

STEREOCHEMIE UND GESCHWINDIGKEIT ELEKTROCYCLISCHER
RINGÖFFNUNGSREAKTIONEN VON CYCLOPROPYLRADIKALEN I

Scarlett Sustmann und Christoph Rüchardt

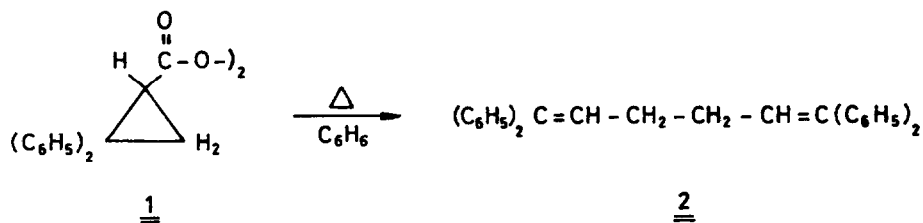
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster

Andreas Bieberbach und Gernot Boche

Institut für Organische Chemie der Universität München

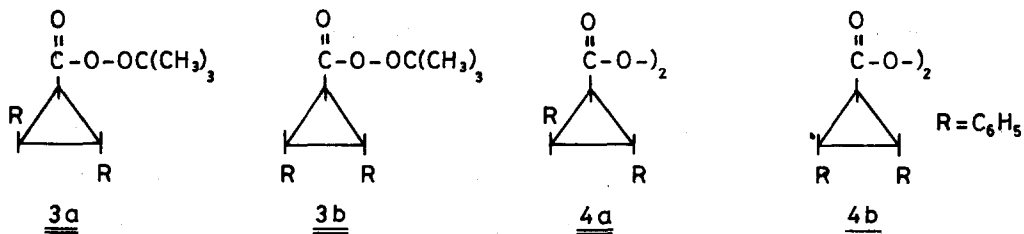
(Received in Germany 4 October 1972; received in UK for publication 16 October 1972)

Während die Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie ^{1,2)} und andere theoretische Ansätze ^{3,4)} für die Ringöffnung von Cyclopropylkationen ⁵⁾ und Cyclopropylanionen ⁶⁾ (bzw. isoelektronische Verbindungen ⁷⁾) eindeutig einen disrotatorischen bzw. konrotatorischen Verlauf voraussagen, der experimentell bestätigt wurde, fehlte für die Ringöffnung von Cyclopropylradikalen die Übereinstimmung in der theoretischen Voraussage ¹⁻⁴⁾. SCF-Rechnungen zufolge weist die Disrotation des unsubstituierten Cyclopropylradikals eine Aktivierungsenergie von -25 - 30 kcal/Mol auf ^{4a,c,d)}, während die Konrotation -10 kcal/Mol teurer ist ⁴⁾. Experimentelle Ergebnisse zur Stereochemie der Ringöffnung liegen nicht vor. Ringöffnungsreaktionen von Cyclopropylradikalen wurden dagegen beobachtet ^{4,8)}. Greig und Thynne ⁹⁾ bestimmten die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung des Cyclopropylradikals in der Gasphase mit 20 bis 22 kcal/Mol. Substituierte Radikale, wie z.B. das 2.2-Diphenylcyclopropylradikal gehen diese Reaktion wesentlich leichter ein ^{8b)}. Bei der Thermolyse des Diacylperoxids 1 in Benzol entstand 1.1.6.6-Tetraphenylhexadien (1.5) 2 in guter Ausbeute ^{8b)}.



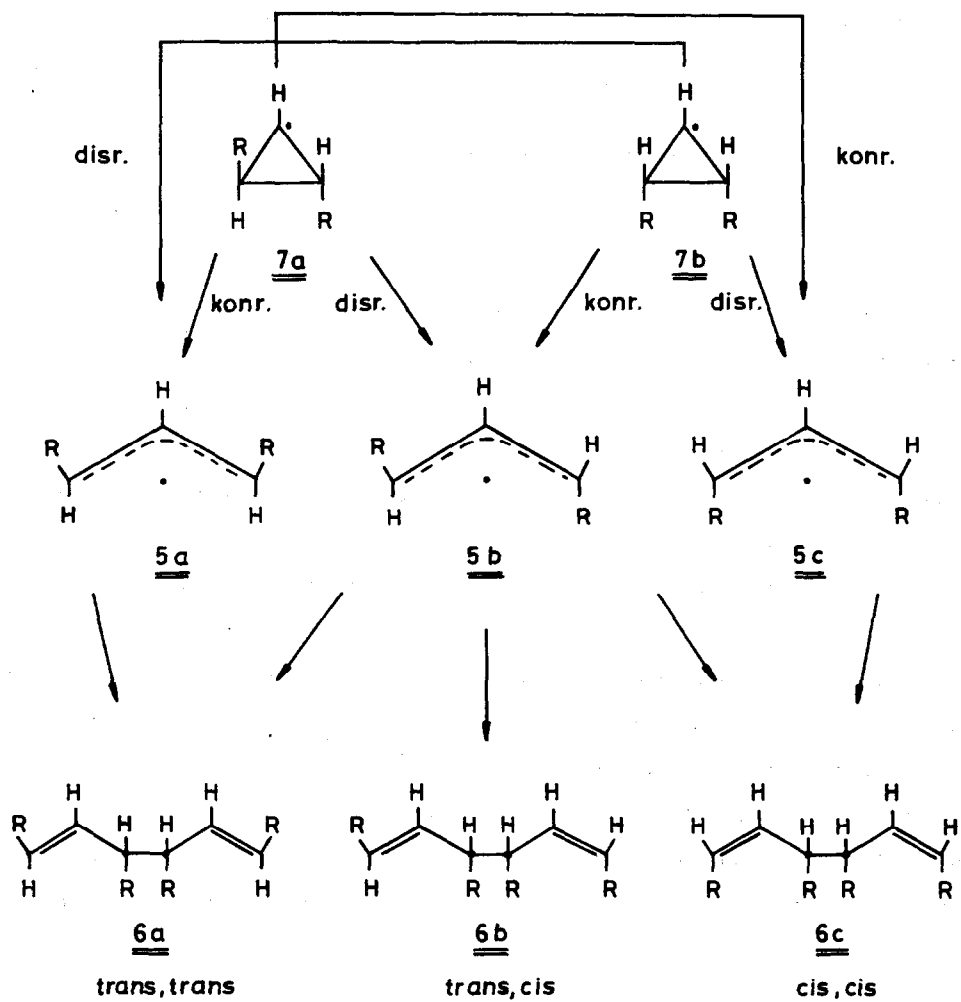
2.2.3-Triphenylcyclopropan-carbonyl-peroxid gibt nach Thermolyse in Benzol bei 80° 25% 1.1.3.4.6.6-Hexaphenylhexadien (1.5)¹⁰⁾.

Zur Untersuchung der Stereochemie der Ringöffnung von Cyclopropylradikalen untersuchten wir die Thermolyse der stereoisomeren 2.3-Diphenylcyclopropan-percarbonsäureester 3a und 3b (130° in Äthylbenzol, Mesitylen, Cumol, Dekalin und Benzol) (Versuche in Münster) sowie der entsprechenden Diacylperoxide 4a¹¹⁾ und 4b (in Benzol bei 80° , in Äthylbenzol bei 130° und in Benzonitril bei 150°) (Versuche in München)



Da aus den stereoisomeren 1.3-Diphenylallylradikalen 5a-c durch Dimerisation drei stereoisomere Hexadiene (6a-c), jeweils als Diastereomerenpaar entstehen, können, ist im Prinzip die Möglichkeit gegeben, aus der Zusammensetzung der Produkte 6a-c Rückschlüsse auf die Stereochemie der Ringöffnungsreaktion der 2.3-Diphenyl-cyclopropylradikale 7a,b zu ziehen (s. Schema 1).

Das cis-2.3-Diphenyl-cyclopropylradikal 7b sollte bei disrotatorischer Ringöffnung Radikal 5a und evtl. 5c geben¹²⁾, bei konrotatorischem Reaktionsverlauf das Radikal 5b. Für das trans 2.3-Diphenylcyclopropylradikal 7a ist die Voraussage gerade umgekehrt. Aus einem der Cyclopropylradikale 7 müssten die diastereomeren Hexadiene 6a und evtl.¹²⁾ 6c mit trans, trans- bzw. cis, cis-Stereochemie entstehen, aus dem anderen die Diastereomerenpaare aller drei Hexadiene 6a-c. Durch gaschromatographische Analyse¹³⁾ der Hexadiene 6 im Rohprodukt und NMR-Analyse nach DC-Trennung liess sich zeigen, dass aus 3a und 3b sowie 4a und 4b das gleiche Isomergemisch zweier Hexadiene 6 im Verhältnis 1:1 entsteht. Kugelrohrdestillation im Hochvakuum, Dünnschichtchromatographie und fraktionierte Kristallisation aus Ather-Petroläther lieferte die beiden Hexadiene 6 mit Schmp.

Schema 1 (R = C₆H₅)

140.5 - 141.5° (farblose Nadeln) bzw. 138 - 142° (farblose Quader) rein. Beim Misch-Schmelzpunkt zeigten sie eine Depression. Sie wurden durch Analyse, IR-, NMR- und Massenspektren charakterisiert. Es handelt sich um die beiden Diastereomeren von 6a mit trans-trans Konfiguration, die im IR-Spektrum starke Banden bei 964 bzw. 973 cm^{-1} aufweisen. Die Lage dieser Banden ist für trans-substituierte Doppelbindungen charakteristisch¹⁴⁾. Auch die UV-Spektren kennzeichnen die trans-trans Konfiguration der beiden Diastereomeren. Während die Bandenlagen (253.5 $\text{m}\mu$; 285.7 $\text{m}\mu$; 293.5 $\text{m}\mu$) und deren Extinktionskoeffizienten ($\log \epsilon = 4.33$; 3.87; 3.51) mit den Daten trans-substituierter Styrole annähernd identisch sind¹⁵⁾, weichen die Werte der entsprechenden cis-Verbindung erheblich ab¹⁶⁾.

Das Entstehen der beiden Isomeren im Verhältnis 1:1 lässt sich auch nur durch Dimerisation eines Radikals zu einem Diastereomerenpaar zwanglos deuten¹⁷⁾.

Wir nehmen an, dass die Stereoisomerisierung der Allylradikale 5b-c¹⁸⁾ zum stabilsten Isomeren 5a unter den Versuchsbedingungen schneller abläuft als die Dimerisation. Aus den Reaktionsprodukten konnte daher keine Information über den stereochemischen Verlauf der Ringöffnungsreaktion gewonnen werden. Versuche in gleicher Richtung haben nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn gewährleistet ist, dass 1. die Ringöffnung der Cyclopropylradikale wesentlich schneller verläuft als die Stereoisomerisierung der entstehenden Allylradikale; und 2. eine Abfangreaktion für die Allylradikale möglich ist, die ebenfalls schneller verläuft als die Stereoisomerisierung, andererseits aber nicht oder nur unvollkommen mit der Ringöffnungsreaktion der Cyclopropylradikale konkurriert. Versuche, ein derartiges Reaktionssystem zu finden sind in Bearbeitung.

S.S. und C.R. danken dem Landesamt für Forschung Dusseldorf und dem Fonds der Chemischen Industrie, A.B. und G.B. der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Forderung dieser Arbeit.

LITERATURZITATE

- 1) R.B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. **8**, 781 (1969)
- 2) H.C. Longuet Higgins, E.W. Abrahamson, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2045 (1965)

- 3) G. Boche, G. Szeimies, Angew. Chem. **83**, 978 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. **10**, 911 (1971)
- 4)a. M.J.S. Dewar, S. Kirschner, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4290 (1971)
b. M.J.S. Dewar, Fortschr. Chem. Forsch. **23**, 1 (1971)
c. G. Szeimies, G. Boche, Angew. Chem. **83**, 979 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. **10**, 912 (1971)
d. E. Haselbach, Helv. Chim. Acta, **54**, 2257 (1971)
e. D.T. Clark, D.B. Adams, Nature **233**, 121 (1971)
- 5)a. P.v.R. Schleyer, T.M. Su, M. Saunders, J. Rosenfeld, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5174 (1969)
b. U. Schöllkopf, Angew. Chem. **80**, 603 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. **7**, 588 (1968)
c. C.H. De Puy, Acc. Chem. Research **1**, 33 (1968)
- 6) R. Huisgen, P. Eberhard, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1345, 1346 (1972)
- 7) R. Huisgen, W. Scheer, H. Huber, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1753 (1967)
R. Huisgen, XXIII. International Congress of Pure and Applied Chemistry, Special Lectures vol. 1, p. 175, Butterworths, London 1971
- 8)a. P.J. Krusic, J.P. Jenson, J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4566 (1969)
b. H.M. Walborsky, J.C. Chen, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7573 (1970)
c. G. Wittig, V. Rautenstrauch, F. Wingler, Tetrahedron Suppl. **7**, 189 (1965)
- 9) G. Greig, J.C.J. Thynne, Trans. Far. Soc. **62**, 3338 (1966); **63**, 1369 (1967)
- 10) Diplomarbeit A. Bieberbach, Universität München 1972
- 11) J.C. Chen, Tetrahedron Letters **1971**, 3669, untersuchte unabhängig die Thermolyse von 4a ohne Angaben über die Konfiguration des entstandenen Tetraphenylhexadiens (1.5) 6 zu machen.
- 12) Die Ringöffnung zum Radikal 5c ist wohl stereochemisch stark benachteiligt; s. hierzu Lit 5 und 7)
- 13) Bedingungen: SE 30/18; 170 - 210⁰; 27 ml H₂/Min
Unter diesen Bedingungen waren die Hexadiene thermisch stabil.
- 14) L.J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen Ltd. London, 1958

- 15) a. L. Skattebøl und J.D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4085 (1958)
b. G.A. Jeffrey, H.P. Moch und S.C. Nyburg, J. Chem. Soc. 1948, 1123
c. C.G. Overberger und D. Tanner, J. Amer. Chem. Soc. 77, 369 (1955)
- 16) L.D. Bergelson, V.A. Vaver, L.I. Barsukow und M.M. Shemyakin, B1. Acad. Sci. USSR Chem. Div. 1963, 963
- 17) W.G. Brown, D.E. Mc Clure, J. org. Chem. 35, 2036 (1970)
- 18) Zur Konfigurationsstabilität von Allylradikalen s. R.J. Crawford, J. Hamelin, B. Strehlke, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3810 (1971)
C. Walling, W. Thaler, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3877 (1961)