

Phenyleffekte bei radikalischen Additionen an Alkene

Bernd Giese* und Gerhard Kretzschmar

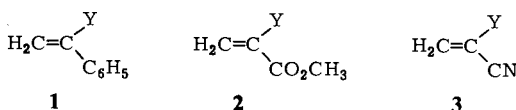
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 3. Februar 1983

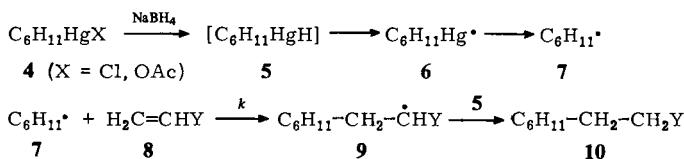
Phenyl Effects in Radical Additions to Alkenes

Reactions of cyclohexylmercuric salts **4** with NaBH_4 in the presence of alkenes **8** yield products **10**. The main step of the reaction sequence, the addition of a cyclohexyl radical (**7**) to alkene **8**, can be measured using a competition technique. The data show that styrene reacts 30–40 times faster than expected by the σ_p^- -value. This phenyl effect decreases in going from monosubstituted alkenes **8** to disubstituted alkenes **3**, **2** and **1** because the steric hindrance of a coplanar orientation of the π -system increases in the same order.

Der Substituenteneinfluß auf die Reaktivität von Alkenen¹⁾ und Radikalen^{1c,2)} sowie die gleichsinnige Änderung von Reaktivität und Selektivität³⁾ bei der radikalischen Addition an Alkene kann durch die Grenzorbital-Theorie beschrieben werden, wenn sterische Effekte eine untergeordnete Rolle spielen⁴⁾. Die Anwendbarkeit der Grenzorbital-Theorie setzt voraus, daß die Übergangszustände der Reaktionen den Edukten sehr ähnlich sind. Die Stabilitäten der gebildeten Produkt-Radikale sollten deswegen nur einen geringfügigen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeiten ausüben. Dies wird durch die Beobachtung belegt, daß ein Phenylsubstituent an den Alkenen **1–3** ($\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_5$) die Reaktivität nur wenig stärker erhöht, als es von den polaren Effekten her erwartet wird^{1b)}. Die Mesomeriestabilisierung der entstehenden Benzyl-Radikale ist somit nur von geringer Bedeutung für die Additions geschwindigkeit.



Allerdings steigt innerhalb der Reihe der Alkene **1–3** der Einfluß der Phenylsubstituenten an. Diese Zunahme des Phenyleffektes haben wir so gedeutet, daß ein Einschwenken des Phenylrings in die Doppelbindungsebene beim α -Phenylacrylonitril (**3**, $\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_5$) sterisch weniger gehindert wird als im α -Phenylacrylsäureester **2** ($\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_5$) und dem Diphenylethen **1** ($\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_5$). Um dies zu überprüfen, wurden die rel. Additions geschwindigkeiten des Cyclohexyl-Radikals (**7**) mit



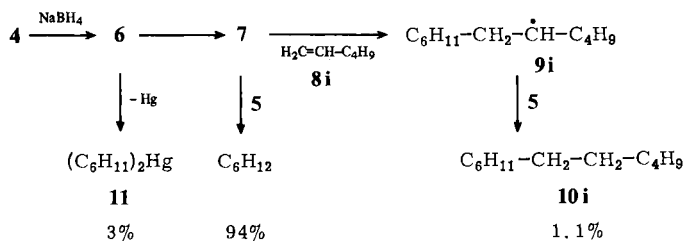
monosubstituierten Alkenen **8** bestimmt, bei denen die sterische Mesomeriehinderung kleiner ist als in den disubstituierten Alkenen **1–3**. Die konkurrenzkinetischen Messungen ließen sich nach der „Quecksilber-Methode“ durchführen^{3b)}. Hierbei erzeugte man das Cyclohexyl-Radikal (**7**) durch Reduktion von Cyclohexylquecksilberacetat **4** mit NaBH₄. Paarweise eingesetzte Alkene **8** reagierten mit diesen Radikalen gemäß ihren Geschwindigkeitskonstanten zu Addukt-Radikalen **9**, die zu den Produkten **10** abgefangen wurden.

Tab. 1. Rel. Geschwindigkeitskonstanten der Addition des Cyclohexyl-Radikals (**7**) an die monosubstituierten Alkene **8** (Reaktionstemp. 20°C) sowie Ausbeuten an H-Einfangsprodukten **10**

Alken Y	$k_{rel}^{a)}$	σ_p^-	Ausbeuten an 10 (%)
8a CHO	5.1	1.04	74
8b CN	3.6	0.99	86
8c COCH ₃	2.0	0.82	77
8d CO ₂ CH ₃	≡ 1.00	0.74	82
8e CONH ₂	0.17	0.62	65
8f C ₆ H ₅	0.15	0.08	45
8g Br	0.018	0.25	18
8h OCOCH ₃	0.0025	0.08	4.4
8i C ₄ H ₉	0.0006	-0.19	1.1

a) Mittlerer Fehler ± 10%.

Die Daten in Tab. 1 zeigen, daß beim Ersatz eines Butylrestes (Y = C₄H₉) durch eine Formylgruppe (Y = CHO) am Alken **8** die Additionsgeschwindigkeit des Cyclohexyl-Radikals (**7**) um den Faktor 8500 steigt. Diese Reaktivitätsunterschiede spiegeln sich auch in den Ausbeuten an den Produkten **10** wider. Während sich die reaktiven Alkene **8a–d** zu 75–86% in die H-Einfangsprodukte **10a–d** umsetzten, entstand aus 1-Hexen (**8i**) das Cyclohexylhexan (**10i**) nur in 1.1proz. Ausbeute. Neben dem Additionsprodukt **10i** bildeten sich aus 1-Hexen (**8i**) 3% an Dicyclohexylquecksilber (**11**) (bezogen auf eingesetztes Alkylquecksilbersalz **4**) und 94% an Cyclohexan.



Dicyclohexylquecksilber (**11**) entsteht durch Rekombination und anschließende Disproportionierung aus dem Alkylquecksilber-Radikal **6**⁵⁾, und Cyclohexan ist das H-Einfangsprodukt des Cyclohexyl-Radikals (**7**). Unter den hier angewendeten Bedingungen reagierte das Cyclohexyl-Radikal (**7**) demnach 85mal schneller mit dem H-Donor **5** als mit dem 1-Hexen (**8i**). Deswegen sollte das sek. Addukt-Radikal **9i** ebenfalls fast 100mal rascher zu dem Produkt **10i** als zu Oligomeren abreagieren. Die „Quecksilber-Methode“ ist also auch für das sehr wenig reaktive 1-Hexen (**8i**) anwendbar.

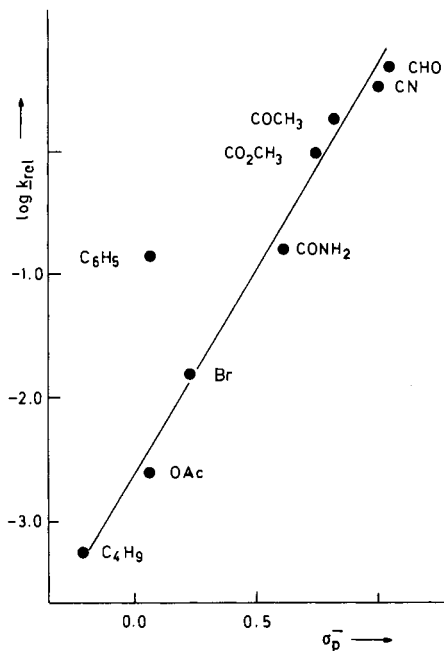


Abb. 1. Korrelation der rel. Reaktivitäten ($\log k_{rel}$) des Cyclohexyl-Radikals (7) gegen σ_p^- -Parameter der Substituenten Y der Alkene 8

In Abb. 1 wurden die rel. Reaktivitäten der Alkene 8 gegen die σ_p^- -Werte⁶⁾ der Substituenten Y aufgetragen. Wird das Wertepaar für Styrol (8f) nicht berücksichtigt, so erhält man eine lineare Beziehung mit dem Korrelationskoeffizienten $r = 0.994$. Der ρ -Wert beträgt 3.4 (20 °C). Styrol (8f) reagiert 30–40mal schneller als vom σ_p^- -Wert her erwartet wird⁷⁾. Im α -Phenylacrylonitril (3, Y = C₆H₅) macht die Abweichung von der Korrelationsgeraden etwa den Faktor 10 aus^{1b)}. Die zweite Phenylgruppe im Diphenylethen (1, Y = C₆H₅) zeigt keinen Phenyleffekt^{1b)}, der somit bei abnehmender sterischer Wechselwirkung der Substituenten größer wird. In der Reihe der monosubstituierten Alkene besitzt der Phenyleffekt seinen höchsten Wert. Dennoch reagiert Styrol (8f) 35mal langsamer als Acrolein (8a), obwohl ein Radikal durch einen Phenylring erheblich stärker stabilisiert wird als durch eine Carbonylgruppe⁸⁾.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die polaren Effekte, die von der Grenzorbitaltheorie beschrieben werden können, für die Geschwindigkeiten radikalischer Additionen an Alkene bedeutsamer sind als die Stabilitäten der gebildeten Radikale. Nur bei optimaler Anordnung von Substituenten mit sehr großen radikalstabilisierenden Effekten macht sich die Produktstabilität in den Reaktionsgeschwindigkeiten bemerkbar.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Für die quantitative, gaschromatographische Produktanalyse wurden die Geräte Perkin-Elmer Sigma 3, Carlo-Erba FTV 2150 mit SE-30 sowie Silicon OV-11-Säulen und elektronischem Integrator benutzt.

Synthese der Additionsprodukte 10a–i: 3.19 g (10.0 mmol) Cyclohexylquecksilberchlorid (4, X = Cl) bzw. 3.43 g (10.0 mmol) Cyclohexylquecksilberacetat (4, X = OAc) und 30–100 mmol der Alkene **8a–i** wurden in 20–40 ml Dichlormethan gelöst und unter Eiskühlung (0–5°C) rasch mit 760 mg (20.0 mmol) in 2 ml H₂O gelöstem NaBH₄ versetzt. Nach 5–10 min gab man 20 g MgSO₄ dazu und rührte 30 min. Einengen und Vakuumdestillation im Kugelrohr lieferte die Produkte **10a–g** in Ausbeuten, die in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Bei den Reaktionen mit Vinylacetat (**8h**) und 1-Hexen (**8i**) wurden die Ausbeuten an **10h** bzw. **10i** anhand authentischer Verbindungen gaschromatographisch zu 4.4 bzw. 1.1% bestimmt. Darüber hinaus zeigte die gaschromatographische Analyse die Bildung von 94% Cyclohexan bei der Umsetzung von **4** (X = OAc) mit 1-Hexen (**8i**) an. Nach Abdestillieren blieben hier 100 mg (3%) an Dicyclohexylquecksilber zurück.

Alle Substanzen sind literaturbekannt.

Konkurrenzkinetische Messungen: 100 mg (0.29 mmol) Cyclohexylquecksilberacetat (4, X = OAc) und ein 10–100molarer Überschub der paarweise eingesetzten Alkene **8a–f** wurden in 5–15 ml Dichlormethan gelöst. Bei 20 ± 2°C versetzte man unter Rühren rasch mit 0.5 ml einer wäßrigen Lösung, die einen 1.5–3.0molaren Überschub von NaBH₄ (bezogen auf **4**) enthielt. Nach 5–10 min wurde über MgSO₄ abfiltriert und die Produktzusammensetzung gaschromatographisch bestimmt. Gemäß dem analytischen Ausdruck für Reaktionen pseudo-erster Ordnung ließen sich die rel. Geschwindigkeitskonstanten der Tab. 1 durch Variation des Alkenverhältnisses graphisch ermitteln^{3b)}.

Die Konkurrenzkonstanten der weniger reaktiven Alkene **8g–i** bestimmte man in Messungen gegen *trans*-Crotonsäure-methylester, der bei 20°C 91 mal langsamer als Acrylsäure-methylester an dem zur Estergruppe β-ständigen vinylischen C-Atom angegriffen wird^{4a)}.

-
- 1) ^{1a)} B. Giese und J. Meister, *Angew. Chem.* **89**, 178 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 178 (1977). – ^{1b)} B. Giese und J. Meixner, *Chem. Ber.* **114**, 2138 (1981). – ^{1c)} T. Caronna, A. Citterio, M. Ghirardini und F. Minisci, *Tetrahedron* **33**, 793 (1977).
- 2) J. A. Baban und B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 373.
- 3) ^{3a)} B. Giese und J. Meixner, *Angew. Chem.* **91**, 167 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 154 (1979). – ^{3b)} B. Giese, G. Kretzschmar und J. Meixner, *Chem. Ber.* **113**, 2787 (1980).
- 4) ^{4a)} B. Giese und S. Lachhein, *Angew. Chem.* **93**, 1016 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 965 (1981). – ^{4b)} A. Citterio, F. Minisci und E. Vismara, *J. Org. Chem.* **47**, 81 (1982).
- 5) J. Casanova und H. R. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1942 (1974).
- 6) O. Exner in „Correlation Analysis in Chemistry“ (N. B. Chapman und J. Shorter), Plenum Press, New York 1978.
- 7) In der Arbeit von A. Citterio, A. Arnoldi und F. Minisci, *J. Org. Chem.* **44**, 2674 (1979), wurde dieser Phänyleffekt nicht beobachtet. Dies liegt daran, daß die Autoren zu wenig und insbesondere keine reaktionsträgeren Alkene als Styrol eingesetzt haben.
- 8) Obwohl die aus unterschiedlichen Messungen abgeleiteten Werte nicht völlig übereinstimmen, kann kein Zweifel daran bestehen, daß Radikale besser durch Phenyl- als durch Carbonylgruppen stabilisiert werden. Siehe z. B.: K. W. Egger und A. T. Cocks, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1537 (1973). C. Rüchardt und H. D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **92**, 417 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 429 (1980). D. Griller und F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1586 (1981). F. Zabel, S. W. Benson und D. M. Golden, *Int. J. Chem. Kin.* **10**, 295 (1978).

[31/83]