

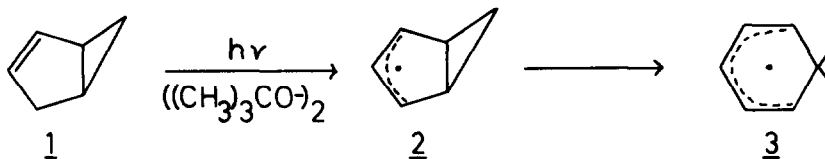
Umlagerungen von Radikalen mit Bicyclo-(3.1.0)-hexangerüst

Reiner Sustmann und Fritz Lübke

Organisch Chemisches Institut der Universität Münster, 44 Münster, Deutschland

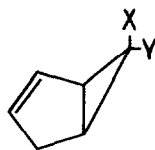
(Received in Germany 8 June 1974; received in UK for publication 1 July 1974)

Im Zusammenhang mit dem Studium der Struktur und Umlagerungsfähigkeit bicyclischer Radikale haben wir Systeme mit Bicyclo-(3.1.0)-hexangerüst untersucht ¹. Bicyclo-(3.1.0)-hex-2-en (1) ² wurde nach der Methode von Kochi und Krusic ³ in Reinsubstanz in Gegenwart von Di-*t*-butylperoxid im ESR-Spektrometer (Varian E3, 1 kW Philips Hg-Höchstdrucklampe) photolysiert. Das hierbei gebildete Bicyclo-(3.1.0)-hexenylradikal 2 wurde auf seine Umlagerungsfähigkeit in das Cyclohexadienylradikal 3 geprüft. Das Spektrum von 2 (Kopplungsparameter Tab. 1, die Zuordnung der Kopplungskonstanten folgt aus dem Vergleich mit Spektren bekannter Allylradikale ^{3,4} sowie aus der Konsistenz der in Tab. 1 aufgeführten Daten) ist im Temperaturbereich von -80° bis +70°C sichtbar, ohne daß die Signale von 3 ⁵ zu beobachten sind. Allerdings tritt die gesuchte Umlagerung ein, wenn man 1 in Gegenwart äquimolarer Mengen von Di-*t*-butylperoxid in Chlorbenzol 15 Stdn. bei 130° thermolysiert. Gaschromatographisch wurden 35% Benzol als Folgeprodukt von 3 bestimmt. Produkte einer vinylogenen Cyclopropylcarbinyl - Homoallylradikalumlagerung, wie sie für die Umsetzung von Bicyclo-(3.1.0)-hexan mit *t*-Butylhypochlorit gefunden wurden ⁶, konnten nicht nachgewiesen werden.



Neben dem unsubstituierten 1 wurden die in 6-Stellung substituierten Derivate 4 - 3 untersucht. Aus 4a ⁷ wurde in Gegenwart von Di-*t*-butylperoxid im Temperaturbereich von -80° bis +25°C das Radikal 4b erzeugt (Kopplungsparameter Tab. 1). Die Möglichkeit der Umlagerung in das Cyclohexadienylsystem konnte bei der Thermolyse (130°, 15 Stdn. in Chlorbenzol in Gegenwart äqui-

molarer Mengen von Di-*t*-butylperoxid) durch gaschromatographische Bestimmung von 3.6% Benzoesäureäthylester gezeigt werden. Weitere leichtflüchtige Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.



4a-8a

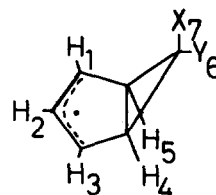
4: X=H, Y=CO₂C₂H₅

5: X=H, Y=CO₂H

6: X=CO₂H, Y=H

7: X=H, Y=CO₂C(CH₃)₃

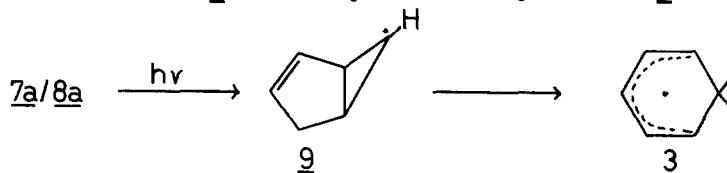
8: X=CO₂C(CH₃)₃, Y=H



4b-8b

Die aus 5a und 6a⁸ mit der gleichen Methode erzeugten Radikale zeigen im Temperaturbereich von -100° bis 0°C identische ESR-Spektren (Tab. 1). Kleine Abweichungen ergeben sich als Folge nicht absolut gleicher Meßtemperaturen. Da das unsubstituierte System 2 unterschiedliche Kopplungsparameter für die Wasserstoffatome der Cyclopropanbrücke aufweist, deutet die gleich große Kopplungskonstante für dieses Wasserstoffatom in den aus 5a und 6a erhaltenen Spektren auf eine Umlagerung eines der beiden Primärradikale selbst bei -100°. Eine Untersuchung der Verbindung 5a und 6a bei noch tieferen Temperaturen war wegen Lösungsschwierigkeiten nicht möglich. Wahrscheinlich ist, daß die endo-(6b) zur exo-Verbindung (5b) isomerisiert. Wie bei den Bicyclo-(3.1.0)-hex-2-en-6-carbonsäuren sollte diesem Radikal die größere thermodynamische Stabilität zukommen.

Die Photolyse der Perester 7a und 8a wurde unternommen, um die Umlagerungsfähigkeit des Radikals 2 in das Cyclohexadienylradikal 3 zu prüfen.



Im Temperaturbereich von -100° bis 0°C findet man für beide Verbindungen gleiche ESR-Spektren, die wiederum mit denen aus den Carbonsäuren 5a und 6a erhaltenen identisch sind (Tab. 1). Die größere Löslichkeit von 8a in Cyclopropan ermöglichte eine Untersuchung bis -125°C. Das ESR-Spektrum (Tab. 1) unterscheidet sich im wesentlichen in 2 Kopplungskonstanten. Der Wert für die Wasserstoffatome der Brückenkopfkohlenstoffatome ist um 1.4 Gauss größer, die

Tab. 1: Kopplungskonstanten der durch Photolyse erzeugten Radikale 2, 4a - 8a
in Gauss

Ausgangs- verb.	T °C	Radikal	α_{H_2}	α_{H_1/H_3}	α_{H_4/H_5}	α_{H_6}	α_{H_7}	
<u>1</u>	-78	<u>2</u>	2.54	13.66	12.60	3.75	3.55	
<u>4a</u> a)	-15	<u>4b</u>	2.58	13.38	10.43	--	3.48	$CH_2 = 0.29$
<u>5a</u> b)	-10	<u>5b</u>	2.56	13.47	10.38	--	3.48	
<u>6a</u> a)	-50	<u>5b</u>	2.57	13.50	10.36	--	3.49	
<u>7a</u> b)	-10	<u>5b</u> o. <u>7b</u>	2.55	13.56	10.39	--	3.48	
<u>8a</u> b)	-40	<u>5b</u> o. <u>7b</u>	2.55	13.45	10.41	--	3.48	
<u>8a</u> c)	-120	<u>6b</u> o. <u>8b</u>	2.55	13.67	11.77	3.84	--	

a) Lösungsmittel Trichloräthylen; b) Lösungsmittel Fluortrichlormethan; c) Lösungsmittel Cyclopropan

Kopplungskonstante des Wasserstoffatoms in der Cyclopropanbrücke ist um 0.36 Gauss verschieden. Da die anderen Kopplungskonstanten mit denen der weiteren Systeme praktisch übereinstimmen, muß das Spektrum dem Radikal 8b oder 6b zugeordnet werden. Die größere Kopplungskonstante des Brückenkopfwasserstoffatoms für die endo Verbindung folgt zwanglos aus der Aufweitung der bicyclischen Struktur durch den endoständigen Carbonsäurerest. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß bei $-110^{\circ}C$ nebeneinander die Radikale 7b oder 5b und 8b oder 6b vorliegen.

Die Photolyse der Bicyclo-(3.1.0)-hex-2-en-6-percarbonsäure-t.-butylester bei Temperaturen bis 0° führt also nicht zur Abspaltung von Kohlendioxid und zur Ausbildung des Radikals 9. Das aus dem zweistufigen Zerfall von 7a und 8a primär hervorgehende Carboxylradikal stabilisiert sich offenbar durch intra- oder intermolekulare Wasserstoffabstraktion, wobei Radikale mit Bicyclo-(3.1.0)-hexenylgerüst entstehen. Inwieweit es sich bei den ausschließlich beobachteten Signalen um die Spektren der Carbonsäuren 5b und 6b oder um die Radikale mit intakter Perestergruppierung 7b und 8b handelt, läßt sich derzeit noch nicht entscheiden. Denkbar ist, daß durch Spaltung von 7a und 8a gebildete t.-Butoxyradikale intermolekular das allylische Wasserstoffatom eines weiteren Moleküls Ausgangsmaterials abspalten. Die beobachtete endo-exo Isomerisie-

ung kann nur eine sehr kleine Aktivierungsenergie benötigen. Der Mechanismus der Umlagerung muß noch untersucht werden. Eine Möglichkeit ist eine reversible Cyclopropylcarbinyl - Homoallylradikalumlagerung. Der Weg, der von Müller für die Umsetzung der endo-exo isomeren Bicyclo-(3.1.0)-hex-2-en-6-carbonsäureäthylester mit N-Bromsuccinimid formuliert wird, scheint auszuschließen. Es sind noch andere Wege denkbar, die derzeit experimentell geprüft werden.

Über das Thermolyseverhalten der Perester 7a und 8a wird gesondert berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

1. Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung, Stuttgart, 1.-4.4. 1974
2. P. K. Freeman, M. F. Grostic und F. A. Raymond, J. Org. Chem. 30, 771(1965)
3. J. K. Kochi und P. J. Krusic, Chem. Soc., Spec. Publ., No.24(1970)
4. Dissertation H. Trill, Universität Münster, voraussichtlich 1974
5. R. W. Fessenden und R. H. Schuler, J. Chem. Phys. 38, 773(1963)
6. P. K. Freeman, F. A. Raymond, J. C. Sutton und W. R. Kindley, J. Org. Chem. 33, 1448(1968)
7. B. Föhlisch, Chem. Ber. 97, 88(1964)
8. J. Meinwald, S. S. Labana, M. S. Chadha, J. Amer. Chem. Soc. 85, 582(1963)
9. E. Müller, Tetrahedron Letters 1974, 1835