

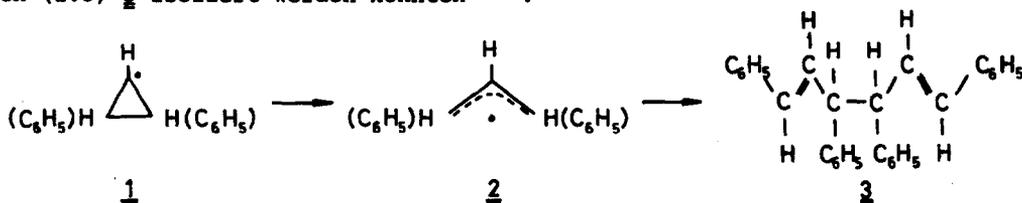
STEREOCHEMIE UND GESCHWINDIGKEIT ELEKTROCYCLISCHER  
RINGÖFFNUNGSREAKTIONEN VON CYCLOPROPYLRADIKALEN II

Scarlett Sustmann und Christoph Rüchardt

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster

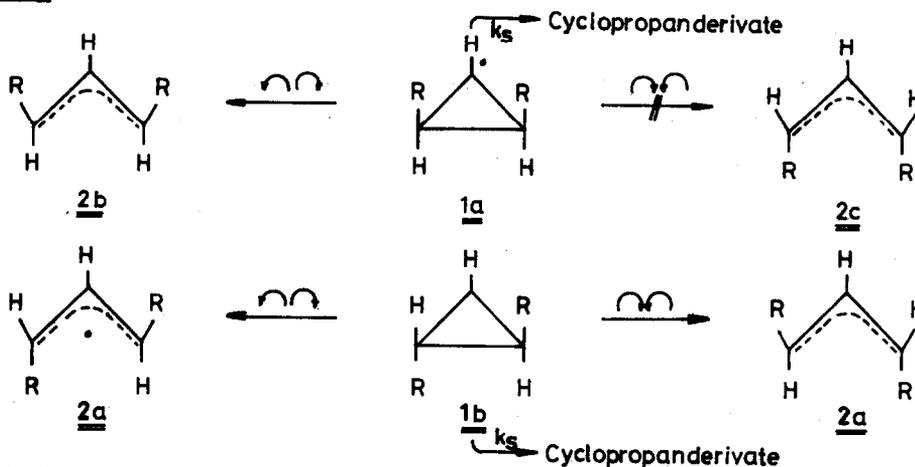
(Received in Germany 4 October 1972; received in UK for publication 16 October 1972)

Im Gegensatz zum unsubstituierten Cyclopropylradikal erleiden die stereoisomeren 2.3-Diphenyl-cyclopropylradikale 1 relativ leicht Ringöffnung zu 1.3-Diphenylallylradikalen 2, deren Folgeprodukte meso- und D,L-1.3.4.6-Tetraphenyl-hexadien (1.5) 3 isoliert werden konnten <sup>1,2</sup>.



Da die stereoisomeren 1.3-Diphenylallylradikale 2 unter den Bedingungen der Erzeugung von 1 nicht konfigurationsstabil sind <sup>1)</sup>, war es nicht möglich, aus der Stereochemie von 3, Rückschlüsse auf den conrotatorischen oder disrotatorischen Verlauf der Ringöffnung stereoisomerer 2.3-Diphenyl-cyclopropylradikale 1 zu ziehen <sup>1)</sup>. Es wurde daher versucht, mit Hilfe des Konkurrenzprinzips Aussagen zu dieser Fragestellung zu erhalten.

Verläuft die Ringöffnung stereospezifisch disrotatorisch oder conrotatorisch, so sollte die Geschwindigkeit der Ringöffnung des cis-(1a) und des trans-2.3-Diphenyl-cyclopropylradikals (1b) mit unterschiedlicher Geschwindigkeit erfolgen, da aus einem der Radikale das trans, cis-1.3-Diphenylallylradikal 2a dabei primär gebildet wird, aus dem anderen das trans, trans- (2b) und/oder das cis-1.3-Diphenylallylradikal (2c). Für den von semiempirischen Mo-Rechnungen nach dem Mindo/2 und dem CNDO-Verfahren vorausgesagten <sup>3,4)</sup> disrotatorischen Verlauf ist dies im Schema 1 gezeigt.

Schema 1 (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

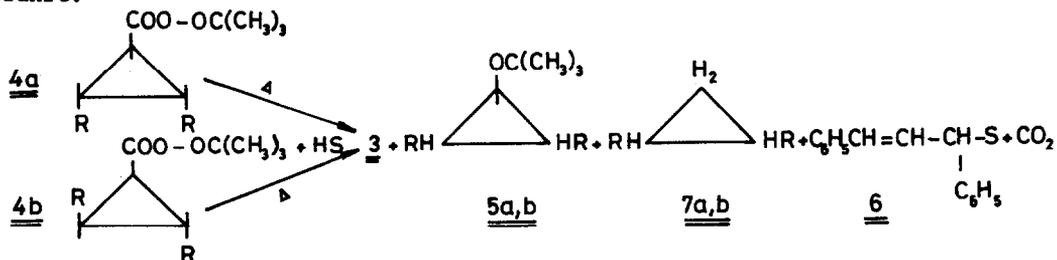
Die Aktivierungsenergie der Ringöffnung zu 2c ist mit Sicherheit wesentlich grösser als die der Bildung von 2b oder 2a, so dass man diesen Weg, wie es bei entsprechenden Ringöffnungen von Aziridinen <sup>5)</sup> und Cyclopropylkationen <sup>6)</sup> gefunden wurde, ausschliessen kann.

Gelingt es, einen Teil der primär gebildeten Cyclopropylradikale 1a und 1b in einer für beide Radikale mit gleicher Geschwindigkeit  $k_s$  ablaufenden Konkurrenzreaktion abzufangen, so lassen sich aus den Konkurrenzkonstanten

$$r = \frac{k_1}{k_s} = \frac{\text{Produkte mit Allylgerüst}}{\text{Produkte mit Cyclopropylgerüst}}$$

Rückschlüsse auf die relative Geschwindigkeit der Ringöffnung,  $\frac{k_{1b}}{k_{1a}}$  der Radikale 1a und 1b ziehen.

Wir haben daher die zwei stereoisomeren 2.3-Diphenylcyclopropanpercarbonsäure-tert.-butylester 4a und 4b in einer Reihe von Lösungsmitteln SH unterschiedlicher H-Donoraktivität thermolysiert und eine vollständige Produktanalyse durchgeführt.



Tab.1 Produkte der Thermolyse der Perester 4a und 4b in verschiedenen Lösungsmitteln SH bei 130°

Solvens SH	Perester	% $\underline{6}^b$	% $\underline{3}^b$	% $\underline{7}^b$	% $\underline{5}^b$	% CO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	% $\underline{6+3}^a$	% $\underline{5+7}^a$	r	r <sub>b</sub> /r <sub>a</sub>
Aethylbenzol	4a	56.9	6.1	2.3	10.5	97.6	64.5	13.0	4.96	2.3
	4b	68.6	11.4	3.5	3.6	92.6	86.4	7.6	11.4	
Mesitylen	4a	46.3	17.3	1.5	12.7	96.5	66.0	14.7	4.5	2.0
	4b	54.6	24.5	4.1	4.5	93.7	84.4	9.2	9.2	
Cumol	4a	57.0	9.6	1.1	11.6	97.5	68.8	13.0	5.3	2.2
	4b	70.0	12.4	2.1	5.0	94.0	87.7	7.6	11.5	
Dekalin	4a	28.2	16.4	4.2	18.0	96.4	46.3	23.3	2.0	1.9
	4b	34.3	18.3	4.7	9.3	89.0	59.4	15.7	3.8	
Benzol	4a	--	22.9	0.8	8.0	--	22.9 <sup>b</sup>	8.8 <sup>b</sup>	(2.6)	(2.6)
	4b	--	38.9	--	5.7	--	38.9 <sup>b</sup>	5.7 <sup>b</sup>	(6.8)	

a = bezogen auf CO<sub>2</sub>-Ausbeute

b = bezogen auf eingesetzte Menge 4

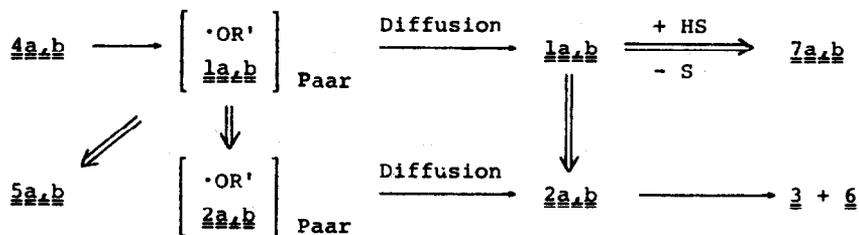
In allen Lösungsmitteln (s. Tab. 1) war die  $\text{CO}_2$ -Ausbeute unverändert hoch bei 90% oder darüber. Neben den Hexadienen 3 isolierte man zusätzlich gekreuzte Dimere 6<sup>7)</sup> der 1.3-Diphenyl-allylradikale 2 und der vom Solvens (durch Angriff der tert.-Butyloxiradikale) abgeleiteten Radikale  $\cdot\text{S}$ <sup>7)</sup>. Die Produkte mit Cyclopropangerüst 5 und 7 hatten jeweils die gleiche Stereochemie wie sie im Radikalgenerator 4a bzw. 4b vorgegeben war. Sämtliche Verbindungen wurden präparativ dünnschichtchromatographisch isoliert und durch Analyse, Gaschromatographie, Massenspektroskopie, IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Quantitative Analysen wurden durch Gaschromatographie in mehreren Parallelversuchen unter Verwendung von internen Standardsubstanzen durchgeführt.

Die Konstanz von  $k_g$  für die beiden Radikale 1a und 1b darf angenommen werden. Die zu 5ab führende Käfigrekombination erfolgt extrem schnell ( $k \sim 10^8 - 10^9 \text{ Sek}^{-1}$ ;  $\Delta H^\ddagger \leq 1 \text{ Kcal/Mol}$ )<sup>8)</sup> und ihr Anteil wird beim Persterzerfall nur geringfügig von sterischen Effekten beeinflusst<sup>9)</sup>.

Auch für die zu den Cyclopropanen führende Wasserstoffübertragung ist wegen der bekannt kleinen Selektivität der Cyclopropylradikale<sup>10,11)</sup> kein nennenswerter Geschwindigkeitsunterschied für 1a und 1b zu erwarten.

Obwohl der Reaktionsablauf komplexer ist als es dem einfachen Schema 1 entspricht (s. Schema 2) kann man in erster Näherung die einfache Definition der Konkurrenzkonstanten  $r$  bzw.  $k_{1b}/k_{1a}$  beibehalten, da in beiden Konkurrenzsystemen von Schema 2 ( $\rightleftharpoons$ ) die mit der Ringöffnung konkurrierenden Reaktionen mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen.

Schema 2 ( $\text{R}' = \text{tert.-Butyl}$ )



Diese Untersuchung hat zwei wichtige neue Ergebnisse geliefert:

1. Die Ringöffnung der 2.3-Diphenyl-cyclopropylradikale erfolgt mit der Geschwindigkeit  $k_1 \sim 10^8 - 10^9 \text{ Sek}^{-1}$

2. Die Ringöffnung erfolgt stereoselektiv da aus  $\underline{1b}$  weniger ( $\underline{5} + \underline{7}$ ) erhalten werden als aus  $\underline{1a}$ .

Eine eindeutige Interpretation der Konkurrenzkonstante  $r_b/r_a = k_{1b}/k_{1a} = 2$  ist nicht möglich. Nimmt man disrotatorische Ringöffnung von  $\underline{1a}$  und  $\underline{1b}$  an, dann müssen die Ringöffnungsreaktionen  $\underline{1a} \longrightarrow \underline{2b}$  und  $\underline{1b} \longrightarrow \underline{2a}$  gleiche Aktivierungsenergie besitzen. Bei conrotatorischer Ringöffnung müsste die Aktivierungsenergie für die Reaktion  $\underline{1a} \longrightarrow \underline{2a}$  um 1.1 Kcal/Mol grösser sein als für  $\underline{1b} \longrightarrow \underline{2b}$ . Da nach der oben geführten Diskussion der Absolutwert der Aktivierungsenergie der Ringöffnung von der Grössenordnung 1 Kcal/Mol ist, halten wir den disrotatorischen Verlauf für wahrscheinlicher.

Die hohe Geschwindigkeit der Ringöffnung lässt es hoffnungsvoll erscheinen, das in der vorhergehenden Mitteilung <sup>1)</sup> skizzierte Reaktionssystem zum Abfangen der stereoisomeren 1,3-Diphenylallylradikale vor ihrer Stereoisomerisierung durch bessere H-Donatoren (z.B.  $R_3SnH$ ) oder rasche Ligandenübertragung <sup>13)</sup> zu verwirklichen.

Dem Landesamt für Forschung, Düsseldorf und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

#### Literatur

- 1) I. Mitteilung, S. Sustmann, C. Rüchardt, A. Bieberbach und G. Boche Tetrahedron Letters 1972, vorstehend
- 2) J.C. Chen, Tetrahedron Letters 1971, 3669
- 3) G. Szeimies, G. Boche, Angew. Chem. 83, 979 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. 10, 912 (1971)
- 4) M.J.S. Dewar, S. Kirschner, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4290 (1971)  
M.J.S. Dewar, Fortschr. Chem. Forsch. 23, 1 (1971)
- 5) R. Huisgen, XXIII. International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston. Special Lectures, vol. 1, p. 175, Butterworths, London 1971
- 6) P.v.R. Schleyer, T.M. Su, M. Saunders, J. Rosenfeld, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5174 (1969)  
U. Schöllkopf, Angew. Chem. 80, 603 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. 7, 588 (1968); C.H. De Puy, Acc. Chem. Research 1, 33 (1968)
- 7) Für Äthylbenzol S· =  $C_6H_5-CH_2\dot{C}H_3$ ; Mesitylen: S· = 3,5-Dimethylbenzyl; Cumol:

- S· =  $\alpha$ -Cumyl; Dekalin: S· - isomere C<sub>10</sub>H<sub>17</sub> Radikale
- 8) R.A. Sheldon, J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5175 (1970)  
J.P. Engstrom, F.D. Greene, J. org. Chemistry **37**, 968 (1972)  
R.C. Neuman, J.V. Behar, J. org. Chemistry **36**, 657 (1971)  
J.A. Kerr, A.F. Trotman-Dickenson, Progr. React. Kinetics **1**, 106 (1961)
- 9) M. Gründmeier, Dissertation Universität Münster 1972
- 10) H.M. Walborsky, J.C. Chen, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7573 (1971)
- 11) Da die Selektivität der Cyclopropylradikale bei H-Übertragungsreaktionen geringer ist als die von Chloratomen<sup>10)</sup> sollten auch die absoluten Geschwindigkeitskonstanten bzw. Aktivierungsenergien ähnlich sein. Für H-Übertragung von Äthan auf Chloratome wurde bestimmt:  $k_2 = 4 \cdot 10^8$  l/Mol·Sek;  $E_a = 1.02$  Kcal/Mol<sup>12)</sup>
- 12) M.L. Poutsma in E.S. Huyser, Methods in Free Radical Chemistry Bd.1, S.79, Marcel Dekker, New York 1961
- 13) C.L. Jenkins, J.K. Kochi, J. org. Chemistry **36**, 3095, 3103 (1971)  
J.K. Kochi, XXIII. International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston, Special Lectures, vol. 4, p. 377, Butterworths, London 1971