

## Radikalische Anlagerung von Thiophenol an Norbornadien

Bernd Giese<sup>1)</sup>\* und Klaus Jay

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

Eingegangen am 23. März 1978

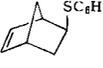
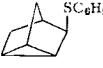
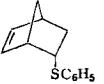
Radikalische Addition von Thiophenol an Norbornadien liefert die 1:1-Addukte **1**, **2**, **3** und **4** in Gemischen, die von der Konzentration der Reaktionspartner und der Reaktionstemperatur abhängen (s. Tab. 1). Beim Arbeiten zwischen  $-40$  und  $-20^\circ\text{C}$  läßt sich aus den Gln. (d)–(f) ermitteln, daß die H-Übertragung von Thiophenol auf **7** bzw. **8** mit 4.3 bzw. 1.6 kcal/mol niedrigeren Aktivierungsenthalpien abläuft als die Norbornenyl-Nortricyclyl-Radikalumlagerung  $7 \rightleftharpoons 8$  (s. Tab. 2). Das Nortricyclyl-Radikal **8** ist um etwa 2.7 kcal/mol instabiler als das Norbornenyl-Radikal **7**.

### Radical Addition of Thiophenole to Norbornadiene

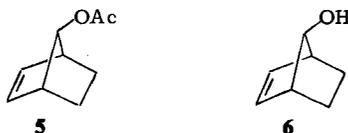
Radical addition of thiophenole to norbornadiene affords the 1:1 adducts **1**, **2**, **3** and **4** in a mixture that depends on the concentration of the starting material and on reaction temperature (table 1). Performing experiments between  $-40$  and  $-20^\circ\text{C}$  and using equations (d)–(f), it can be shown that the H-donation from thiophenole to **7** and **8** is lower in activation enthalpy by 4.3 and 1.6 kcal/mol, respectively than the norbornenyl-nortricyclyl radical rearrangement  $7 \rightleftharpoons 8$  (table 2). The nortricyclyl radical **8** is about 2.7 kcal/mol less stable than the norbornenyl radical **7**.

In radikalischen Additionen von  $\text{XCCl}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) an Norbornadien ist das Verhältnis von Norbornen- zu Nortricyclan-Produkten von der Konzentration der Reaktionspartner und der Reaktionstemperatur abhängig<sup>2, 3)</sup>. In einer klassischen Studie untersuchten *Cristol* und Mitarbeiter<sup>4)</sup> den Einfluß der Thiolkonzentration auf das Produktverhältnis bei der Thioladdition an Norbornadien. Daß auch diese Radikalkettenreaktion drastisch von der Reaktionstemperatur abhängt, zeigt die Vereinigung äquimolarer Mengen von Thiophenol und Norbornadien zwischen  $-10$  und  $+150^\circ\text{C}$  (s. Tab. 1).

Tab. 1. Relative Ausbeuten der 1:1-Addukte (in %) bei Vereinigung äquimolarer Mengen Thiophenol und Norbornadien. Daneben entstehen noch etwa 20–25% 2:1-Thiophenol/Norbornadien-Addukte

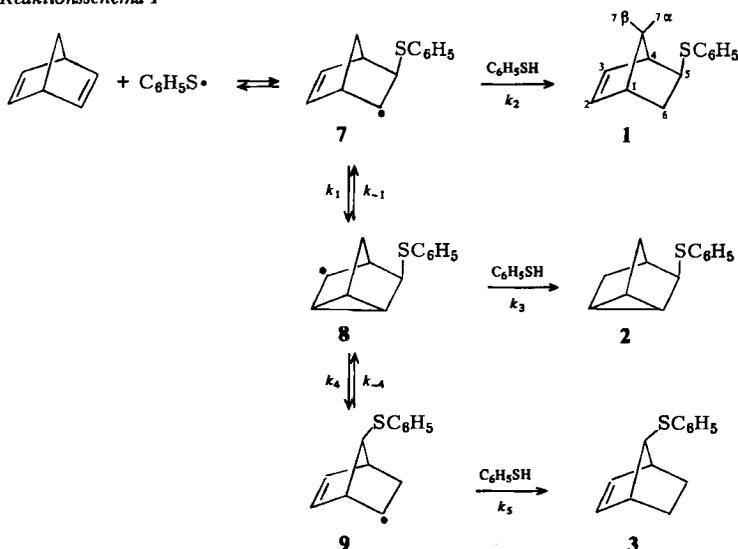
$T^\circ\text{C}$				
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
$-10$	58	35	0.5	6.5
$10$	44	48	1.0	7.0
$150$	13	73	6.0	8.0

Beim Übergang von  $-10$  auf  $+150^\circ\text{C}$  verdoppelt sich der Anteil des Nortricyclylthioethers **2** im Produktgemisch, während sich der Norbornenylthioether **1** um den Faktor 4.5 verringert (s. Tab. 1). Daneben entstehen in geringer Menge der umgelagerte 7-Norbornenylthioether **3** sowie der *endo*-Norbornenylthioether **4**; ihr Anteil steigt mit zunehmender Temperatur an. Die Thioether **1**, **2**<sup>5)</sup> und **4**<sup>6)</sup> sind bekannte Verbindungen. Die Konstitution von **3** ergibt sich aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das den Spektren von **5** und **6** weitgehend entspricht<sup>7)</sup>.



Im Gegensatz zur radikalischen Addition von  $\text{XCCl}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>2)</sup> wird mit Thiophenol zusätzlich ein 7-Norbornenylderivat **3** gebildet. Es muß über das Nortricyclylradikal **8** entstehen, das den Dreiring an den beiden zum Radikalzentrum  $\beta$ -ständigen C–C-Bindungen bricht (Reaktionsschema 1)<sup>8)</sup>.

#### Reaktionsschema 1



### Konkurrenzkinetische Messungen

Die Vielzahl der Produkte erschwert die kinetische Analyse der Thiophenoladdition an Norbornadien ganz beträchtlich. Das Reaktionsschema vereinfacht sich jedoch, wenn die Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, weil mit sinkenden Temperaturen der Anteil des Umlagerungsproduktes **3** und des *endo*-Adduktes **4** kleiner wird. Die Temperaturabhängigkeit für die Bildung von **3** und **4** zeigt, daß diese Isomeren bei  $-10^\circ\text{C}$  etwa 7% ausmachen (s. Tab. 1). Unterhalb von  $-10^\circ\text{C}$  kann deswegen in erster Näherung sowohl die Umlagerung  $\mathbf{8} \rightleftharpoons \mathbf{9}$  als auch der *endo*-Angriff vernachlässigt werden.

Unter dieser Vereinfachung und der Annahme, daß das *Bodenstein-Prinzip*<sup>9)</sup> für diese Radikalkettenreaktion anwendbar ist, ergibt sich, wie schon für die  $\text{XCCl}_3$ -Addition an Norbornadien abgeleitet<sup>2)</sup>, aus den Gln. (a) bis (c) der analytische Ausdruck (d). Die *Eyring-Beziehungen* (e) und (f) liefern dann die Unterschiede der Aktivierungsparameter.

$$\frac{d[1]}{dt} = k_2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}][7] \quad (\text{a})$$

$$\frac{d[2]}{dt} = k_3 [\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}][8] \quad (\text{b})$$

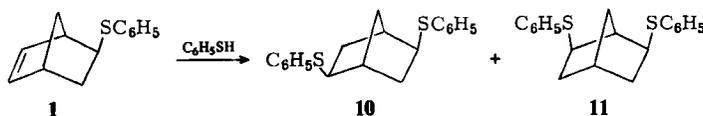
$$\frac{d[7]}{dt} = \frac{d[8]}{dt} = 0 = k_1 [7] - k_{-1} [8] - k_3 [8][\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}] \quad (\text{c})$$

$$\frac{[1]}{[2]} = \frac{k_2}{k_1} [\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}] + \frac{k_2 \cdot k_{-1}}{k_1 \cdot k_3} \quad (\text{d})$$

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

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

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverhältnisse nach Gl. (d) und der Aktivierungsparameter nach den Gln. (e) und (f) wurden 100 mg (1.10 mmol) Norbornadien mit 2.4 g (22 mmol) Thiophenol, dessen Konzentration durch Verdünnen mit Methylchlorid zwischen 0.44<sup>10)</sup> und 4.35 mol/l variiert wurde, zwischen  $-40$  und  $-20^\circ\text{C}$  umgesetzt. Dieser 20fache Thiophenolüberschuß überführt das 1:1-Addukt **1** quantitativ in die 2:1-Addukte **10** und **11**.



Die Trennung von **10** und **11** gelingt durch fraktionierende Kristallisation. Im NMR-Spektrum unterscheiden sich diese 2:1-Addukte charakteristisch durch die Lage der Brückenkopfprotonen, die in **10** magnetisch äquivalent sind, in **11** jedoch unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen.

Daß die Vereinfachungen, die zum analytischen Ausdruck (d) führen, in erster Näherung zulässig sind, zeigt die Abb. 1, in der zwischen  $-40$  und  $-20^\circ\text{C}$  die Meßwerte mit Korrelationskoeffizienten von 0.997 bis 0.999 auf Geraden liegen (s. Tab. 2).

Tab. 2. Differenzen der Aktivierungsparameter zwischen den intermolekularen H-Übertragungen  $7 \rightarrow 1$  bzw.  $8 \rightarrow 2$  und der Norbornenyl-Nortricyclyl-Radikalumlagerung  $7 \rightleftharpoons 8$

$\Delta H_1^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger$ <sup>a)</sup> [kcal/mol]	$\Delta S_1^\ddagger - \Delta S_2^\ddagger$ [Clausius]	$\Delta H_{-1}^\ddagger - \Delta H_3^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta S_{-1}^\ddagger - \Delta S_3^\ddagger$ [Clausius]
$4.3 \pm 0.3$	$17 \pm 2.0$	$1.6 \pm 0.8$	$2.5 \pm 2.0$
$r = 0.998$ <sup>b)</sup>		$r = 0.974$	

<sup>a)</sup> Die Indices entsprechen denen im Reaktionsschema 1.

<sup>b)</sup>  $r$  ist der Korrelationskoeffizient der Geradengleichungen (e) und (f).

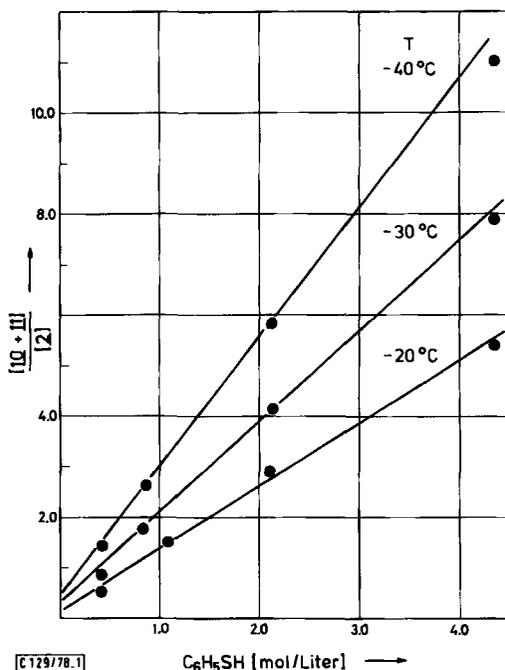
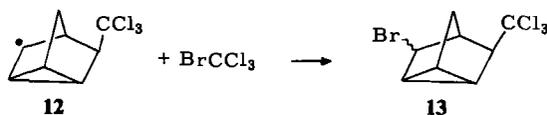


Abb. 1. Abhängigkeit der Konzentration  $(10 + 11)/2$  von der  $C_6H_5SH$ -Konzentration zwischen  $-40$  und  $-20^\circ C$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Achsenabschnitte und Steigungen der Geraden von Abb. 1 lassen sich gemäß den Gln. (e) und (f) die Unterschiede der Aktivierungsparameter zwischen Cyclisierung und H-Einfang von **7** bzw. Ringöffnung und H-Einfang von **8** berechnen (s. Tab. 2).

Die Aktivierungsparameter der Tab. 2 lehren, daß die intermolekulare Abfangreaktion der Radikale **7** und **8** durch Thiophenol um  $4.3 \pm 0.3$  und  $1.6 \pm 0.8$  kcal/mol geringere Aktivierungsenthalpien erfordert als die Norbornenyl-Nortricyclyl-Radikalumlagerung ( $7 \rightleftharpoons 8$ ). Im Vergleich dazu erfordert die Bromübertragung auf das zu **8** sterisch ähnlich abgeschirmte Nortricyclyl-Radikal **12** um  $0.5$  kcal/mol höhere Aktivierungsenthalpien<sup>2)</sup>. Dies ist im Einklang mit der Beobachtung, daß Thiophenol ein besserer Radikalfänger ist als  $BrCCl_3$ <sup>1)</sup>.



Nimmt man an, daß sich die Aktivierungsenthalpien der H-Übertragung aus Thiophenol auf **7** und **8** nur geringfügig voneinander unterscheiden, dann errechnet sich eine Destabilisierung des Nortricyclyl-Radikals **8** gegenüber dem Norbornenyl-Radikal **7** von  $2.7$  kcal/mol. Dieser Wert stimmt gut mit dem Stabilitätsunterschied zwischen Norbornenyl- und Nortricyclyl-Radikalen überein, der sich aus der Addition von  $XCCl_3$  ( $X = Br, Cl$ ) an Norbornadien bestimmen läßt<sup>2)</sup>.

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

## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR-Spektren}^{12)}$ :  $\text{CDCl}_3$ -Lösung, Bruker HX 360, Tetramethylsilan als innerer Standard ( $\delta_{\text{TMS}} = 0.00$ ); IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektralphotometer 457; gaschromatographische Untersuchungen: Perkin-Elmer Gaschromatograph F 20 mit den Säulen SE-30, 15%, 1 m Länge und einer 25 m Kapillarsäule, belegt mit DC 550.

1. *5-exo-(Phenylthio)-2-norbornen (1)*: 10.0 g (110 mmol) Norbornadien und 10.0 g (90.0 mmol) Thiophenol wurden auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlt und im Kältebad vereinigt. Nach 12 h bei  $-10^\circ\text{C}$  wurde die bis  $140^\circ\text{C}$  Badtemp./0.01 Torr siedende Fraktion aufgefangen. Man erhielt 12 g, aus denen an einer 60-cm-Drehbandkolonne 1.8 g (12%) des farblosen Thioethers **1** bei  $85^\circ\text{C}/0.1$  Torr abdestilliert wurde,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5920^{13)}$ .

$^1\text{H-NMR}$ : 1-H m  $\delta = 2.79$ , 2-H dd 5.97, 3-H dd 6.08, 4-H m 2.82, 5- $\text{H}_{\text{endo}}$  ddd 3.03, 6- $\text{H}_{\text{exo}}$  m 1.45, 6- $\text{H}_{\text{endo}}$  ddd 1.61, 7- $\text{H}_\alpha$  d 1.70, 7- $\text{H}_\beta$  m 1.44;  $J_{1,2} = J_{3,4} = 3.2$ ,  $J_{1,6\text{-exo}} = 3.2$ ,  $J_{2,3} = 5.9$ ,  $J_{5\text{-endo},6\text{-exo}} = 4.5$ ,  $J_{5\text{-endo},6\text{-endo}} = 8.5$ ,  $J_{6\text{-exo},6\text{-endo}} = 12.6$ ,  $J_{6\text{-endo},7\beta} = 2.3$ ,  $J_{7\alpha,7\beta} = 9.0$  Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{S}$  (202.3) Ber. C 77.18 H 6.98 S 15.84 Gef. C 77.17 H 7.07 S 16.13

2. *2-exo,5-exo-Bis(phenylthio)norbornan (10)* und *2-exo,6-exo-Bis(phenylthio)norbornan (11)*: 1.73 g (8.6 mmol) **1** und 1.0 g (9.1 mmol) Thiophenol wurden bei  $20^\circ\text{C}$  vereinigt und 24 h stehen gelassen. Nach Zugabe von wenig Aceton und Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  fiel ein Niederschlag aus, der aus Aceton 850 mg (32%) farblose Kristalle des Thioethers **10** vom Schmp.  $119-120^\circ\text{C}$  ergab.

IR (KBr): C-H 3060, 2955, 2860, C=C 1580  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ : 1-H = 4-H m  $\delta = 2.28$ , 2- $\text{H}_{\text{endo}}$  = 5- $\text{H}_{\text{endo}}$  dd 3.08, 3- $\text{H}_{\text{endo}}$  = 6- $\text{H}_{\text{endo}}$  dd 1.78, 3- $\text{H}_{\text{exo}}$  = 6- $\text{H}_{\text{exo}}$  m 1.38, 7-H m 1.66;  $J_{2\text{-endo},3\text{-exo}} = J_{5\text{-endo},6\text{-exo}} = 4.5$ ,  $J_{2\text{-endo},3\text{-endo}} = J_{5\text{-endo},6\text{-endo}} = 8.5$ ,  $J_{3\text{-exo},3\text{-endo}} = J_{6\text{-exo},6\text{-endo}} = 14.0$  Hz.

Aus der Mutterlauge des mit Aceton versetzten Reaktionsgemisches erhielt man durch Einengen und Abkühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  1.06 g farblose Kristalle von **11**, die zu 8% mit dem Isomeren **10** verunreinigt waren. Durch Umkristallisieren aus Aceton konnte keine weitere Isomerentrennung erreicht werden. Die spektroskopischen und analytischen Daten von **11** wurden mit diesem Gemisch ermittelt.

IR (KBr): C-H 3030, 2940, 2900, 2840; C=C 1580  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ : 1-H m  $\delta = 2.28$ , 2- $\text{H}_{\text{endo}}$  = 6- $\text{H}_{\text{endo}}$  dd 3.08, 3- $\text{H}_{\text{endo}}$  = 5- $\text{H}_{\text{endo}}$  dd 1.74, 3- $\text{H}_{\text{exo}}$  = 5- $\text{H}_{\text{exo}}$  ddd 1.45, 4-H m 2.25, 7-H m 1.68;  $J_{2\text{-endo},3\text{-endo}} = 8.5$ ,  $J_{2\text{-endo},3\text{-exo}} = J_{5\text{-exo},6\text{-endo}} = 4.5$ ,  $J_{3\text{-endo},3\text{-exo}} = J_{5\text{-endo},6\text{-endo}} = 8.5$  Hz.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{S}_2$  (312.5) Ber. C 73.03 H 6.45 S 20.52

**10**: Gef. C 72.96 H 6.45 S 20.58

**11**: Gef. C 73.26 H 6.56 S 20.29

3. *Anreicherung von 7-anti-(Phenylthio)-2-norbornen (3)*: 1.08 g (9.8 mmol) Thiophenol und 0.90 g (9.8 mmol) Norbornadien wurden auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt und vereinigt. Die Temperatur stieg rasch auf  $150^\circ\text{C}$  und sank langsam wieder ab. Nach 1 h bei  $80^\circ\text{C}$  destillierte man 1.3 g des aus **1**, **2**, **3** und **4** bestehenden 1:1-Adduktgemisches bei  $140-150^\circ\text{C}$  Badtemp./0.05 Torr. Die Produkte von 10 Ansätzen wurden vereinigt und über eine 60-cm-Drehbandkolonne fraktioniert. Die bis  $80^\circ\text{C}/0.01$  Torr siedende Fraktion ergab nach erneuter Destillation 2.2 g eines bei  $79^\circ\text{C}/0.01$  Torr siedenden Gemisches, das aus 43% **1**, 14% **2** und 43% **3** bestand. Die spektroskopischen und analytischen Daten wurden aus diesem Gemisch erhalten:

$^1\text{H-NMR}$ : 1-H = 4-H m  $\delta = 2.75$ , 2-H = 3-H t 6.06, 5- $\text{H}_{\text{exo}}$  = 6- $\text{H}_{\text{exo}}$  m 1.96, 5- $\text{H}_{\text{endo}}$  = 6- $\text{H}_{\text{endo}}$  m 1.00, 7-H m 3.13.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{S}$  (202.3) Ber. C 77.18 H 6.98 S 15.84 Gef. C 77.07 H 6.91 S 16.07

## 4. Konkurrenzkinetische Messungen

2.40 g (21.8 mmol) Thiophenol, mit Methylchlorid auf definierte Volumina verdünnt und im Kryostaten thermostatisiert, wurden mit 100 mg (1.10 mmol) Norbornadien versetzt und ohne Starter 7 d bei Temperaturen zwischen  $-40$  und  $-20^{\circ}\text{C}$  belassen. Die quantitative Produktauswertung erfolgte nach Zugabe des Standards n-Pentadecan gaschromatographisch an einer 15proz. SE-30 Säule von 1 m Länge. Meßwerte s. Tab. 3.

Tab. 3. Abhängigkeit der Produktzusammensetzung  $(10 + 11)/2$  von der Thiophenolkonzentration und der Reaktionstemperatur. Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten wurden nach Gl. (d) berechnet

$T^{\circ}\text{C}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ [mol/l]	$\frac{10 + 11}{2}$	$\frac{k_2}{k_1}$	$\frac{k_2 \cdot k_{-1}}{k_1 \cdot k_3}$	$r^{a)}$
-40	4.35	11	$2.5 \pm 0.1$	$0.28 \pm 0.15$	0.997
	2.15	5.8			
	0.87	2.5			
	0.44	1.4			
-30	4.35	7.9	$1.8 \pm 0.1$	$0.24 \pm 0.15$	0.998
	2.15	4.1			
	0.87	1.8			
	0.44	1.0			
-20	4.35	5.4	$1.2 \pm 0.05$	$0.18 \pm 0.07$	0.999
	2.15	2.9			
	1.08	1.54			
	0.44	0.58			

<sup>a)</sup>  $r$  ist der Korrelationskoeffizient der Geradengleichung (d).

## Literatur

- <sup>1)</sup> Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie und Biochemie, Technische Hochschule Darmstadt, Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt.
- <sup>2)</sup> B. Giese und K. Jay, Chem. Ber. **110**, 1364 (1977); **112**, 298 (1979), vorstehend.
- <sup>3)</sup> D. I. Davies in Essays on Free-Radical Chemistry, Chem. Soc., Spec. Publ. No. 24, 1. Aufl., Burlington House, London 1970.
- <sup>4)</sup> S. J. Cristol, G. D. Brindell und J. A. Reeder, J. Am. Chem. Soc. **80**, 635 (1958).
- <sup>5)</sup> D. J. Trecker und J. P. Henry, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3204 (1963).
- <sup>6)</sup> T. V. VanAnken und E. A. Rick, Tetrahedron Lett. **1968**, 2709.
- <sup>7)</sup> E. I. Snyder und B. Francus, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1166 (1964).
- <sup>8)</sup> Das zu 3 analoge  $\text{XCCl}_3$ -Addukt mit Norbornadien wird nicht gebildet, weil vermutlich die Halogenierung des 7-syn-Trichlormethyl-5-norbornen-2-yl-Radikals durch die syn-ständige  $\text{CCl}_3$ -Gruppe sterisch gehindert ist <sup>2)</sup>.
- <sup>9)</sup> M. Bodenstein, Z. Phys. Chem. **85**, 329 (1913); siehe auch: H. Mauser, Formale Kinetik, 1. Aufl., Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974.
- <sup>10)</sup> Wegen der möglichen Rückspaltung des Norbornenyl-Radikals 7 in Norbornadien und das Thiophenoxy-Radikal wurden die Experimente nicht bei noch größerer Verdünnung durchgeführt. Bis 0.5 mol/l ist der  $\beta$ -Bindungsbruch bei der radikalischen Thiophenoladdition an Alkene vermutlich langsamer als die Abfangreaktion: C. Walling und W. Helmreich, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1144 (1959).
- <sup>11)</sup> M. L. Poutsma in J. K. Kochi, Free Radicals, 1. Aufl., Bd. II, S. 113, Wiley Interscience, New York 1973.
- <sup>12)</sup> Herrn Prof. H. Fritz danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.
- <sup>13)</sup> In der Lit. <sup>3)</sup> fehlen diese Angaben.