

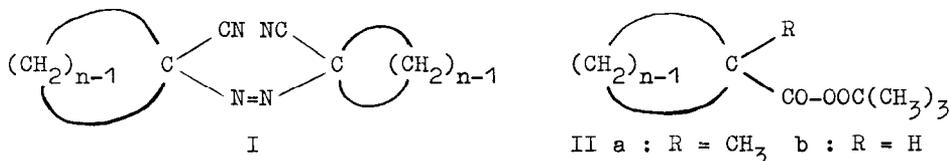
DER EINFLUSS DER RINGGRÖSSE AUF DIE BILDUNGSGESCHWINDIGKEIT
CYCLISCHER ALKYL RADIKALE

Peter Lorenz, Christoph Rüchardt und Erich Schacht

Organisch-chemisches Institut der Universität Münster

(Received in Germany 27 May 1969; received in UK for publication 10 June 1969)

Die Solvolysengeschwindigkeiten der Cycloalkyltosylate (1) bzw. 1-Methylcyclo-alkylchloride (2) wurden durch den Übergang eines pyramidalen sp^3 -Kohlenstoffs in ein planares sp^2 -Carboniumion und die dadurch verursachte Änderung der Ringspannung gedeutet (3) (s. Abb. 1). Die kinetischen Aziditäten cyclischer Kohlenwasserstoffe ermittelten jüngst A. STREITWIESER et. al. durch die Cäsium-cyclohexylamid-katalysierte Tritiodeprotonierungsmethode (4). Die lineare Beziehung zwischen J ($^{13}C-H$) und Tritium-Austauschgeschwindigkeit (4a) sowie die völlig andere Beeinflussung der Carbanionenbildung durch die Ringgröße (4b) (s. Abb. 1) als die der Carboniumionenbildung wurde durch eine pyramidale Struktur der cycl. Carbanionen gedeutet (4). Die Thermolysengeschwindigkeiten cyclischer Azo-bis-Nitrile I änderten sich mit der Ringgröße n völlig parallel mit den zitierten



Solvolysengeschwindigkeiten (5) (s. Abb. 1) und wurden als Argument für einen planaren Übergangszustand der Radikalbildung gewertet (4b). Wegen der Konjugation von Radikalzentrum und Nitrilgruppe (6) ist diese Aussage jedoch nicht verallgemeinerbar.

Wir verfolgten die Bildungsgeschwindigkeit cyclischer Alkylradikale aus den Cycloalkyl-percarbonsäure-tert.-butylestern IIa und IIb mit 3 - 12 Ringgliedern. In Tab. 1 und Abb. 1 finden sich die Geschwindigkeitskonstanten, die durch IR-spektroskopische Verfolgung der Peresterkonzentration bzw. Radikalabfangversuche mit Galvinoxyl ermittelt wurden.

lg k_{rel.}

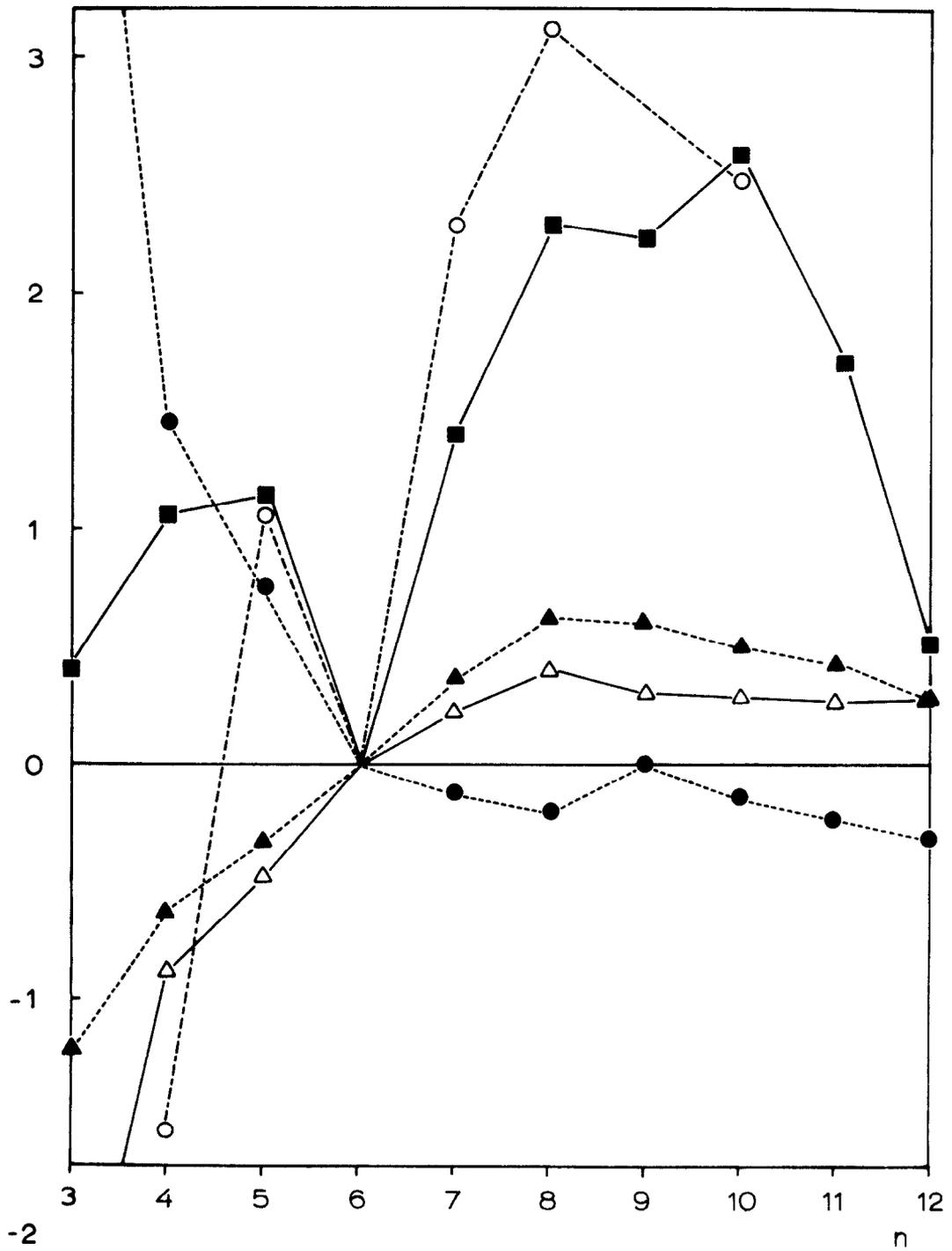


Abb. 1 Relative Geschwindigkeit der Bildung von Cycloalkyl-carboniumionen, -carbanionen und -radikalen. ■ Acetolyse von Cycloalkyltosylaten (1). ● Tritiodeprotonierung von Cycloalkanen durch Cäsium-cyclohexylamid (4) bei 50°. ○ Thermolyse der 1-Cyan-azo-cycloalkane in Toluol bei 80° (5). △ Thermolyse der 1-Methyl-cycloalkan-percarbonsäure-tert.-butylester (7) in Äthylbenzol bei 80° C (a); log k_{rel} tert.-Butylperacetat: -3.12; tert.-Butylperpivalat: -0.25; tert.-Butyl-1-methyl-cyclopropan-percarboxylat: -2.77. ▲ Thermolyse der Cycloalkan-percarbonsäure-tert.-butylester (8) bei 110° in Äthylbenzol (a); log k_{rel} tert.-Butylperacetat -1.20; tert.-Butylperisobutyrat: -0.02.

a) Verfolgt durch IR-spektroskopische Bestimmung der Peresterkonzentration.

Tab. 1 Bildungsgeschwindigkeit (Sek^{-1}) cyclischer Alkylradikale aus den Persäureestern IIa und IIb in Äthylbenzol.

n	$10^4 k_{IR}$ (IIa) (7) 80°	$10^3 k_{IR}$ (IIb) (8) 110°	$10^6 k_{Galvinoxyl}$ 49.3° (IIa) (7)
3	0.016	0.042	-
4	1.10	0.161	1.10
5	3.08 ₅	0.323	3.09
6	9.23 ₅	0.690	10.45
7	15.50	1.565	17.94
8	23.25	2.945	27.82
9	18.85	2.77	20.59
10	17.74	2.25	22.17
11	17.35	1.91	20.99
12	16.15	1.32	15.88

Folgende Fakten sprechen für nicht planare Übergangszustände der Radikalbildung aus II: Der Einfluß der Ringgröße auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Perester II ist wesentlich kleiner als auf die Solvolyse oder die Azonitril-Homolyse. Besonders charakteristisch ist das Fehlen eines Minimums der Zerfallskonstante von II bei den Vertretern mit sechsgliedrigem Ring. Das Auftreten dieses Minimums (1,2) ist charakteristisch für die Bildung von Ketonen oder von sp^2 -hybridisierten-Zwischenstufen aus voll sp^3 -hybridisierten Cycloalkanen (1, 2, 5, 9). Auch bei anderen Reaktionen zur Bildung einfacher cyclischer Alkylradikale fehlt das starke Minimum beim Sechsring (10). Den größeren Zerfallskonstanten von II ($n = 7 - 12$) als II ($n = 6$) stehen kleinere Aziditäten der entsprechenden Cycloalkane C_nH_{2n} ($n = 7 - 12$) als des Cyclohexans gegenüber. Dies weist darauf hin, daß die Zerfallskonstanten der cycl. Perester durch einen polaren Effekt (11) bestimmt und von sterischen Einflüssen nur zweitrangig verändert werden. Abb. 2 zeigt, daß die Geschwindigkeitskonstanten grob parallel mit abnehmender ^{13}C -H-Kopplungskonstante der entsprechenden Cycloalkane (4,12) zunehmen. Im Übergangszustand des Peresterzerfalls treten positive Partialladungen auf (11). Parallel mit dem Abnehmen des s-Charakters der C-H Bindung in Cycloalkanen steigt die Stabilität der Übergangszustände der Peresterfragmentierung (11) an. Cyclische Radikale sollen mit Ausnahme des Cyclopropylradikals nach der Analyse ihrer ESR-Spektren eine planare Struktur besitzen (13). Ihre Bildung über einen nicht planaren Übergangszustand ist daher unerwartet (14).

Die durch Radikalabfangversuche ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Radikalbildung in Tab. 1 ergeben fast die gleiche Abhängigkeit von der Ringgröße. Aus den Abweichungen läßt sich auf eine geringe Abnahme der Käfigrekombination im mittleren Ringgebiet schließen. Durch das genaue Studium der Käfigrekombination und der Konkurrenzkonstanten cyclischer Radikale bei der Reaktion mit $BrCCl_3$ und CCl_4 (14) (C_5H_9 : $r \sim 662$; C_6H_{11} : $r \sim 566$) (14) hoffen wir Rückschlüsse auf die Struktur der Cycloalkylradikale ziehen zu können. Die bisher nur qualitativ erfaßten Reaktionsprodukte sind mit dem homolytischen Zerfall im Einklang.

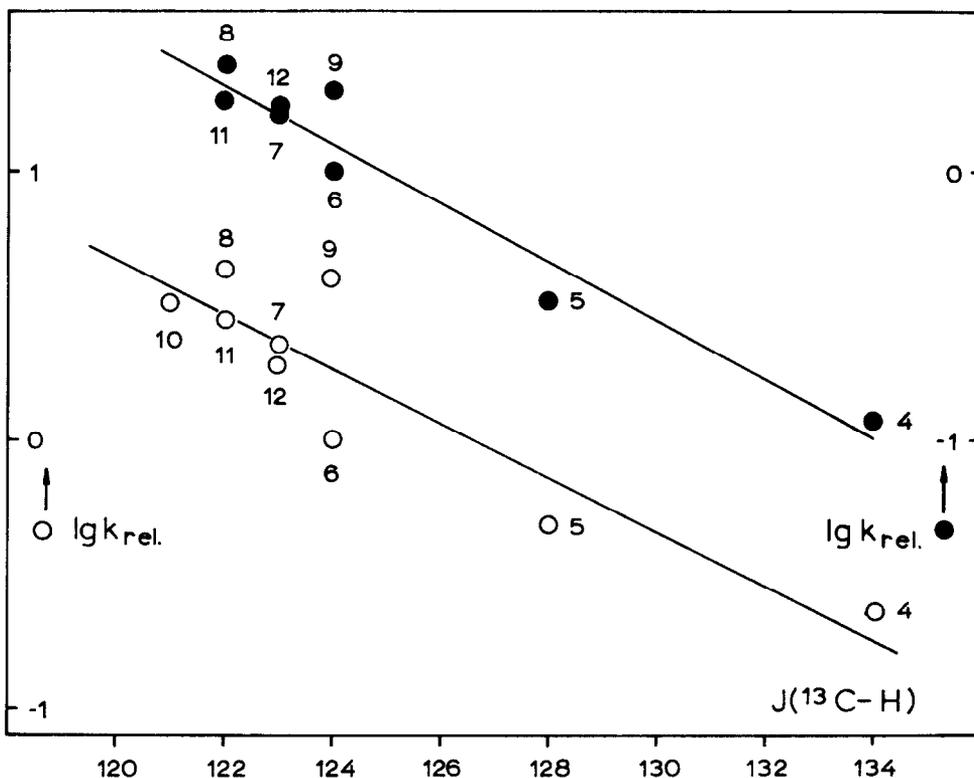


Abb. 2 Korrelation der Zerfallskonstanten der Perester IIa (●) und IIb (○) und der Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ cyclischer Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, den Chemischen Werken Hüls und Prof. Dr. G. Wilke für Chemikalien-spenden.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) H. C. BROWN u. G. HAM, J. Amer. chem. Soc. 78, 2735 (1956); R. HECK u. V. PRELOG, Helv. chim. Acta 38, 1541 (1955)
- 2) H. C. BROWN u. M. BORKOWSKI, J. Amer. chem. Soc. 74, 1894 (1952); H. C. BROWN, R. S. FLETCHER u. R. B. JOHANNESSEN, J. Amer. chem. Soc. 73, 212 (1951)

- 3) s. a. E. ELIEL, Stereochemistry of Carbon Compounds, Mc.Graw-Hill, 1962 S. 268
- 4) a A. STREITWIESER, R. A. CALDWELL u. W. R. YOUNG, J. Amer. chem. Soc. 91, 529 (1969)
b A. STREITWIESER u. W. R. YOUNG, J. Amer. chem. Soc. 91, 529 (1969)
- 5) C. G. OVERBERGER, H. BILETCH, A. B. FINESTONE, J. LILKER u. J. HERBERT, J. Amer. chem. Soc. 75, 2078 (1953)
- 6) s. jedoch G. A. RUSSELL u. J. LOKENSGARD, J. Amer. chem. Soc. 89, 5059 (1967)
- 7) Dissertation E. SCHACHT, Universität Münster, in Vorbereitung
- 8) Diplomarbeit P. LORENZ, Universität München 1969
- 9) s.z.B. E. L. ELIEL, N. L. ALLINGER, S. J. ANGYAL u. G. A. MORRISON, Conformational Analyses, Interscience Publ. New York 1965, S. 112; N. L. ALLINGER, J. A. HIRSCH, M. A. MILLER u. I. J. TYMINSKI, J. Amer. chem. Soc. 91, 337 (1969)
- 10) Lit. bei R. F. BRIDGER u. G. A. RUSSELL, J. Amer. chem. Soc. 85, 3754 (1963); s. a. A. S. GORDON u. S. R. SMITH, J. Phys. Chemistry 66, 521 (1962)
- 11) Übersichten bei C. RÜCHARDT, Fortschr. chem. Forsch. 6, 251 (1966); R. BRESLOW, Org. Reaction Mechanisms, 1. Aufl., S. 220, W. A. Benjamin Inc., New York 1965
- 12) C. S. FOOTE, Tetrahedron Letters 579 (1963)
- 13) R. S. DRAGO u. H. PETERSEN, J. Amer. chem. Soc. 89, 5774 (1967); S. OGAWA u. R. W. FESSENDEN, J. chem. Phys. 41, 994 (1964); s. a. F. R. JENSEN, L. H. GALE u. J. E. RODGERS, J. Amer. chem. Soc. 90, 5793 (1968) u. R. C. FORT u. P. v. R. SCHLEYER, H. HART u. G. J. KARABATSOS, Advances in Alicyclic Chemistry I, Academic Press, New York - London 1966, S. 284
- 14) Vgl. hierzu C. RÜCHARDT, K. HERWIG u. S. EICHLER, Tetrahedron Letters 1969, 421; R. C. FORT u. R. E. FRANKLIN, J. Amer. chem. Soc. 90, 5268 (1968). Die Kinetik des Peresterzerfalls eignet sich demnach nicht zur Abschätzung sterischer Effekte bei Solvolysereaktionen (15). Über entsprechende Versuche mit besser geeigneten Radikalgeneratoren hoffen wir zu berichten.
- 15) s.z.B. P. D. BARTLETT u. J. M. McBRIDE, J. Amer. chem. Soc. 87, 1727 (1965) u. zit. Lit.