint wenig problematisch und läßt sich gemäß Schema I erklären.

Die photochemische Spaltung organischer Disulfide in Thiylradikale ist lange bekannt³⁾. Die Thiylradikale attackieren die Zentralbindung des Bicyclobutans unter Ausbildung des Cyclobutylradikals **9**. Diese erste Teilreaktion entspricht dem Primärschritt der Radikalkettenaddition der Thiole an Bicyclo[1.1.0]butane. Da bei diesem Prozeß die CC-Bindung des Bicyclobutans unter Inversion – unter Rückseitenangriff des Thiyl-

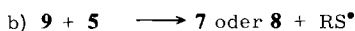
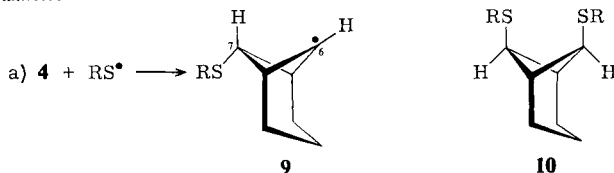
⁸⁾ K. B. *Wiberg* und B. A. *Hess jr.*, J. Org. Chem. **31**, 2250 (1966).

radikals — gespalten wird⁶⁾, nimmt der eingetretene Substituent am C-7 in **9** ausschließlich die *syn*-Position ein und nur das Radikalzentrum C-6 besitzt die Möglichkeit, sich von der Vierring(*exo*-) oder der Sechsring(*endo*-)-Seite aus zu stabilisieren. Die hohe Stereoselektivität, mit der **9** gebildet wird, hat zur Folge, daß das dritte der möglichen 6,7-disubstituierten Norpinane **10** durch die hier vorgestellte Reaktion nicht zugänglich ist. Anzeichen für dieses Isomere waren in den ¹H-NMR-Spektren der Adduktgemische nicht vorhanden.

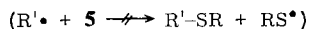
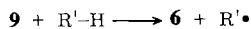
Schema I



Radikalkette:



Kettenabbruch:



Wie die rechte Spalte in der Tabelle andeutet, bevorzugt das Radikal **9** bei der Reaktion mit **5** die zu **8** führende *exo*-Route; mit Werten zwischen 1.4 (für **5c**) und 2.2 (für **5d**) für das Verhältnis des *exo/endo*-Angriffs fällt die Selektivität aber recht bescheiden aus.

Die Absättigung des Radikalzentrums in **9** durch Abstraktion eines Thylrestes aus einem organischen Disulfid kann als S_H2-Prozeß mit Schwefel als Zentralatom angesehen werden. Solche Reaktionen mit Alkyl-⁹⁾, Aryl-¹⁰⁾ und Vinyl-Kohlenstoffradikalen⁵⁾ als angreifende Teilchen sind schon früher beobachtet worden.

Wenn sperrige organische Substituenten in **5** die Annäherung des Radikalzentrums in **9** an den Disulfidschwefel behindern, wird die bei **5a–d** als Nebenreaktion ablaufende Wasserstoffabstraktion des Vierring-Radikalkohlenstoffs zur Hauptroute. Als Wasserstoffquelle kommen hierfür in untergeordnetem Maße das Lösungsmittel Pentan und (außer bei **5a**) in der Hauptsache das organische Disulfid in Betracht, wobei auch eine Beteiligung der Endprodukte **6**, **7** und **8** nicht ausgeschlossen werden kann. Sollten bei der Photolyse intermediär Thiole entstehen, dann wären diese Verbindungen vorzügliche Wasserstoffdonatoren. Es wurde allerdings berichtet, daß die Bildung von Butanthiol bei der Bestrahlung von Dibutylsulfid in Isooctan und in Cyclohexan „vernachlässigbar“ sei¹¹⁾.

Pryor und Platt haben beobachtet, daß bei der Reaktion des Phenylradikals mit Disulfiden neben den entsprechenden Phenylthioethern auch Benzol gebildet wurde¹⁰⁾. Das Ausmaß der

⁹⁾ M. Suama und Y. Tazezaki, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. **40**, 229 (1962) [Chem. Abstr. **59**, 15133 d (1963)].

¹⁰⁾ W. A. Pryor und P. K. Platt, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1496 (1963).

¹¹⁾ C. Walling, Free Radicals in Solution, S. 324, Wiley, New York 1957.

Wasserstoffabstraktion hing ebenfalls von der Sperrigkeit der Substituenten im Disulfid ab. Das Verhältnis der RG-Konstanten für die Abstraktion eines Thiylradikals bzw. eines Wasserstoffatoms durch Phenyl betrug 55 für Dimethyldisulfid und 0.95 für Di-*tert*-butyldisulfid.

Die ungewisse Herkunft des Wasserstoffs beim Entstehen von **6** verbietet es, die vergleichbaren kinetischen Parameter aus unseren Daten abzuleiten. Letztere lassen aber wohl den Schluß zu, daß dem Cyclobutylradikal **9** für das oben genannte Verhältnis der RG-Konstanten ein geringerer Betrag zukommt als dem Phenylradikal. **9** weist bezüglich der Thiyl- und der H-Abstraktion aus einem Disulfid Ähnlichkeit auf mit dem Methylradikal, für das die Konkurrenzkonstante der beiden Reaktionen mit Dimethyldisulfid zu 3.5 bestimmt wurde⁹⁾. Die Aufnahme von Wasserstoff durch die intermediären Vinylradikale war andererseits bei der photochemisch ausgelösten Disulfidaddition an Acetylene ein ganz untergeordneter Prozeß⁵⁾. Die Summe dieser Resultate gibt Anlaß zu der Vermutung, daß sich Kohlenstoff- σ - und - π -Radikale in der Konkurrenzkonstanten der Thiyl- und Wasserstoffabspaltung aus Disulfiden klar unterscheiden, doch bedarf die Widerlegung oder Erhärtung dieser Spekulation weiterer Untersuchungen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die verwendeten organischen Disulfide **5** wurden käuflich erworben und durch Kristallisation (**5a**) oder fraktionierte Destillation gereinigt.

1. Photochemische Addition der Disulfide **5** an Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**4**)

Allgemeine Vorschrift: 4.00 g (42.5 mmol) **4**⁷⁾ und 42.5 mmol Disulfid **5** in 200 ml Pentan (95% n-Pentan) wurden in einer „Falling-Film“-Photolyseapparatur aus Quarz mit einem 150-Watt-Quecksilberhochdruckbrenner (TQ 150 der Firma Normag) 15 h belichtet. Die Innentemperatur der Photolyselösung betrug $18 \pm 3^\circ\text{C}$. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abgezogen, das zurückbleibende Rohöl fraktioniert destilliert.

a) *Diphenyldisulfid (5a):* Als Destillationsvorlauf (Bad bis $175^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) erhielt man 2.5 g farblose Flüssigkeit, nach ¹H-NMR-Spektrum ein Gemisch aus **5a** und 6-*endo*-(Phenylthio)-norpinan (**6a**)⁶⁾ mit einem Ausbeuteanteil von 10% für **6a**. Bei 175–185°C (Bad)/ 10^{-3} Torr gingen 7.40 g (55%) farbloses Öl über, das in der Vorlage zu einer farblosen Kristallmasse erstarrte, nach ¹H-NMR-Spektrum ein 38:62-Gemisch aus 6-*endo*,7-*syn*-Bis(phenylthio)norpinan (**7a**) und 6-*exo*,7-*syn*-Bis(phenylthio)norpinan (**8a**).

¹H-NMR (CCl₄): Linienpositionen identisch mit denen des Adduktgemisches aus Thiophenol und 1-(Phenylthio)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan⁶⁾. – MS (70 eV): $m/e = 312$ (M⁺).

C₁₉H₂₀S₂ (312.5) Ber. C 73.03 H 6.45 S 20.52 Gef. C 73.21 H 6.50 S 20.85

Durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan erhielt man reines **8a** vom Schmp. 65°C.

IR (KBr): 2941, 1587, 1481, 1437, 1304, 1025, 739, 702, 690 cm⁻¹.

b) *Dimethyldisulfid (5b):* Der Vorlauf mit Sdp. 80–125°C (Bad)/12 Torr (1.00 g, 17%) bestand nach ¹H-NMR-Spektrum weitgehend aus 6-*endo*-(Methylthio)norpinan (**6b**)⁶⁾. Die Hauptfraktion siedete bei 140°C (Bad)/12 Torr und wog 4.70 g (59%). Nach ¹H-NMR-Spektrum und GC (Carbowax 20 M, Säule bei 180°C) lag ein 37:63-Gemisch aus 6-*endo*,7-*syn*-Bis(methylthio)norpinan (**7b**) und 6-*exo*,7-*syn*-Bis(methylthio)norpinan (**8b**) vor. **7b** hatte im GC die längere Retentionszeit.

¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.40\text{--}2.12$ (m; 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂ von **7b** und **8b**), 2.07 (s; S-CH₃ von **7b** und **8b**), 2.20–2.50 (m; 1-H, 5-H von **8b**), 2.50–2.77 (m; 1-H, 5-H von **7b**), 3.07 (s; 6-H von **8b**), 3.09 (t, $J = 5.5$ Hz; 6-H, 7-H von **7b**), 3.78 (t, $J = 6$ Hz; 7-H von **8b**). – MS (70 eV): $m/e = 188$ (M⁺).

C₉H₁₆S₂ (188.4) Ber. C 57.39 H 8.56 S 34.05

Gef. C 57.91 H 8.60 S 34.47

Molmasse 192 (dampfdruckosmetr. in Aceton)

c) *Diethylidisulfid* (**5c**): Der Vorlauf vom Sdp. 80–95 °C (Bad)/12 Torr (0.69 g) bestand laut ¹H-NMR-Spektrum aus nahezu reinem *6-endo-(Ethylthio)norpinan* (**6c**)⁶⁾ (Ausb. 10%). Bei 140–150 °C (Bad)/12 Torr gingen 5.70 g farblose Flüssigkeit über, nach ¹H-NMR-Spektrum und GC (Carbowax 20 M, Säule 190 °C) ein 41:59-Gemisch aus *6-endo,7-syn-Bis(ethylthio)norpinan* (**7c**) und *6-exo,7-syn-Bis(ethylthio)norpinan* (**8c**) (Ausb. 62%; Sdp. 80 °C/0.1 Torr).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (t, *J* = 7 Hz; CH₃ von **7c** und **8c**), 1.48–2.19 (m; 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂ von **7c** und **8c**), 2.23–2.78 (m; S-CH₂, 1-H, 5-H von **7c** und **8c**), 3.19 (s; 6-H von **8c**), 3.26 (t, *J* = 5.5 Hz; 6-H, 7-H von **7c**), 3.94 (t, *J* = 6 Hz; 7-H von **8c**). – MS (70 eV): *m/e* = 216 (M⁺).

C₁₁H₂₀S₂ (216.4) Ber. C 61.05 H 9.32 S 29.63

Gef. C 61.56 H 9.30 S 29.59

Molmasse 214 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

d) *Dibutylidisulfid* (**5d**): Bei 50–60 °C (Bad)/10⁻³ Torr gingen 1.60 g (20%) Vorlauf über, nach ¹H-NMR-Spektrum nahezu reines *6-endo-(Butylthio)norpinan* (**6d**)⁶⁾. Die Hauptfraktion (7.61 g, 66% Ausb.) siedete bei 82–96 °C (Bad)/10⁻³ Torr. Die ¹H-NMR- und die GC-Analyse wiesen auf ein 31:69-Gemisch aus *6-endo,7-syn-Bis(butylthio)norpinan* (**7d**) und *6-exo,7-syn-Bis(butylthio)norpinan* (**8d**).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.93 (t, *J* = 7 Hz; CH₃ von **7d** und **8d**), 1.15–2.18 (m; 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂ des Norpinangerüsts, 2-H₂, 3-H₂ der Butylgruppe von **7d** und **8d**), 2.23–2.77 (m; S-CH₂, 1-H, 5-H von **7d** und **8d**), 3.10 (s; 6-H von **8d**), 3.15 (t, *J* = 6 Hz; 6-H, 7-H von **7d**), 3.83 (t, *J* = 6 Hz; 7-H von **8d**). – MS (70 eV): *m/e* = 272 (M⁺).

C₁₅H₂₈S₂ (272.5) Ber. C 66.11 H 10.36 S 23.53

Gef. C 66.35 H 10.26 S 23.94

Molmasse 275 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

e) *Diisopropyldisulfid* (**5e**): Die Destillation des Rohöls ergab 2.96 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 45 °C/10⁻³ Torr, deren ¹H-NMR-Spektrum identisch war mit dem des *6-endo-(Isopropylthio)norpinans* (**6e**)⁶⁾ (Ausb. 41%). Bei 100 °C (Bad)/10⁻³ Torr destillierten 75 mg einer Flüssigkeit, deren Massenspektrum ein Signal bei *m/e* = 244 zeigte. Man kann hieraus auf das Vorhandensein des Gemisches aus *6-endo,7-syn-Bis(isopropylthio)norpinan* (**7e**) und *6-exo,7-syn-Bis(isopropylthio)norpinan* (**8e**) schließen. Die Ausb. an **7e** + **8e** lag unter 1%.

f) *Di-tert-butylidisulfid* (**5f**): Aus dem Rohöl ließen sich bei 55 °C (Bad)/10⁻³ Torr 3.80 g (49%) farbloses Öl herausdestillieren, dessen IR- und ¹H-NMR-Spektrum identisch waren mit denen des *6-endo-(tert-Butylthio)norpinans* (**6f**)⁶⁾.

Ein zweiter Ansatz mit denselben Mengen an **4** und **5f** in 200 ml Benzol lieferte nach der oben beschriebenen Arbeitsweise **6f** in einer Ausb. von 32%.

2. Zeitliche Verfolgung des Ablaufs der Addition von **5c** an **4**

200 ml einer Pentanlösung, 2 proz. an **5c** und 2 proz. an **4**, wurden in der „Falling-Film“-Apparatur bestrahlt. Nach Belichtungszeiten von 0 min, 10 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h und 17 h wurden der Lösung Proben von jeweils 1 ml entnommen und deren ¹H-NMR-Spektren bei stets konstanter Geräteeinstellung aufgezeichnet. Das Spektrum der Null-Probe wies oberhalb von δ = 3.00 keinerlei Signale auf. Im Spektrum der Probe mit einer Bestrahlungszeit von 1 h wurden im Bereich von δ = 3.10–4.00 Banden mit dem Aufspaltungsmuster der 6- und 7-ständigen Protonen von **7c** und **8c** sichtbar. Die Intensitäten dieser Signale wuchsen in den Spektren der folgenden Proben kontinuierlich an.