

Notizen

Bestimmung absoluter Geschwindigkeitskonstanten bei der radikalischen Addition an Alkene nach der „Quecksilbermethode“

Bernd Giese* und Gerhard Kretzschmar

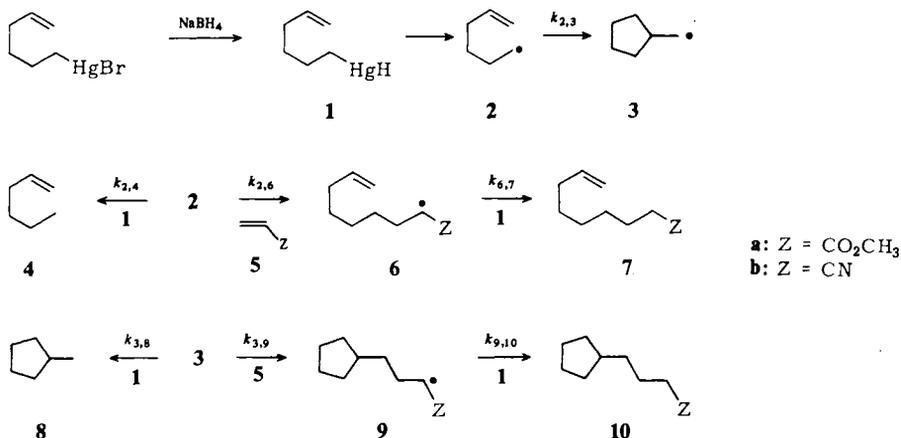
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 26. Januar 1984

Measurement of Absolute Rates of Radical Additions to Alkenes by the "Mercury Method"

Using the 5-hexenyl radical (**2**) as "radical clock" the rates of radical additions to methyl acrylate (**5a**) and acrylonitrile (**5b**) are measured by the "mercury method" (Table 1). Alkyl radicals are trapped by the alkylmercury hydride **1** with rate constants of at least $10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Die rel. Geschwindigkeiten der Addition von Alkyl-Radikalen an Alkene lassen sich mit Hilfe der „Quecksilbermethode“ messen¹⁾. Dabei werden die Radikale durch Reduktion von Alkylquecksilbersalzen erzeugt und von Alkenpaaren in Konkurrenzreaktionen abgefangen. Dieses Vorgehen liefert die Konkurrenzkonstanten bzw. relativen Geschwindigkeitskonstanten. Ist die absolute Geschwindigkeit einer der Reaktionen bekannt, dann sind auch die absoluten Geschwindigkeitskonstanten über die Konkurrenzkonstanten berechenbar. Griller und Ingold²⁾ haben gezeigt, daß sich intramolekulare Konkurrenzreaktionen besonders gut eignen, um absolute Geschwindigkeiten in Konkurrenzexperimenten zu messen. Dabei bewährten sich z. B. 5-Hexenyl-Radikale (**2**), die mit bekannter Geschwindigkeit³⁾ irreversibel in Cyclopentylmethyl-Radikale (**3**)



Chem. Ber. **117**, 3160–3164 (1984)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1984

0009–2940/84/1010–3160 \$ 02.50/0

übergehen⁴⁾. So bestimmten *Minisci* und *Citterio*⁵⁾ die absolute Geschwindigkeit des aus Diacylperoxiden mit $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxpaaren in Gegenwart von Essigsäure erzeugten 5-Hexenyl-Radikals (**2**) in Reaktionen mit elektronenarmen Alkenen.

Wir haben nun dieses Verfahren auf die „Quecksilbermethode“ übertragen. Hierfür wurde 5-Hexenylquecksilberbromid mit unterschiedlichen Konzentrationen an Acrylsäure-methylester (**5a**) oder Acrylonitril (**5b**) bei 20°C mit Natriumborhydrid umgesetzt, und die CC-Verknüpfungsprodukte **7** und **10** wurden bestimmt (Tab. 2). Oligomere, die durch Angriff der Radikale **6** und **9** an das überschüssige Alken oder Rekombinationsprodukte der Radikale **2**, **3**, **6** und **9** konnten gaschromatographisch nicht festgestellt werden. Auch traten keine Folgeprodukte von Cyclohexyl-Radikalen auf, die durch Sechsringcyclisierung von **2** entstanden sein könnten.

Die Anwendung des Bodenstein-Stationaritätsprinzips auf die Radikale **3**, **6** und **9** liefert die Gl. (1)–(3).

$$\frac{d[3]}{dt} = 0 = k_{2,3} \cdot [2] - k_{3,8} \cdot [3] \cdot [1] - k_{3,9} \cdot [3] \cdot [5] \quad (1)$$

$$\frac{d[6]}{dt} = 0 = k_{2,6} \cdot [2] \cdot [5] - k_{6,7} \cdot [6] \cdot [1] \quad (2)$$

$$\frac{d[9]}{dt} = 0 = k_{3,9} \cdot [3] \cdot [5] - k_{9,10} \cdot [9] \cdot [1] \quad (3)$$

Durch Einsetzen von Gl. (1)–(3) in Gl. (4) erhält man Gl. (5).

$$\frac{d[7]}{d[10]} = \frac{k_{6,7} \cdot [6]}{k_{9,10} \cdot [9]} \quad (4)$$

$$\frac{d[7]}{d[10]} = \frac{k_{2,6}}{k_{2,3}} \cdot [5] + \frac{k_{2,6} \cdot k_{3,8}}{k_{3,9} \cdot k_{2,3}} \cdot [1] \quad (5)$$

Beim Arbeiten mit einem großen Überschuß an Alken **5** und unter Anwendung des Bodenstein-Stationaritätsprinzips auch auf den H-Donor **1**, der durch Reduktion des 5-Hexenylquecksilber-Salzes mit NaBH_4 intermediär gebildet wird⁶⁾, läßt sich Gl. (5) integrieren:

$$\frac{[7]}{[10]} = \frac{k_{2,6}}{k_{2,3}} [5] + \frac{k_{2,6} \cdot k_{3,8}}{k_{3,9} \cdot k_{2,3}} [1] \quad (6)$$

Trägt man die in Tab. 2 zusammengestellten Konzentrationsverhältnisse der Produkte $[7]/[10]$ gegen die Konzentration des Alkens $[5]$ auf, dann werden Geraden mit Korrelationskoeffizienten von 0.993–0.999 erhalten. Aus den Steigungen der Geraden lassen sich mit der bekannten Geschwindigkeit von $8.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ für die Cyclisierung des 5-Hexenyl-Radikals bei 20°C²⁾ die Additions-geschwindigkeit dieses Radikals bestimmen.

Die nach der Quecksilbermethode gemessenen Daten in Tab. 1 zeigen, daß in unterschiedlichen Lösungsmitteln das Radikal **2** den Acrylsäure-methylester (**5a**) mit Geschwindigkeitskonstanten von $0.79 - 1.6 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ angreift. Acrylonitril reagiert 3.4mal rascher. Diesem Wert entspricht die unabhängig gemessene Konkurrenzkonstante im Acrylonitril/Acrylsäureester-Konkurrenzsystern von 2.9¹⁾.

Erstaunlich gut ist auch die Übereinstimmung mit den Geschwindigkeitsdaten, die *Minisci* und *Citterio*⁵⁾ in einem Essigsäure/Acetonitril-Gemisch fanden (Tab. 1), wobei die Radikale aus Diacylperoxiden in Gegenwart von Cu^+ -Salzen erzeugt wurden. Weil die intramolekulare Cyclisierung (**2** → **3**) kaum vom Lösungsmittel abhängig sein sollte, spielt die Polarität des Solvens

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten $k_{2,6}$ der Addition des 5-Hexenyl-Radikals (**2**) an Alkene **5** bei 20°C

Alken	Lösungsmittel	$k_{2,6}$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) ^{a)}
5a	THF/H ₂ O (9:1)	$0.79 \cdot 10^5$
5a	C ₂ H ₅ OH/H ₂ O (20:1)	$1.5 \cdot 10^5$
5a	CH ₂ Cl ₂ ^{b)}	$1.6 \cdot 10^5$
5a	CH ₃ CN/CH ₃ CO ₂ H (1:1) ^{c)}	$2.1 \cdot 10^5$
5b	CH ₂ Cl ₂ ^{b)}	$5.4 \cdot 10^5$
5b	CH ₃ CN/CH ₃ CO ₂ H (1:1) ^{c)}	$5.0 \cdot 10^5$

a) Mittlerer Fehler $\pm 5\%$. – b) NaBH₄ wird in H₂O suspendiert zugesetzt. – c) Lit. 5).

Tab. 2 Eingewogene Konzentrationen der Alkene **5**, gaschromatographisch bestimmte Konzentrationsverhältnisse der Produkte **7/10** sowie Steigung, Achsenabschnitt und Korrelationskoeffizient der Geradengleichung (6)

Alken	Lösungsmittel	5 ($mol \cdot l^{-1}$)	7/10	$\frac{k_{2,6}}{k_{2,3}}$	$\frac{k_{2,6} \cdot k_{3,8}}{k_{3,9} \cdot k_{2,3}}$ [I] ($mol \cdot l^{-1}$)	<i>r</i>
5a	THF/H ₂ O (9:1)	0.20	1.65	0.906	1.54	0.997
		0.41	1.90			
		0.66	2.20			
		0.91	2.44			
		1.13	2.54			
		1.49	2.88			
		1.81	3.21			
		2.13	3.42			
5a	95proz. Ethanol	0.21	0.71	1.68	0.26	0.993
		0.36	0.93			
		0.59	1.04			
		0.91	1.65			
		1.17	2.29			
		1.41	2.80			
		1.54	2.87			
		2.09	3.70			
5a	Dichlor- methan	0.26	1.26	1.86	0.67	0.998
		0.52	1.64			
		0.67	1.87			
		0.94	2.31			
		1.20	2.86			
		1.50	3.52			
		1.90	4.24			
		5b	Dichlor- methan			
0.23	1.61					
0.42	2.88					
0.71	4.41					
0.97	5.97					
1.24	7.89					
1.59	10.00					

auch nur eine verschwindend kleine Rolle bei den Reaktionen nucleophiler Alkyl-Radikale mit elektronenarmen Alkenen. Der polare Substituenteneinfluß, der sich für prim. Radikale in einem ρ -Wert von 2.4 bei 20°C bemerkbar macht⁷⁾, beruht deswegen nicht auf einer Zunahme der Ladungstrennung auf dem Weg zum Übergangszustand. Vielmehr beschreiben diese polaren

Effekte die Beeinflussung der Energie und Koeffizienten der Grenzorbitale durch die Substituentenvariation⁷⁾.

Beim Auftragen der Produkt-Konzentrationen $[7]/[10]$ gegen die Alken-Konzentration $[5]$ setzt sich der Achsenabschnitt von Gl. (6) aus den Additionsgeschwindigkeiten der prim. Radikale **2** und **3** an die Alkene **5**, der Cyclisierungsgeschwindigkeit (**2** → **3**) und der H-Übertragungsgeschwindigkeit $k_{3,8} \cdot [1]$ zusammen. Unter der Annahme, daß die prim. Radikale **2** und **3** gleich schnell mit Alkenen reagieren, läßt sich aus den Achsenabschnitten (Tab. 2) der H-Übertragungsschritt $k_{3,8} \cdot [1]$ zu $10^4 - 10^5 \text{ s}^{-1}$ bestimmen. Die Anfangskonzentration von NaBH_4 betrug in den Experimenten 0.01 – 0.05 mol/l. Die Stationärkonzentration des intermediär entstandenen Alkylquecksilberhydrids **1** sollte deswegen deutlich kleiner als $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ sein, so daß die Geschwindigkeitskonstante der H-Übertragung $k_{3,8}$ mindestens $10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ beträgt. Somit gehört das Alkylquecksilberhydrid **1** zu den reaktivsten H-Überträgern und übertrifft Mercaptane⁸⁾ und Tributylzinnhydrid⁹⁾ deutlich in der Reaktionsgeschwindigkeit.

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

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 125. – ¹H-NMR: Varian XL-100, CDCl_3 als Lösungsmittel, TMS interner Standard. – GC: Perkin-Elmer Sigma 3, Auswertung der Flächen mit Perkin-Elmer M 3-Integrator und Planimeter der Fa. Ott, Typ 30115.

*8-Nonensäure-methylester (7a)*¹⁰⁾: Die Lösung von 3.64 g (10.0 mmol) 5-Hexenylquecksilberbromid⁶⁾ in 30 ml (330 mmol) Acrylsäure-methylester (**5a**) wurde bei 20°C mit 570 mg (15.0 mmol) NaBH_4 , suspendiert in 2 ml Wasser, versetzt. Nach 10 min trocknete man mit 10 g MgSO_4 , filtrierte und destillierte die niedrigsiedenden Anteile bei 15 Torr ab. Kugelrohrdestillation bei 110°C (Badtemp.)/15 Torr ergab 800 mg (47%) eines farblosen Öls, das laut Gaschromatogramm (Säule OV 11) neben 90% des Produktes **7a** noch 10% des Umlagerungsproduktes **10a** enthielt. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/Essigsäure-ethylester) und wiederholte Kugelrohrdestillation bei 110°C (Badtemp.)/15 Torr ließ sich **7a** auf 98% anreichern. – IR (Film): 3070 (vinyl. C–H), 1740 (C=O), 1640 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR: $\delta = 1.0 - 2.2$ (m, 10H), 2.31 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 3.66 (s, 3H, CO_2CH_3), 4.8–5.2 (m, 2H), 5.5–6.1 (m, 1H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170.3) Ber. C 70.53 H 10.66 Gef. C 70.65 H 10.55

Cyclopentanbutansäure-methylester (10a): Eine Lösung von 3.64 g (10.0 mmol) 5-Hexenylquecksilberbromid⁶⁾ und 2.15 g (25.0 mmol) Acrylsäure-methylester in 100 ml Dichlormethan wurde bei 20°C mit einer Suspension von 570 mg (15.0 mmol) NaBH_4 in 2 ml Wasser versetzt. Nach 10 min filtrierte man über MgSO_4 ab und engte die Lösung auf ca. 10 ml ein. Laut Gaschromatogramm (Säule OV 11) waren die Produkte **7a** und **10a** im 1:1-Verhältnis entstanden. Durch Vergleich mit dem aus Cyclohexylquecksilbersalz¹¹⁾ synthetisierten CC-Verknüpfungsprodukt konnte die Bildung von Cyclohexanpropansäure-methylester ausgeschlossen werden. Man tropfte nun so lange eine 10proz. Lösung von Brom in Dichlormethan zu, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Je zweimaliges Ausschütteln mit 10 ml 1 N NaOH und 10 ml Wasser, Trocknen über MgSO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte ein Öl. Im Kugelrohrfen destillierten bei 120°C (Badtemp.)/15 Torr 300 mg (18%) an isomerenfreiem **10a**. – IR (Film): 1740 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR: $\delta = 0.8 - 1.9$ (m, 13H), 2.31 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 3.66 (s, 3H, CO_2CH_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170.3) Ber. C 70.53 H 10.66 Gef. C 70.58 H 10.65

8-Nonennitril (7b): Die Lösung von 5.46 g (15.0 mmol) 5-Hexenylquecksilberbromid⁶⁾ in 60 ml (910 mmol) Acrylonitril (**5b**) wurde unter Eiskühlung mit 1.14 g (10.0 mmol) NaBH_4 , suspendiert in 3 ml Wasser, versetzt. Nach 5 min wurde mit 10 g MgSO_4 getrocknet und destilliert. Bei 110°C

(Badtemp.)/14 Torr gingen 1.32 g (64%) einer farblosen Flüssigkeit über. Ein Gaschromatogramm (OV 11) zeigte, daß neben 96% **7b** noch 4% des Cyclisierungsproduktes **10b** vorliegen. – IR (Film): 3070 (vinyl. C–H), 2240 (C≡N), 1640 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.0–1.8 (m, 8H), 1.9–2.2 (m, 2H), 2.32 (t, J = 6.5 Hz, 2H, CH_2CN), 4.8–5.1 (m, 2H), 5.5–6.1 (m, 1H).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ (137.2) Ber. C 78.77 H 11.02 N 10.20 Gef. C 78.77 H 11.06 N 10.10

*Cyclopentanbutannitril (10b)*¹²: Die Lösung von 2.12 g (40.0 mmol) Acrylonitril (**5b**) und 7.27 g (20.0 mmol) 5-Hexenylquecksilberbromid⁶ in 500 ml Dichlormethan wurde bei 20°C mit 1.40 g (37.0 mmol) NaBH_4 , gelöst in 5 ml Wasser, versetzt. Nach 15 min filtrierte man über MgSO_4 und engte die Lösung auf etwa 10 ml ein. Unter Eiskühlung wurde so lange mit einer 10proz. Lösung von Brom in Dichlormethan versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Je zweimaliges Ausschütteln mit 10 ml 2 N NaOH und 10 ml Wasser, Trocknen über MgSO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte einen flüssigen Rückstand. Im Kugelrohrföfen destillierten bei 110°C (Badtemp.)/14 Torr 280 mg (10%) des isomerenfreien **10b** ab. – IR (Film): 2240 cm^{-1} (C≡N). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.8–1.9 (m, 13H), 2.32 (t, J = 6.5 Hz, 2H, CH_2CN).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ (137.2) Ber. C 78.77 H 11.02 N 10.20 Gef. C 78.69 H 11.10 N 10.25

Geschwindigkeitsmessungen: 5.00–50.0 mmol Acrylsäure-methylester (**5a**) oder Acrylonitril (**5b**) wurden mit Dichlormethan, 95proz. Ethanol oder Tetrahydrofuran/Wasser (9:1) auf 10–40 ml Lösung verdünnt. Die Einwaage der Alkene wurde auf ± 1 mg und die Abmessung des Volumens auf ± 0.05 ml Genauigkeit vorgenommen. Die Lösung versetzte man mit 150 mg (0.41 mmol) 5-Hexenylquecksilberbromid⁶ und thermostatisierte 20 min bei 20°C (Temperaturkonstanz $\pm 0.2^\circ\text{C}$). Beim Arbeiten in 95proz. Ethanol oder Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisch wurden rasch 20 mg (0.53 mmol) NaBH_4 zugegeben. Für die Reaktionen in Dichlormethan mußte das NaBH_4 in 0.5 ml Wasser suspendiert werden. Nach 10–15 min wurde über MgSO_4 filtriert, die Lösung vorsichtig auf 5–10 ml eingengt und die Produktzusammensetzung auf einer OV 11-Säule gaschromatographisch bestimmt. Die Flächenfaktoren zwischen **7a** und **10a** sowie **7b** und **10b** sind jeweils 1.0. In Tab. 2 sind die Konzentrationen der Alkene **5**, der CC-Verknüpfungsprodukte **7/10** sowie die Steigungen, die Achsenabschnitte und die Korrelationskoeffizienten der Geradengleichung (6) zusammengestellt. Kontrollexperimente zeigten, daß die Ergebnisse unabhängig von der Menge (15.0–100 mg) an NaBH_4 sind.

¹) B. Giese, G. Kretzschmar und J. Meixner, Chem. Ber. **113**, 2787 (1980).

²) D. Griller und K. U. Ingold, Acc. Chem. Res. **13**, 317 (1980).

³) P. Schmid, D. Griller und K. U. Ingold, Int. J. Chem. Kin. **11**, 333 (1979).

⁴) M. Julia, Pure Appl. Chem. **40**, 553 (1974); A. L. J. Bleckwith und K. U. Ingold in Rearrangements in Ground and Excited States (P. de Mayo), Bd. I, S. 161, Academic Press, New York 1980.

⁵) A. Citterio, A. Arnoldi und F. Minisci, J. Org. Chem. **44**, 2674 (1980).

⁶) R. P. Quirk und R. E. Lea, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5973 (1976).

⁷) B. Giese, Angew. Chem. **95**, 771 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 753 (1983).

⁸) G. Greig und J. C. Thynne, Trans. Faraday Soc. **62**, 379 (1966).

⁹) D. J. Carlsson und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **90**, 7047 (1969); A. L. J. Beckwith und G. J. Moad, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1980**, 1083.

¹⁰) J. K. Crandall, J. P. Arrington und C. F. Mayer, J. Org. Chem. **36**, 1428 (1971).

¹¹) B. Giese und J. Meister, Chem. Ber. **110**, 2588 (1977).

¹²) V. Zikán und M. Semonský, Collect. Czech. Chem. Commun. **24**, 1274 (1959).