

Zur Stereoselektivität des Angriffs des Phenylthiyl-Radikals auf die Zentralbindung des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans

Peter Dietz¹⁾ und Günter Szeimies*

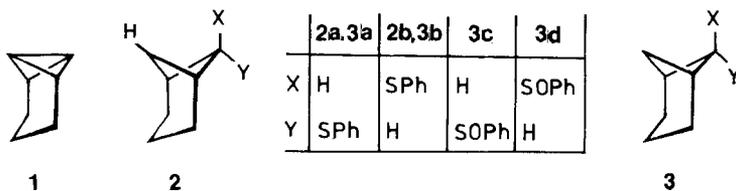
Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlst. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 16. Juli 1979

On the Stereoselectivity of the Phenylthiyl Radical Attack on the Central Bond of Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane

The gaschromatographic analysis of the raw material obtained by the addition of thiophenol to tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane (**1**) showed that the ratio of 6-*endo*-(phenylthio)norpinane (**3a**) to 6-*exo*-(phenylthio)norpinane (**3b**) was at least 27000:1.

Innerhalb der ¹H-NMR-Genauigkeit addierte sich Thiophenol an **1** stereospezifisch über **2a** zu **3a**²⁾. Mittels Gaschromatographie gelang es, den unteren Schwellenwert für den Vorzug der Bildung von **3a** gegenüber **3b** präziser zu bestimmen.



Das hierzu nötige **3b** bereiten wir aus **3a** über das Sulfoxid **3c**, dessen Äquibrierung zum 2:1-Gleichgewichtsgemisch aus **3c** und **3d** führte. Lithiumalanat-Reduktion dieses Gemisches ergab ein 65:35-Gemisch aus **3a** und **3b**. **3a** und **3b** zeigten bei der analytischen Gaschromatographie völlig getrennte Signale.

Aus **3a**, das durch präparative Gaschromatographie gereinigt war, und aus dem 65:35-Gemisch aus **3a** und **3b** wurden Testgemische mit bekanntem **3a**:**3b**-Verhältnis hergestellt und gaschromatographisch untersucht. Bei einem **3a**:**3b**-Verhältnis von 27000:1 war das Signal für **3b** gerade noch zu erkennen. Bei der gleichen Einstellung des Gaschromatographen zeigte das Rohaddukt aus **1** und Thiophenol kein Signal in dem für **3b** zu erwartenden Bereich.

Auf mindestens 27000 unter Inversion am attackierten C-Atom ablaufende Anlagerungen des Phenylthiyl-Radikals zu **2a** erfolgt also die Bildung von einem Molekül **2b**. Aus diesem Verhältnis errechnet sich die Differenz der Freien Aktivierungsenthalpien bei 25°C des zu **2b** bzw. zu **2a** führenden Reaktionsweges zu $\Delta\Delta G^\ddagger$ (25°C) > 6,0 kcal/mol.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die analytischen Untersuchungen wurden mit dem Gaschromatographen Varian-1445-1 (mit Flammenionisations-Detektor), ausgerüstet mit einer 6-m-Stahlsäule, gefüllt mit 5% Carbowax 20 M auf Varoport, die präparativen Trennungen mit dem gleichen Gerät (unter Zuhilfenahme eines 5:1-Gasstromteilers) und einer 6-m-Stahlsäule (Innendurchmesser 0.9 cm), gefüllt mit 20% Carbowax 20 M auf Kieselgur, durchgeführt.

1. 6-*exo*-(Phenylthio)norpinan (**3b**)

a) *Oxidation von 3a*³⁾: Die Lösung von 17.3 g (84.7 mmol) 6-*endo*-(Phenylthio)norpinan (**3a**)²⁾ 50 ml Aceton und 40.0 g (0.35 mol) 30proz. Wasserstoffperoxid kochte man 15 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen entfernte man das Aceton im Rotationsverdampfer, gab zum Rückstand 500 ml Wasser und extrahierte aus der Emulsion die organischen Bestandteile mit Ether. Die destillative Aufarbeitung dieses Extrakts lieferte 13.9 g (74%) farbloses (6-*endo*-Norpinyll)-phenylsulfoxid (**3c**) mit Sdp. 125–130°C (Bad)/0.001 Torr, das zu einer Kristallmasse vom Schmp. 51–52°C erstarrte.

IR (KBr): 2945, 2855, 1645, 1440, 1083, 1030, 758, 750, 690 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.37–2.44 (m; 8H, 2-, 3-, 4-, 7-H₂), 2.44–2.95 (m; 2H, 1-, 5-H), 3.14 (t, *J* = 5.5 Hz; 1H, 6-H), 7.28–7.67 (m; 5H, Aromaten-H). — MS (70 eV): *m/e* = 220 (M⁺).

C₁₃H₁₆OS (220.3) Ber. C 70.87 H 7.31 S 14.52 Gef. C 70.63 H 7.25 S 14.76

b) *Äquilibrierung*: In einer Lösung aus 25.6 mmol Kalium-*tert*-butylat in 50 ml *tert*-Butylalkohol wurden 6.50 g (29.5 mmol) **3c** 12 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, und die organischen Anteile wurden in Ether aufgenommen. Die Kurzweg-Destillation des Extrakts ergab 5.80 g (89%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 120 bis 135°C (Bad)/0.001 Torr. Nach ¹H-NMR lag ein 2:1-Gemisch aus **3c** und (6-*exo*-Norpinyll)-phenylsulfoxid (**3d**) vor.

c) *Reduktion der Sulfoxide*⁴⁾: Zu einer gerührten Suspension aus 4.00 g (105 mmol) Lithiumalanat in 25 ml Ether tropfte man die Lösung von 6.80 g (30.9 mmol) des 2:1-Gemisches aus **3c** und **d** in 20 ml Ether und rührte noch 12 h bei Raumtemp. Nach alkalischer Aufarbeitung lieferte die Hochvak.-Destillation des Etherextraktes 4.40 g (70%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 75–80°C (Bad)/0.001 Torr. Nach ¹H-NMR- und GC-Analyse liegt ein 65.0:35.0-Gemisch aus **3a** und **3b** vor.

¹H-NMR (CCl₄)²⁾: δ = 1.50–2.12 (m; 2-, 3-, 4-, 6-H₂ von **3a** und **3b**), 2.17–2.35 (m; 1-, 5-H von **3b**), 2.35–2.70 (m; 1-, 5-H von **3a**), 3.15 (d, *J* = 6 Hz; 6-H von **3b**), 3.72 (t, *J* = 6 Hz; 6-H von **3a**), 6.90–7.33 (m; Aromaten-H). — ¹³C-NMR von **3b** (**3a** siehe Lit.²⁾) (CDCl₃): δ = 15.39 (t; C-3), 27.94 (t; C-7), 29.95 (t; C-2, -4), 38.93 (d; C-1, -5), 53.20 (d; C-6), 124.69 (d), 127.39 (d), 128.49 (d), 137.68 (s).

C₁₃H₁₆S (204.3) Ber. C 76.42 H 7.89 S 15.69 Gef. C 76.82 H 8.10 S 15.73

Mit Retentionszeiten von 11.2 min für **3b** und 15 min für **3a** ließ sich das **3a**:**b**-Gemisch auf der analytischen Säule im GC (Einspritzblock 230°C, Säule 150°C) vollständig trennen. Die quantitative Bestimmung des Mischungsverhältnisses erfolgte durch Photokopieren, Ausscheiden und Wägen der GC-Signale.

2. *Schwellenwert des Anteils von 3b im rohen 3a*: Aus **3a**, gereinigt durch präp. GC, und dem 65.0:35.0-Gemisch aus **3a** und **3b** erzeugte man in 2-ml-Meßkölbchen und in Benzol Mischungen von **3b**:**a** im Verhältnis von 3.5 × 10⁻³:1.0, 3.6 × 10⁻⁴:1.0, 3.6 × 10⁻⁵:1.0 und 3.6 × 10⁻⁶:1.0 (bei einer Konzentration von **3a** + **b** von etwa 0.23 mol/l). Jeweils 2.0 µl der vier Probelösungen wurden bei der empfindlichsten Einstellung des Gerätes im analytischen GC untersucht. In den ersten drei Proben war am Fuß des großen Signals von **3a** dasjenige von **3b** mit jeweils abnehmender

Intensität eindeutig zu erkennen. Im Chromatogramm der vierten Mischung gelang die zweifelsfreie Identifizierung des Peaks von **3b** nicht mehr.

Zu 2.14 g (19.4 mmol) Thiophenol in 10 ml Benzol im 25°-Bad gab man unter Rühren 3.50 g (37.2 mmol) **1** in 10 ml Benzol und hielt die Mischung noch 5 h bei 25°C. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile im Rotationsverdampfer löste man 102 mg des Rohadduktes **3a**²⁾ in einem 2-ml-Meßkölbchen in Benzol auf und untersuchte jeweils 2 µl dieser Lösung im GC. Unter den oben für die GC-Analyse der vier Probelösungen angegebenen Bedingungen ließ sich im Gaschromatogramm des Rohadduktes aus **1** und Thiophenol kein sicheres Anzeichen für das Vorhandensein von **3b** erkennen. Das **3b**:**3a**-Verhältnis im Rohaddukt muß damit kleiner sein als 3.6×10^{-5} :1.0.

Literatur

- ¹⁾ Aus der Diplomarbeit P. Dietz, Univ. München 1977.
- ²⁾ G. Szeimies, A. Schloßer, F. Philipp, P. Dietz und W. Mickler, Chem. Ber. **111**, 1922 (1978).
- ³⁾ D. Barnard, L. Bateman und J. I. Cunneen, in Organic Sulfur Compounds (N. Kharasch), S. 229, Pergamon Press Inc., New York 1961.
- ⁴⁾ F. G. Bordwell und W. H. McKellin, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2251 (1951).

[248/79]

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980 – Printed in West Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Anzeigenleitung: H. Both, verantwortlich für den Anzeigenteil: R. J. Roth, Weinheim.

Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.