

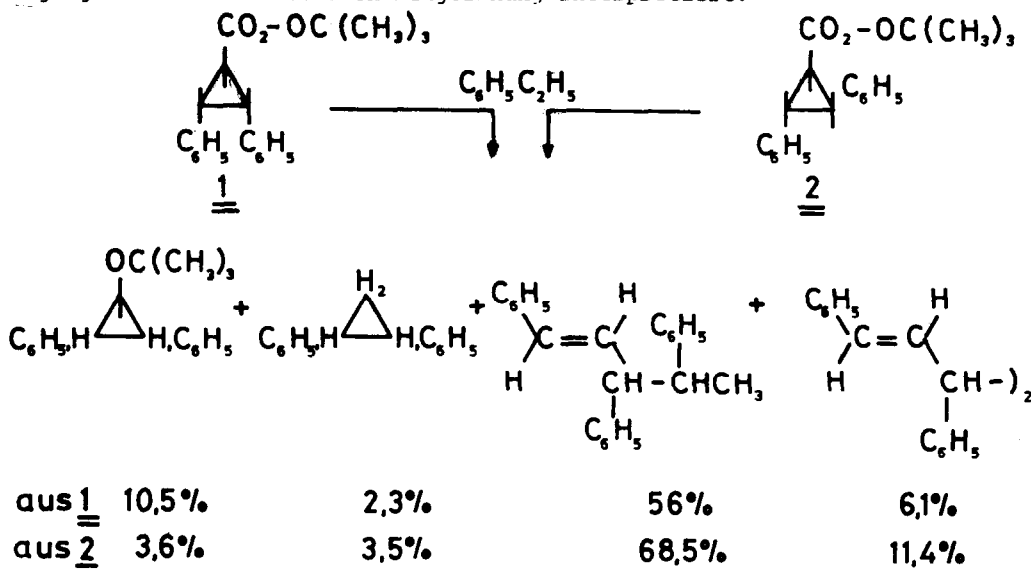
RINGÖFFNUNGSREAKTIONEN VON CYCLOPROPYLRADIKALEN III.

DISROTATORISCHE RINGÖFFNUNG.

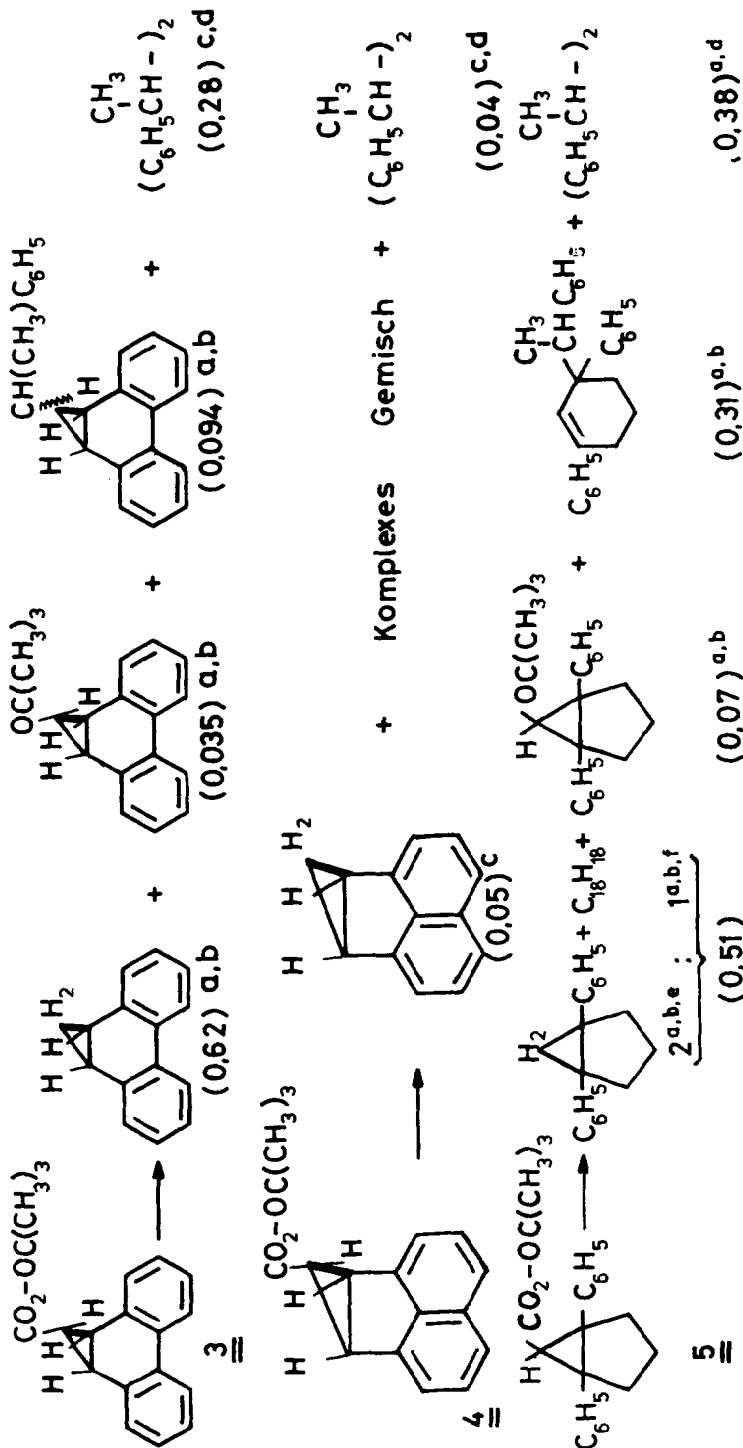
A. Barmetler, C. Rüdhardt*, R. Sustmann, S. Sustmann, R. Verhülsdonk,
 Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg und
 Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster

(Received in Germany 14 October 1974; received in UK for publication 31 October 1974)

Quantenchemische Arbeiten zum stereochemischen Verlauf der Ringöffnung von Cyclopropyl- zu Allylradikalen sagen übereinstimmend eine stereoselektive, teilweise sogar eine stereospezifische Bevorzugung der Disrotation voraus¹⁾. In vorhergehenden Arbeiten²⁾ hatten wir bei der Thermolyse der cis- und trans-2.3-Diphenyl-cyclopropan-percarbonsäure-tert.-butylester³⁾ 1 und 2 unterschiedliche Ausbeuten an Produkten mit Cyclopropyl- und Allylstruktur isoliert und die in verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Ergebnisse durch eine Bevorzugung der disrotatorischen Ringöffnung interpretiert.

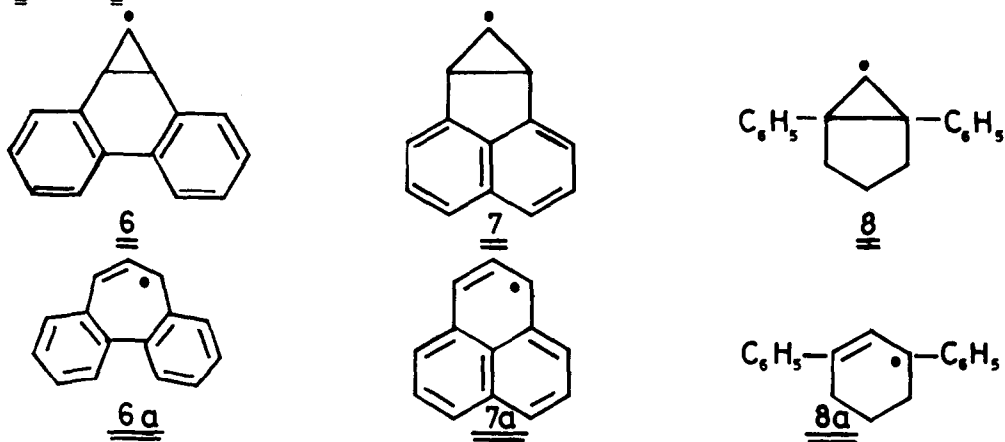


Um experimentell zu prüfen, ob disrotatorische Ringöffnung von Cyclopropylradikalen möglich ist⁴⁾, bearbeiteten wir die Thermolyse der Perester 3 bis 5 in Äthylbenzol bei 130°C.



Produkte der Thermolyse der Persäureester 3 - 5 in Äthylbenzol bei 130°C; Ausb. in Mol/Mol Persäureester, gaschromatographisch bestimmt; die Strukturzuordnung erfolgt: a) ¹H-NMR-spektroskopisch, b) massenspektroskopisch, c) GC-Vergleich mit authentischer Probe, d) 1:1-Gemisch aus meso- und D,L-2.3-Diphenylbutan, e) Elementaranalyse, f) Struktur nicht gesichert, jedoch kein Folgeprodukt einer Ringöffnung^a, g) Ausb. bezogen auf die CO₂-Ausb. vor 768.

Erstaunlich ist, daß aus der Thermolyse von 3⁵⁾ keine durch Ringöffnung des Radikals 6 → 6a entstandenen Produkte, sondern vielmehr 62% 2.3.4.5-Dibenzo-2.4-norcaradien isoliert wurden (s. Abb.). In dem komplexen Produktgemisch der Thermolyse des Peresters 4⁶⁾ konnten 7a, 7b-Dihydro-cycloprop[*a*]acenaphthylen und vom Solvens abgeleitetes 2.3-Diphenylbutan als einzige Kohlenwasserstoffe in nur geringer Ausbeute bestimmt werden. Während der Photolyse von 4 in $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_2\text{F}$ wurde ein intensives hoch aufgelöstes Spektrum des Phenalenylnradikals 7a⁷⁾ bei -35°C registriert, in CFCl_3 konnte das Phenalenylnradikal bis -90°C nachgewiesen werden. Dies zeigt, daß 7 sehr rasch disrotatorisch zu 7a isomerisiert⁸⁾. Es ist bekannt, daß 7a zu einem komplexen Produktgemisch abreagiert⁷⁾. Als stabiles Radikal fängt es außerdem die α -Phenyläthylradikale ab, weshalb nur wenig 2.3-Diphenylbutan entsteht. Auch bei der Thermolyse des Peresters 5⁹⁾ findet die nur disrotatorisch mögliche Ringöffnung des Radikals 8 zu 8a statt. Die Ausbeute an nicht isomerisiertem 1.5-Diphenyl-bicyclo[3.1.0]-hexan ist jedoch viel höher als die von Diphenylcyclopropan bei der Thermolyse von 1 oder 2.



Die Ergebnisse gestatten folgende Aussagen:

- 1) Die Ringöffnung von Cyclopropylradikalen kann disrotatorisch erfolgen.
- 2) Der zur Thermolyse von 1 und 2 vergleichsweise geringe Anteil an Ringöffnung bei der Thermolyse von 5 legt die Annahme nahe, daß die Ringöffnung der 2.3-Diphenyl-cyclopropylradikale disrotatorisch und konrotatorisch erfolgen kann. Die nicht mögliche konrotatorische Isomerisierung von 8 könnte dessen

langsamere Ringöffnung erklären.

- 3) Die unterschiedliche Ringöffnungstendenz von 6 und 7 ist vermutlich durch eine unterschiedliche Stabilität von 6a und 7a hervorgerufen. 6a ist ein nicht alternierender, 7a ein alternierender Kohlenwasserstoff. Weitere Versuche zur Prüfung dieser Annahme und zur Ringöffnung von Cyclopropylradikalen im allgemeinen sind im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

References and Footnotes

- 1) M.J.S. Dewar und S. Kirschner, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4290, 4291 (1971); M.J.S. Dewar, Fortschr. Chem. Forsch. 23, 1 (1971); G. Szeimies und G. Boche, Angew. Chem. 83, 979 (1971), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 912 (1971); E. Haselbach, Helv. Chim. Acta 54, 2257 (1971); D.T. Clark und D.B. Adams, Nature (London) Phys. Sci. 233, 121 (1971); P. Merlet, S.D. Peyerimhoff, R.J. Buenker und S. Shih, J. Amer. Chem. Soc. 96, 959 (1974); L. Farnell und W.G. Richards, J.C.S. Chem. Commun. 1973, 334
- 2) S. Sustmann, C. Rüchardt, A. Bieberbach und G. Boche, Tetrahedron Lett. 1972, 4759; S. Sustmann und C. Rüchardt, Tetrahedron Lett. 1972, 4765
- 3) Diese Modellverbindungen wurden gewählt, da die Anwesenheit von zwei Phenylresten im Cyclopropanring Voraussetzung für die Ringöffnung in größerem Maße ist²⁾.
- 4) Zur selben Fragestellung bei der Ringöffnung von Cyclopropylanionen siehe M. Newcomb und W.T. Ford, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2698 (1974)
- 5) Für die Synthese der Säure siehe N.I. Drake, T.R. Sweeney, J. Org. Chem. 11, 67, (1946) und W.T. Ford und M. Newcomb, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6277 (1973)
- 6) Siehe auch C. Rüchardt und H. Schwarzer, Chem. Ber. 99, 1861 (1966)
- 7) Siehe F. Gerson, Helv. Chim. Acta 49, 1463 (1966)
- 8) G. Wittig, V. Rautenstrauch und F. Wingler, Tetrahedron Suppl. 7, 189 (1965) beobachteten bei der Reaktion des 7-Brom-7a,7b-Dihydrocycloprop[a]-acenaphthylens Ringöffnung zu Phenalen. Es ist jedoch ungewiß, ob die Isomerisierung auf der Stufe des Radikals oder Anions eintritt.
- 9) Für die Synthese siehe Dissertation S. Sustmann, Universität Münster, 1974