

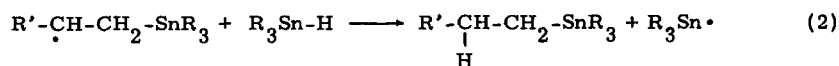
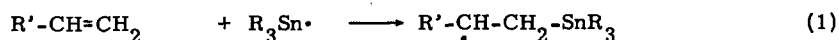
REVERSIBLER ANGRIFF VON STANNYL RADIKALEN AUF α -OLEFINE

W. P. Neumann, H. J. Albert und W. Kaiser

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received 23 March 1967)

Die radikalische Hydrostannierung von α -Olefinen verläuft als Radikalketten-Reaktion mit den Teilschritten (1) und (2) ^{1, 2)}.

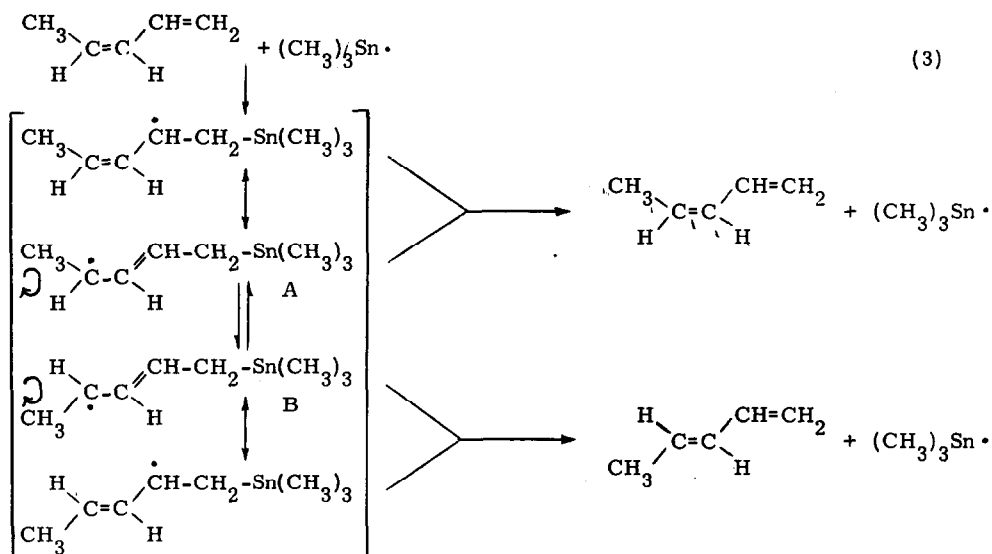


Unklar war bisher, ob Schritt (1) reversibel ist. Ein Beweis sollte zu führen sein, wenn man als Olefin z. B. reines cis-Piperylen (Pentadien-1.3) einsetzt und zwei Mole des Olefins auf ein Mol Organozinnhydrid einwirken läßt. Neben den Produkten der 1.2- und 1.4-Hydrostannierung ³⁾ wird ein Mol des Olefins zurückgewonnen. Falls nun Schritt (1), der Angriff des Stannylradikals, reversibel ist, müßte infolge der Rotationsmöglichkeit um die C-C-Einfachbindung in den Radikalen $A \rightleftharpoons B$ in (3) dieses überschüssige Olefin teilweise isomerisiert sein ^{a)}.

Tatsächlich fanden wir, ausgehend von reinem cis-Piperylen und Trimethylzinnhydrid, 31% des überschüssigen Mols an Olefin als trans-Isomeres wieder. Analog zu (3) wiesen wir, von reinem trans-Piperylen ausgehend, im überschüssigen Mol Olefin 7% cis-Isomeres nach ^{a)}.

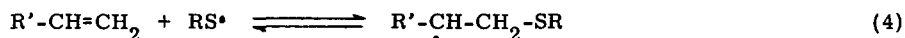
Mit Triphenylzinnhydrid und reinem trans-Piperylen erhielten wir 3% cis-Isomeres, mit reinem cis-Piperylen im überschüssigen Mol Olefin sogar 55% trans-Isomeres. Die Rückreaktion unter Abspaltung des Triphenylstannyl-Radikals ist hier also weit schneller als

a) Wir führen hier nur denjenigen Teil des Geschehens an, der für die jetzige Beweisführung wesentlich ist. Tatsächlich entstehen nebenher weitere Verbindungen, die wir aufgeklärt haben, die hier aber ohne Belang sind.

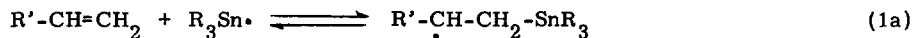


beim Trimethylstannyl-Radikal, wobei anscheinend die bessere Resonanz-Stabilisierung des aromatisch substituierten Radikals eine Rolle spielt.

Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie beim Angriff von Thiyl-Radikalen $\text{RS}\cdot$ auf Olefine ⁴⁾ (4), der beim Piperilen mit $\text{R} = \text{Phenyl}$ leichter reversibel ist als mit $\text{R} = \text{Methyl}$ ⁵⁾.



Schritt (1) der Hydrostannierung ist also tatsächlich reversibel (1a).



Dies ist nach energetischen Betrachtungen verständlich. Aus der Energie zur Aufrichtung der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung von ca. 56 kcal/Mol und der Dissoziationsenergie einer Alkyl-Sn-Bindung von ca. 47 kcal/Mol ⁶⁾ errechnet sich für die Hinreaktion etwa $\Delta H = +9$ kcal/Mol, wobei natürlich je nach der Art des Olefins und des Stannylradikals Abweichungen möglich sind.

Schritt (2) ist dagegen stark exotherm und irreversibel.

Die Dissoziationsenergie der Alkyl-H-Bindung ist mit ca. 94, die der Allyl-H-Bindung - wie bei den Radikalen aus unseren konjugierten Dienen - mit etwa 77, die der Sn-H-Bindung

unseren Erfahrungen ⁸⁾ nach mit ca. 35 kcal/Mol anzunehmen. Für (2) dürfte sich damit im Falle nicht stabilisierter Radikale $R'-\dot{C}H-CH_2-SnR_3$ $\Delta H = -60$, im Falle unserer Allylradikale $\Delta H = -42$ kcal/Mol ergeben, wiederum natürlich mit einer Schwankungsbreite je nach Art von R und R'.

Bei den hier erwähnten Versuchen erwärmten wir 2 Mole des reinen Piperylen-Isomeren mit einem Mol Hydrid R_3SnH im Glas-Druckgefäß mit wenig Azoisobuttersäure-nitril auf 80° , mit $R = CH_3$ 48, mit $R = C_6H_5$ 15 Stunden lang. Reines cis- bzw. trans-Piperylen verändert sich bei 48-stündigem Erhitzen im Glas-Druckgefäß auf 80° nicht, weder mit noch ohne AIBN. Reinheit der Ausgangs-Olefine und cis-trans-Isomerenverhältnisse in Reaktionsprodukten bestimmten wir gaschromatographisch.

Über die weiteren bei Operationen mit sterisch einheitlichen Dienen isolierten Substanzen und gezogenen Schlüsse berichten wir ausführlich andernorts.

L I T E R A T U R :

- 1) W.P. Neumann, H. Niermann und R. Sommer, Angew.Chem. 73, 768 (1961); Liebigs Ann.Chem. 659, 27 (1962); W.P. Neumann und R. Sommer, Liebigs Ann.Chem. 675, 10 (1964); W.P. Neumann (Übersicht), Angew.Chem. 76, 849 (1964).
- 2) Unabhängig von uns kam H.G. Kuivila 1964 aufgrund anderer Argumente zum gleichen Schluß, Adv. Organomet. Chem. 1, 47 (1964).
- 3) W.P. Neumann und R. Sommer, Angew.Chem. 76, 52 (1964); Liebigs Ann.Chem. 701, 28 (1967).
- 4) Übersicht: C. Walling, Free Radicals in Solution, J. Wiley, New York 1957, S. 322.
- 5) W.A. Thaler, A.A. Oswald und B.E. Hudson jr., J.Amer.Chem.Soc. 87, 311 (1965).
- 6) Übersicht: H.A. Skinner, Adv. Organomet. Chem. 2, 49 (1964).
- 7) Übersicht: H.A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, 4. Auflage 1964, S. 166.
- 8) W.P. Neumann, K. Rübsamen und R. Sommer, Chem.Ber. 100, i.Dr. (1967).