

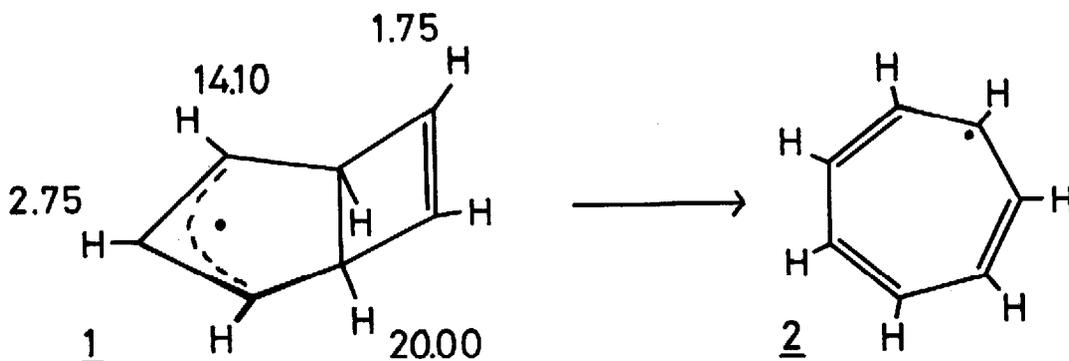
Umlagerungen Freier Radikale IV ¹⁾. Isomerisierung des Bicyclo(3.2.0)heptadienylradikals

Reiner Sustmann und Dieter Brandes

Organisch Chemisches Institut der Universität Münster, D-44 Münster, Orléansring 23

(Received in Germany 23 March 1976; received in UK for publication 8 April 1976)

Umlagerungen freier Radikale treten weniger häufig auf als solche von Molekülen mit abgeschlossener Valenzschale ²⁾. Um den Ursachen dieses Phänomens nachzugehen und evtl. neue Umlagerungen zu entdecken, untersuchen wir das Verhalten bicyclischer Radikale. Im Falle des Bicyclo(3.1.0)hexenylradikals konnte sowohl eine endo/exo Isomerisierung spezifisch 6-substituierter Derivate als auch eine Ringerweiterung gefunden werden ³⁾. Ziel der vorliegenden Arbeit war das Studium des Bicyclo(3.2.0)heptadienylradikals (1) und seine eventuelle Umlagerung in das stark resonanzstabilisierte Tropyliumradikal ⁴⁾ (2).



1 konnte durch Photolyse (1 kW Philips Hg-Höchstdrucklampe) von Bicyclo-(3.2.0)hepta-2,6-dien ⁵⁾ in Gegenwart von Di-tert-butylperoxyd im Hohlraumresonator des ESR-Gerätes erzeugt und vermessen werden. Die Kopplung der Protonen im Allylteil des fünfgliedrigen Ringes (siehe Formel 1, Angaben in Gauss) ist fast identisch mit der der entsprechenden Protonen im Cyclopente-

nylradikal ⁶⁾. Ähnliches gilt für die Brückenkopfwasserstoffatome von 1 und die Kopplung der Protonen der Äthylenbrücke im Cyclopentenylradikal. Mit 1.75 Gauss zeigen die Wasserstoffatome an der Doppelbindung des Vierringes eine kleine aber endliche Wechselwirkung der π -Elektronen der Doppelbindung mit denen des Allylgerüsts an. Das ESR-Spektrum von 1 in Lösung (Di-tert-butylperoxyd : Bicyclo(3.2.0)hepta-2,6-dien = 1 : 1) konnte von -65°C bis +103°C beobachtet werden, ohne daß Linien des bekannten Spektrums von 2 ⁷⁾ sichtbar wurden. Da infolge schlechten Signal/Rausch Verhältnisses bei höherer Temperatur geringe Anteile des Tropyliumradikals im Spektrum nicht auszuschliessen waren, wurde versucht durch die Produktanalyse der Photolyse und durch entsprechende Untersuchungen von Thermolysen in Gegenwart von Di-tert-butylperoxyd (130°C, 15 Stdn., Lösungsmittel Chlorbenzol) Aufschluß über die Abreaktion von 1 zu erhalten. In keinem Fall konnten leichtflüchtige Produkte gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Das Problem konnte erst gelöst werden, als wir das Radikal 1 in Adamantan als Matrix durch Röntgenbestrahlung ⁸⁾ (Wolframanode, 125 kV Beschleunigungsspannung, 20 mA Anodenstrom, Dosisleistung 600 r/Min., Bestrahlungsdauer 30 Min.) aus Bicyclo(3.2.0)hept-2,6-dien erzeugten. Bestrahlung der Probe und Aufnahme des ESR-Spektrums bei Raumtemperatur oder darunter ($T \leq 20^\circ\text{C}$) ergibt unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms in Allylstellung intensive Linien des Radikals 1. Erhöhung der Temperatur der Matrix auf 30°C und darüber führt zum Verschwinden dieser Linien und zum Aufbau des Spektrums von 2. Das Spektrum von 2 wurde auch unabhängig durch Röntgenbestrahlung von Cycloheptatrien in Adamantanmatrix gewonnen. Da das ESR-Spektrum von 2 (Kopplung der sieben äquivalenten Protonen 3.9 Gauss) eine geringere Breite aufweist als das von 1 und somit nichtüberlagernde Linienbereiche existieren, konnte die zeitliche Abnahme von 1 verfolgt werden. Es wurden Abklingkurven im Temperaturbereich von +40°C bis +65°C aufgenommen. Bis zu einem Umsatz > 80 % verlief die Reaktion nach erster Ordnung, d.h. 1 reagiert unter Umlagerung nach 2 ab. Die freie Aktivierungsenergie der Ringerweiterung bei 50°C wurde zu $\Delta G^* = 21.5 \pm 0.5$ kcal/Mol ermittelt.

Auf Grund der Größe der freien Aktivierungsenergie ist es nicht erstaun-

lich, daß die Umlagerung nicht in Lösung beobachtet werden konnte. Dem Radikal stehen dort Konkurrenzreaktionen mit sehr kleinen Aktivierungsenergien offen. Erst wenn dem zwar stabilisierten aber keineswegs "persistenten" Radikal ⁹⁾ 1 in der Matrix keine Ausweichmöglichkeit mehr bleibt, tritt die Umlagerung ein. Es ist zu hoffen, daß mit dieser Technik weitere bislang bei freien Radikalen unbekannte Umlagerungen sichtbar gemacht werden können.

Das zu 1 analoge Carboniumion konnte NMR-spektroskopisch selbst bei -120°C nicht beobachtet werden, da es sich sofort in das 7-Norbornadienylkation umwandelt ¹⁰⁾. Letzteres geht mit einer freien Aktivierungsenergie von 23.5 kcal/Mol in das Tropyliumkation über, wobei das zu 1 analoge Carboniumion als mögliche Zwischenstufe diskutiert wird. In welchem Verhältnis das 7-Norbornadienylradikal zu den Radikalen 1 und 2 steht, wird, ebenso wie das Verhalten des im Vierring gesättigten bicyclischen Radikals, derzeit noch untersucht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Professor W. Dittrich, Institut für Strahlenbiologie der Universität Münster, danken wir für die Möglichkeit zur Röntgenbestrahlung.

Literatur

1. 3. Mitteil. R. Sustmann und F. Lübbe, Chem. Ber. 109,444(1976)
2. J. W. Wilt in Free Radicals, Bd.1, Hrsg. J. K. Kochi, Wiley Interscience, New York 1973
3. R. Sustmann und F. Lübbe, Tetrahedron Lett. 1974,2831
4. G. Vincow, H. J. Dauben, Jr., F. R. Hunter und W. V. Volland, J. Am. Chem. Soc. 91,2823(1969)
5. W. G. Dauben und R. C. Cargill, Tetrahedron 12,186(1961)
6. J. K. Kochi und P. J. Krusic in Essays on Free Radical Chemistry, Spec. Publ. Nr. 24, The Chemical Society (London) 1970
7. D. E. Wodd und H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 37,1150(1962); S. Arai, S. Shida, K. Yamaguchi und Z. Kuri, ebenda 37,1885(1962); J. Dos Santos-Vega

- Mol. Phys. 5,639(1962); A. Carrington und I. C. P. Smith, Mol. Phys. 7, 99(1964)
8. Zur Verwendung von Adamantan als Matrix zum Studium freier Radikale und zu ihrer Darstellung durch Röntgenbestrahlung siehe: M. B. Yim und D. E. Wood, J. Am. Chem. Soc. 97,1004(1975); dort weitere Literatur
9. D. Griller und K. U. Ingold, Acc. Chem. Res. 9,13(1976)
10. R. K. Lustgarten, M. Brookhart und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 94, 2347(1972)