

Der *endo*-Angriff von CCl_3 -Radikalen an Norbornadien

Bernd Giese¹⁾ * und Klaus Jay

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

Eingegangen am 23. März 1978

Die radikalische Addition von BrCCl_3 an Norbornadien liefert neben den Hauptprodukten **2**, **4** und **5** die Addukte **7** und **9**, die aus dem *endo*-Angriff der CCl_3 -Radikale an Norbornadien her-rühren. Zwischen 0 und 100°C steigt der Anteil des *endo*-Angriffs von 5.3 auf 9.1% an. CCl_3 -Radikale müssen somit bei der *endo*-Anlagerung an die Doppelbindung des Norbornadiens um 1.3 kcal/mol höhere Aktivierungsenthalpien überwinden als für den *exo*-Angriff (s. Tab. 3). Aus der Abhängigkeit des Produktverhältnisses **7/9** von der BrCCl_3 -Konzentration und der Reaktionstemperatur läßt sich errechnen, daß die Bromierung von **6** bzw. **8** mit BrCCl_3 um 4.2 bzw. 1.8 kcal/mol kleinere Aktivierungsenthalpien erfordert als die Norbornenyl-Nortricyclyl-Radikalumlagerung (s. Tab. 1 und 2). Das Nortricyclyl-Radikal **8** besitzt eine um 2.4 kcal/mol höhere Enthalpie als das Norbornenyl-Radikal **6**.

endo-Attack of CCl_3 Radicals to Norbornadiene

Besides the main products **2**, **4** and **5** the radical addition of BrCCl_3 to norbornadiene affords adducts **7** and **9** by *endo*-attack of CCl_3 radicals to norbornadiene. Between 0 and 100°C the portion of *endo*-attack increases from 5.3 to 9.1%. Thus CCl_3 radicals have to overcome 1.3 kcal/mol higher activation enthalpies for *endo*-attack compared to *exo*-attack (table 3). From the dependency of the product ratio **7/9** on BrCCl_3 concentration and reaction temperature it is concluded, that the bromination of **6** and **8** with BrCCl_3 requires lower activation enthalpies (4.2 and 1.8 kcal/mol, respectively) than the norbornenyl-nortricyclyl radical rearrangement (table 1 and 2). The nortricyclyl radical **8** is 2.4 kcal/mol higher in enthalpy than the norbornenyl radical **6**.

Bislang sind bei der radikalischen Addition von XCCl_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) an Norbornadien ausschließlich die Produkte der *exo*-Anlagerung von $\text{CCl}_3\cdot$ nachgewiesen worden^{2,3)}.

Eine erneute gaschromatographische Analyse der Additionsprodukte von BrCCl_3 an Norbornadien zeigte jedoch neben den bekannten Hauptprodukten **2**, **4** und **5** das Auftreten von zwei weiteren Verbindungen an. Durch fraktionierende Destillation gelang es, diese Nebenprodukte anzureichern und ihre Konstitution durch Vergleich mit **2**, **4** und **5** als Folgeprodukte **7** und **9** des *endo*-Angriffs von CCl_3 -Radikalen an Norbornadien zu identifizieren.

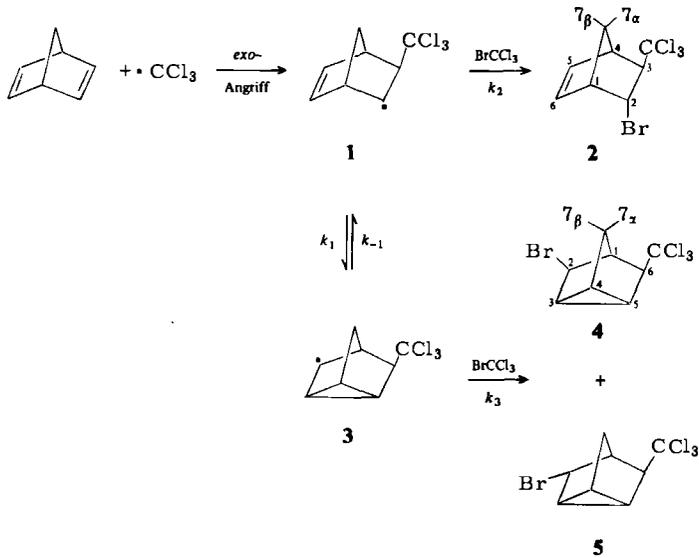
Die Strukturaufklärung stützt sich dabei auf 180-MHz-¹H-NMR-Spektren: Während im Norbornen **2** das dem Brom benachbarte 2-H_{exo} bei $\delta = 4.32$ mit den Kopplungskonstanten $J_{1,2\text{-exo}} = 3.5$ und $J_{2\text{-exo},3\text{-endo}} = 5.0$ Hz erscheint²⁾, ist die chemische Verschiebung von 2-H_{endo} in **7** $\delta = 3.82$ und die Kopplungskonstanten betragen $J_{2\text{-endo},3\text{-exo}} = 4.0$ bzw. $J_{2\text{-endo},7\beta} = 2.5$ Hz. In analoger Weise zeigt das 3-H_{endo} in **2** eine chemische Verschiebung von $\delta = 2.86$ und die Kopp-

lungskonstante $J_{3\text{-endo},7\beta} = 2.0 \text{ Hz}^2)$, während in **7** das 3-H_{exo} bei $\delta = 3.68$ mit der Kopplungskonstanten $J_{3\text{-exo},4} = 3.5 \text{ Hz}$ erscheint. Diese Tieffeldverschiebungen der *exo*-Protonen sind zusammen mit den charakteristischen Kopplungskonstanten⁴⁾ gute Belege für die vorgeschlagene Konstitution von **7**.

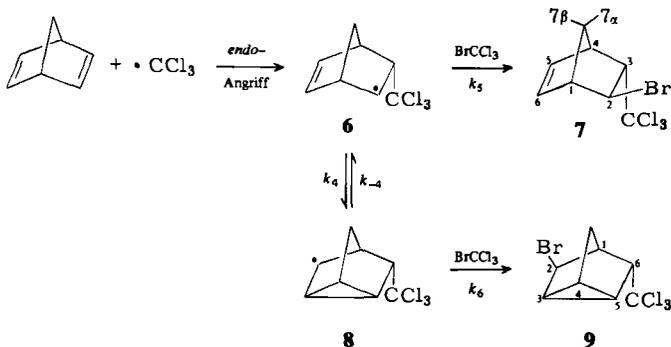
Die Protonen 1-H bzw. 4-H in **2** und **7** führen zu verbreiterten Singulets und erscheinen wie die olefinischen Protonen 5-H, 6-H sowie die Methylenprotonen 7-H_α , 7-H_β für **2** und **7** bei verschiedenen chemischen Verschiebungen.

Das im Gaschromatogramm zwischen den isomeren Nortricyclylderivaten **4** und **5** erscheinende zweite Nebenprodukt der BrCCl_3 -Addition an Norbornadien ließ sich an einer 60-cm-Drehbandkolonne im Gemisch mit **5** anreichern. Die Zuordnung dieses Nebenproduktes als **9** ermöglicht ebenfalls das NMR-Spektrum.

Schema 1



Schema 2



Charakteristisch unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der Singulettens von 2-H, das in **9** mit $\delta = 4.89$ um 0.97 gegenüber **4** tieffeldverschoben ist. Diese drastische Entschirmung wird durch die CCl_3 -Gruppe hervorgerufen, die nur in der Nortricyclylverbindung **9** dem 2-H benachbart ist.

Konkurrenzkinetische Messungen

Analog dem *exo*-Angriff von CCl_3 -Radikalen an Norbornadien²⁾ können aus der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Produktverhältnisse **7/9** Aussagen über den energetischen Ablauf dieser Reaktion gemacht werden. Unter der Annahme, daß das Stationaritätsprinzip von *Bodenstein*⁵⁾ für die Radikalkettenreaktion des Reaktionsschemas 2 anwendbar ist, ergibt sich aus den Gln. (a) bis (c) der analytische Ausdruck (d).

$$\frac{d[7]}{dt} = k_5[\text{BrCCl}_3][6] \quad (\text{a})$$

$$\frac{d[9]}{dt} = k_6[\text{BrCCl}_3][8] \quad (\text{b})$$

$$\frac{d[6]}{dt} = \frac{d[8]}{dt} = 0 = k_4[6] - k_{-4}[8] - k_6[\text{BrCCl}_3][8] \quad (\text{c})$$

$$\frac{[7]}{[9]} = \frac{k_5}{k_4} [\text{BrCCl}_3] + \frac{k_5 \cdot k_{-4}}{k_4 \cdot k_6} \quad (\text{d})$$

$$\lg \frac{k_5}{k_4} = \frac{\Delta H_4^\ddagger - \Delta H_5^\ddagger}{2.303 \cdot R \cdot T} - \frac{\Delta S_4^\ddagger - \Delta S_5^\ddagger}{2.303 \cdot R} \quad (\text{e})$$

$$\lg \frac{k_6}{k_{-4}} = \frac{\Delta H_{-4}^\ddagger - \Delta H_6^\ddagger}{2.303 \cdot R \cdot T} - \frac{\Delta S_{-4}^\ddagger - \Delta S_6^\ddagger}{2.303 \cdot R} \quad (\text{f})$$

Tab. 1. Abhängigkeit der Produktzusammensetzung **7/9** von der BrCCl_3 -Konzentration und der Reaktionstemperatur. Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten wurden nach Gl. (d) berechnet

$T^\circ\text{C}$	BrCCl_3 [mol/l]	$\frac{7^{\text{a})}}{9}$	$10^2 \cdot \frac{k_5}{k_4}$	$10^2 \cdot \frac{k_5 \cdot k_{-4}}{k_6 \cdot k_4}$	$r^{\text{b})}$
0	7.00	4.0	43.2	99.7	0.999
	5.49	3.4			
	1.67	1.7			
40	9.72	2.0	16.1	46.0	0.997
	5.49	1.4			
	1.67	0.7			
80	9.72	1.1	7.45	37.7	0.999
	5.49	0.79			
	1.67	0.50			

^{a)} Die mittleren Fehler der Produktverhältnisse betragen $\pm 5\%$.

^{b)} r ist der Korrelationskoeffizient der Geradengleichung (d).

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverhältnisse nach Gl. (d) (s. Tab. 1) und der Aktivierungsparameter nach Gln. (e) und (f) (s. Tab. 2) wurden 400 mg (4.40 mmol) Nor-

bornadien mit 18.8 g (94.8 mmol) BrCCl_3 , dessen Konzentration durch Verdünnen mit Methylchlorid oder Chlorbenzol zwischen 9.72 und 1.67 mol/l variiert wurde, im Temperaturbereich 0–80°C umgesetzt und die Konzentrationen der Produkte gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch bestimmt.

Tab. 2. Differenzen der Aktivierungsparameter zwischen der intermolekularen Bromübertragung $6 \rightarrow 7$ bzw. $8 \rightarrow 9$ und der Norbornenyl-Nortricycyl-Radikalumlagerung $6 \rightleftharpoons 8$

$\Delta H_4^* - \Delta H_5^{*a)}$ [kcal/mol]	$\Delta S_4^* - \Delta S_5^*$ [Clausius]	$\Delta H_{-4}^* - \Delta H_6^*$ [kcal/mol]	$\Delta S_{-4}^* - \Delta S_6^*$ [Clausius]
4.2 ± 0.2	17 ± 1	1.8 ± 0.6	8.0 ± 2
$r = 0.999^b)$		$r = 0.946$	

a) Die Indices entsprechen denen im Reaktionsschema 2.

b) r ist der Korrelationskoeffizient der Geradengleichungen (e) und (f).

Die Aktivierungsparameter der Tab. 2 zeigen, daß die Norbornenyl-Nortricycyl-Radikalumlagerung $6 \rightleftharpoons 8$ mit 4.2 bzw. 1.8 kcal/mol höherer Aktivierungsenthalpie abläuft als die Bromübertragung aus BrCCl_3 auf das Norbornenyl-Radikal 6 bzw. das Nortricycyl-Radikal 8. Weil die sterische Abschirmung der *exo*-Seite von 6 und 8 etwa gleich groß ist und außerdem die Aktivierungsenthalpie der radikalischen Bromierung mit BrCCl_3 nur wenig von sterischen Parametern beeinflußt wird^{2, 6)}, können die Aktivierungsenthalpien für die Bromierung von 6 und 8 in erster Näherung gleichgesetzt werden. Damit liegt das Nortricycyl-Radikal 8 um 2.4 kcal/mol über dem Norbornenyl-Radikal 6. Diese Destabilisierung stimmt ausgezeichnet mit den von uns bestimmten Enthalpiedifferenzen zwischen 3 und 1 überein²⁾ und wird in der radikalischen Thio-phenol-Addition an Norbornadien⁷⁾ ebenfalls beobachtet.

Aus der gaschromatographischen Konzentrationsbestimmung der Produkte 2, 4 und 5 sowie 7 und 9 lassen sich die energetischen Unterschiede zwischen *exo*- und *endo*-Angriff von CCl_3 -Radikalen an Norbornadien ermitteln (s. Tab. 3).

Tab. 3. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von *exo*- zu *endo*-Angriff von CCl_3 -Radikalen an Norbornadien

$T^\circ\text{C}$	$[2 + 4 + 5]:[7 + 9]^a)$	$\Delta H_{endo}^* - \Delta H_{exo}^*$ [kcal/mol]	$\Delta S_{endo}^* - \Delta S_{exo}^*$ [Clausius]
0	94.7:5.3		
20	94.0:6.0		
40	93.2:6.8	1.3 ± 0.1	-1.2 ± 0.4
80	91.6:8.4		
100	90.9:9.1		

a) Die mittleren Fehler der Produktverhältnisse betragen $\pm 5\%$.

Die in der Tab. 3 zusammengestellten Meßwerte zeigen, daß der Anteil des *endo*-Angriffs von CCl_3 -Radikalen an Norbornadien zwischen 0 und 100°C von 5.3 auf 9.1%

ansteigt. Damit erfordert der *endo*-Angriff eine um 1.3 [kcal/mol] höhere Aktivierungsenthalpie als der *exo*-Angriff.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: CDCl₃-Lösung, Bruker HX-180, Tetramethylsilan als innerer Standard ($\delta_{\text{TMS}} = 0.00$); gaschromatographische Untersuchungen: Perkin-Elmer Gaschromatograph F 20 mit einer 25-m-Kapillarsäule, belegt mit Silicon FS 1265.

1. *Anreicherung von 2-exo-Brom-3-endo-trichlormethyl-5-norbornen (7) und 2-exo-Brom-6-endo-(trichlormethyl)nortricyclan (9)*: 5.00 g (54.3 mmol) Norbornadien und 22.0 g (111 mmol) Bromtrichlormethan wurden auf 110°C erhitzt und mit 100 mg Azoisobutyronitril versetzt. Die Reaktion sprang nach einer kurzen Induktionsperiode an und war nach 5 min beendet. Nach Abziehen der nicht umgesetzten Ausgangssubstanzen blieben 12.5 g eines Reaktionsgemisches zurück. Die aus 5 Ansätzen erhaltenen Adduktgemische (63 g) wurden über eine 60-cm-Drehbandkolonne mit Rücklaufverhältnis 60:1 fraktioniert. Die bis 62°C/0.05 Torr übergehenden 40 g der ersten Fraktion wurden zur Anreicherung des Norbornens **7** und der Rückstand zur Anreicherung des Nortricyclans **9** eingesetzt.

a) *Anreicherung von 7*: Aus den 40 g der ersten Fraktion wurden 20 g bei 62°C/0.05 Torr abdestilliert. Die dreimalige Teilung der jeweils ersten Fraktion durch Destillation lieferte 2 g einer Mischung (60°C/0.05 Torr), in der die Norbornenderivate **2** und **7** im Verhältnis 10:1 vorlagen. Der Anteil der Nortricyclanprodukte **4**, **5** und **9** war kleiner als 1%.

¹H-NMR: 2-H_{endo} dd $\delta = 3.82$; 3-H_{exo} dd 3.68; 5-H dd 6.23; 6-H dd 6.14; 7-H₂ ddd 2.10; 7-H_β ddd 1.80; $J_{2\text{-endo},3\text{-exo}} = 4.0$; $J_{2\text{-endo},7\beta} = 2.5$; $J_{3\text{-exo},4} = 3.5$; $J_{4,5} = J_{1,6} = 3.0$; $J_{5,6} = 5.5$; $J_{7\alpha,7\beta} = 9.0$ Hz.

b) *Anreicherung von 9*: Der Rückstand der ersten Destillation wurde bei 0.05 Torr über eine 60-cm-Drehbandkolonne so lange fraktioniert, bis das übergehende Substanzgemisch frei von Norbornenderivaten **2** und **7** war. Bei 62°C/0.05 Torr destillierten 0.5 g einer Mischung, in der neben dem Nortricyclanderivat **5** das Nortricyclan **9** zu etwa 10% vorlag.

¹H-NMR: 2-H s $\delta = 4.89$; 5-H s 2.90; 7-H₂ d 1.52; $J_{7\alpha,7\beta} = 10.0$ Hz.

C₈H₈BrCl₃ (290.4) Ber. C 33.09 H 2.78

7: Gef. C 32.95 H 2.95

9: Gef. C 33.15 H 2.83

2. Konkurrenzkinetische Messungen

400 mg (4.40 mmol) Norbornadien wurden in 18.8 g (94.8 mmol) Bromtrichlormethan gelöst und gegebenenfalls mit Methylenechlorid (Meßbereich 0–40°C) oder Chlorbenzol (Meßbereich 80–100°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 5–15 min bestrahlt. Bei 80 und 100°C (Temperaturkonstanz $\pm 0.5^\circ\text{C}$) wurde die Radikalkettenreaktion durch Zugabe von 40 mg Azoisobutyronitril gestartet. Die quantitative Produktanalyse erfolgte gaschromatographisch an einer 25 m mit Silicon FS 1265 belegten Kapillarsäule. Bei 100°C Ofentemp. und 1 ml/min Stickstoffstrom (Split = 1:20) betragen die Retentionszeiten für **2** 29.7 min, **7** 32.2 min, **5** 42.5 min, **9** 43.2 min und **4** 48.2 min.

Zur Kontrolle wurden die Analysen zusätzlich NMR-spektroskopisch durchgeführt. Meßwerte s. Tab. 1 und 3.

Literatur

- ¹⁾ Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie und Biochemie, Technische Hochschule Darmstadt, Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt.
- ²⁾ B. Giese und K. Jay, Chem. Ber. **110**, 1364 (1977).
- ³⁾ D. I. Davies in Essays on Free-Radical Chemistry, Chem. Soc., Spec. Publ. No. 24, 1. Aufl., Burlington House, London 1970.
- ⁴⁾ L. M. Jackmann und S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Auflage, Pergamon Press, Oxford 1969.
- ⁵⁾ M. Bodenstein, Z. Phys. Chem. **85**, 329 (1913); siehe auch: H. Mauser, Formale Kinetik, 1. Aufl., Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974.
- ⁶⁾ B. Giese und K. Jay, Angew. Chem. **89**, 482 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 466 (1977).
- ⁷⁾ B. Giese und K. Jay, Chem. Ber. **112**, 304 (1979), nachstehend.

[128/78]
