

Arbeitsvorschrift

Synthese von (3a): 9.80 g (38.8 mmol) (2a)^[4] und 8.78 g (38.8 mmol) Benzoesäureanhydrid (1), R=C₆H₅, werden 8 h unter Feuchtigkeitsausschluß auf 95°C erhitzt; das Gemisch wird anschließend fraktioniert. Ausbeute 1.7 g (17%) (2a), K_p=30°C/10⁻³ Torr und 11.3 g (61%) (3a), K_p=77°C/10⁻³ Torr.

Eingegangen am 7. Juli 1978 [Z 46]

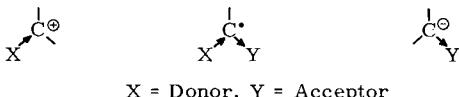
- [1] K. Sasse in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 12/2, S. 556. Thieme, Stuttgart 1964.
- [2] Th. Wieland, K. H. Shin, B. Heinke, Chem. Ber. 91, 483 (1958); N. F. Albertson, Org. React. 12, 270 (1964).
- [3] C. Stölzer, A. Simon, Chem. Ber. 96, 288, 453 (1963); E. Fluck, E. Beuerle, Z. Anorg. Allg. Chem. 411, 125 (1975); Z. Arnold, A. Holy, Collect. Czech. Chem. Commun. 27, 2886 (1962); G. Martin, M. Martin, Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 1637.
- [4] H. Grunze, Z. Anorg. Allg. Chem. 324, 1 (1963).

Stabilisierung von Radikalen durch capto-dative Substitution – C—C-Addition an radicophile Olefine

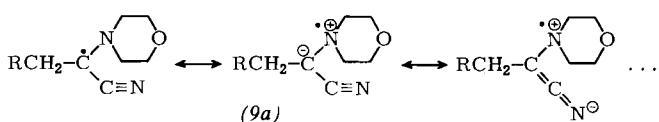
Von Lucien Stella, Zdenek Janousek, Robert Merényi und Heinz Günter Viehe^{[*][**]}

Professor Horst Böhme zum 70. Geburtstag gewidmet

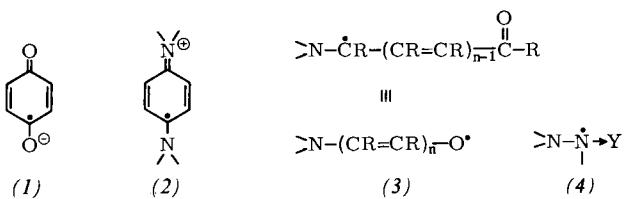
Während Carbanionen durch als Elektronenacceptoren wirksame Substituenten stabilisiert werden und Carbokationen durch Elektronendonoren, werden Radikale durch gleichzeitige Substitution mit einer Donor- und einer Acceptorgruppe („capto-dative Substitution“^[11]) stabilisiert.



Dieser Effekt wurde zwar schon diskutiert^[2], doch bisher kaum genutzt. Er läßt sich durch die Resonanzstrukturen des Radikals (9a) verdeutlichen und konnte durch ab-initio-Rechnungen^[3] bestätigt werden.



Viele der bekannten persistenten Radikale haben capto-dative Substituenten in vinylogen Positionen, z.B. Semichinone (1), Wurster-Salze (2)^[4], auch die Radikale aus Merocyaninen (3)^[2a] und auch Hydrazinen (4)^[2b]. Zusätzlich tragen oft weitere aromatische Substituenten zur Stabilisierung bei^[5].



[*] Prof. H. G. Viehe [+], Dr. Z. Janousek, Dipl.-Ing. R. Merényi, Dr. L. Stella [++]

Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique
Place Louis Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

[+] Korrespondenzautor.

[+++] Neue Anschrift: Laboratoire de Chimie Organique B, Université d'Aix-Marseille, Rue Henri Poincaré, F-13397 Marseille Cédex 4 (Frankreich).

[**] Wir danken A. R. Katritzky, G. Smets, J. M. Tedder, J. C. Walton und P. Gouverneur für Diskussionsbeiträge.

Wir untersuchen Radikale mit direkt capto-dativ substituierten Kohlenstoffatomen, d.h. einfachste Systeme ohne olefinische Resonanz oder besondere sterische Stabilisierung. Von solchen Spezies sind bisher nur die Radikale (5) und (6) bekannt^[6].



(5)



(6)

Wir fanden jetzt, daß in 1,1-Stellung capto-dativ substituierte Olefine (7)^[7] mit Isobutyronitril-Radikalen (8) nicht polymerisieren, sondern durch Addition Radikale vom Typ (9) bilden, die in der Hitze beständig sind und entweder beim Abkühlen zu (10) dimerisieren oder mit (8) zum Bisaddukt (11) weiterreagieren.

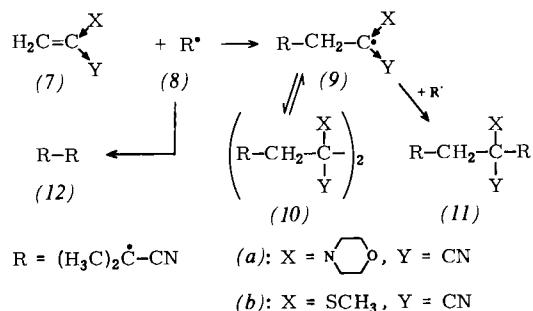


Tabelle 1. Eigenschaften der Produkte (10) und (11).

	Fp [°C]	M _r	¹ H-NMR: δ in CDCl ₃
(11a)	152	274	1.55, 1.63 und 1.65 (3H, 3H und 6H, s), 1.94 und 2.61 (2H, AB-System, J=15.2 Hz), 3.21 (4H, m), 3.8 (4H, m)
(11b)	96	235	1.57, 1.60, 1.62 und 1.64 (je 3H, s), 1.95 und 2.24 (2H, AB-System, J=15 Hz), 2.55 (3H, s)
(10b)	152–153	334	1.59 und 1.65 (je 6H, s), 2.43 und 2.45 (4H, AB-System, J=15 Hz), 2.73 (6H, s)
(10b')	166–167	334	1.58 und 1.64 (je 6H, s), 2.11 und 2.33 (4H, AB-System, J=15 Hz), 2.68 (6H, s)

So liefert (7a) unter den in der Arbeitsvorschrift angegebenen Bedingungen als Endprodukt nur (11a) in 70% Ausbeute, (7b) hingegen ergibt 18% (11b) neben 51% des Monoaddukt-Dimers (10b) als Gemisch von meso- und DL-Form. Der radicophile Charakter der Olefine (7) ist so ausgeprägt, daß sie als Polymerisationsinhibitoren wirken^[8].

Die in der Hitze gemessenen ESR-Spektren [Gemisch aus Olefin und Azoisobutyronitril, (9a): 90°C, (9b): 120°C, in Chlorbenzol; oder für (9b) aus den Dimeren (10b) und (10b') bei der gleichen Temperatur] stimmen mit den vorgeschlagenen Strukturen überein (Tabelle 2).

Tabelle 2. ESR-spektroskopisch ermittelte g-Werte und Hyperfein-Kopplungskonstanten der Radikale (9).

g	a_N [G]		a_H [G]	
	—CN	—NR ₂	—CH ₂ — (Kette)	—NCH ₂ — (Ring) —SCH ₃
(9a)	2.0032	2.94	7.9	10.12
(9b)	2.0056	2.75	—	9.14
				3.68

Das Racemat (*10b'*)^[9] gibt beim Erhitzen in Chlorbenzol-Lösung auf 100°C ein Gleichgewicht mit der *meso*-Form (*10b*) im Verhältnis 4:1.

Arbeitsvorschrift

50 mmol 2-Azoisobutyronitril und 100 mmol Olefin (*7*) werden in einer 120 ml-Ampulle in 80 ml wasserfreiem Benzol gelöst und unter dreimaligem Einfrieren und Auftauen entgast. Man schmilzt die Ampulle im Vakuum zu und erhitzt sie 15 h im Ölbad auf 75 bis 80°C. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels extrahiert man das gebildete Dimer (*12*) mit Petrolether ($K_p = 60$ bis 90°C). Das Bisaddukt (*11*) lässt sich sodann mit Diethylether extrahieren. Der unlösliche Rückstand im Falle von (*7b*) besteht aus der *meso*-Form (*10b*) und der *D,L*-Form (*10b'*) des Dimers von (*9*). Nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan (4:1) lassen sich

große Kristalle von (*10b'*) aus dem pulverförmig ausfallenden (*10b*) auslesen.

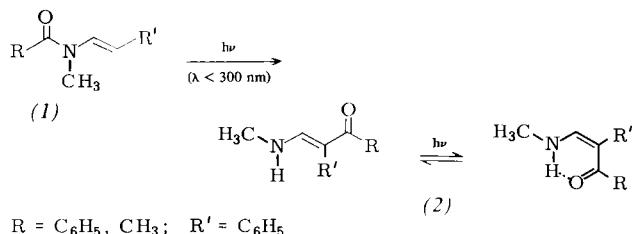
Eingegangen am 22. Mai,
in geänderter Fassung am 21. Juni 1978 [Z 43]

- [1] Wir bevorzugen diese Bezeichnung gegenüber „*meso*-Stabilisierung“ [2a] oder „push-pull-Substitution“ [2b].
- [2] a) R. W. Baldoek, P. Hudson, A. R. Katritzky, F. Sati, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1974, 1422; b) A. T. Balaban, Rev. Roum. Chim. 16, 725 (1971); A. T. Balaban et al., Tetrahedron 33, 2249 (1977).
- [3] LCAO/SCF: G. Leroy, D. Peeters, L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, noch unveröffentlicht.
- [4] Übersicht: K. Deuchert, S. Hüniq, Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.
- [5] K. D. Gundermann, R. Röhrl, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 1661; H. G. Aurich, B. Deutschle, W. Weiss, J. Chem. Res. (S) 1977, 301.
- [6] L. de Vries, J. Am. Chem. Soc. 99, 1982 (1977); 100, 926 (1978); N. Heimer, J. Org. Chem. 42, 3767 (1977).
- [7] (7a): S. C. Temin, J. Org. Chem. 22, 1714 (1957); (7b): K. D. Gundermann, R. Thomas, Chem. Ber. 89, 1263 (1956).
- [8] W. Naarmann, W. Wittmer, BASF AG, persönliche Mitteilung.
- [9] Röntgen-Strukturanalyse: M. Van Meerssche, G. Germain, J. P. Declercq.

RUNDSCHAU

Diese Rubrik enthält Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der „Bibliographic Guide for Editors and Authors“, der vom Verlag Chemie bezogen werden kann.

Mit der Photochemie von Enamiden befasst sich G. R. Lenz. Enamide (*N*-Acyl-enamine) sind im Grundzustand wenig reaktiv, führen jedoch im angeregten Zustand zu einer Fülle von Reaktionen. So lagern sich einfache Enamide wie (*1*) photo-

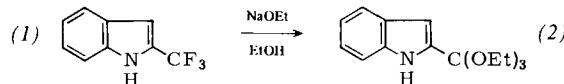


chemisch in vinyloge Amide (*2*) um. Aus Dienamiden sind durch Photocyclisierung komplizierte Heterocyclen zugänglich, z. B. mit Benzylisochinolin- oder Indolalkaloid-Gerüst; derartige Reaktionen können die Naturstoffsynthese erleichtern. [The Photochemistry of Enamides. Synthesis 1978, 489–518; 143 Zitate]

[Rd 34]

Umsetzungen von CF₃-substituierten Arenen mit nucleophilen Reagentien stellen Y. Kobayashi und I. Kumadaki zusammen. Früher hielt man CF₃ an aromatischen Verbindungen für einen sehr stabilen Substituenten, doch zeigte sich, daß CF₃-Gruppen an Chinolinen, Indolen, Benzofuranen und Benzolderivaten viele Reaktionen mit Nucleophilen eingehen können. Beispielsweise bildet 2-(Trifluormethyl)indol (*1*) mit

NaOC₂H₅ in Ethanol durch S_N1-Reaktion das Produkt (*2*). Während Benzotrifluorid unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wird, lässt es sich nach Einführung einer *p*-Amino-



gruppe von NaNH₂ in Ammoniak zu *p*-Aminobenzonitril abbauen. [Reactions of Aromatic Trifluoromethyl Compounds with Nucleophilic Reagents. Acc. Chem. Res. 11, 197–204 (1978); 20 Zitate]

[Rd 31]

Über unlösliche saure Salze vierwertiger Metalle berichtet G. Alberti. Derartige anorganische Ionenaustauscher könnten u. a. wegen ihrer Beständigkeit gegen Wärme und Strahlung Bedeutung erlangen. Prototyp ist Zr(HPO₄)₂·H₂O, das in einer Schichtstruktur kristallisiert (Schichtabstand 7.56 Å). Die Struktur enthält Hohlräume, die durch Öffnungen von maximal 2.64 Å Durchmesser verbunden sind. Anders als bei Zeolithen kann der Schichtabstand vergrößert werden, z. B. durch Austausch eines Protons pro Formeleinheit gegen Natrium; im resultierenden ZrHPO₄·NaPO₄·5H₂O beträgt er 7.6 bis 11.8 Å. Wird nunmehr Na⁺ durch H⁺ ersetzt, entsteht eine Form mit 5–7 H₂O und 10.4 Å Schichtabstand, in der auch die Öffnungen zwischen den Hohlräumen vergrößert sind, so daß jetzt auch große Kationen ausgetauscht werden können. [Syntheses, Crystalline Structure, and Ion-Exchange Properties of Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals and Their Salt Forms. Acc. Chem. Res. 11, 163–170 (1978); 80 Zitate]

[Rd 30]

Asymmetrische Synthesen stellen D. Valentine, Jr. und J. W. Scott unter dem Aspekt der präparativen Brauchbarkeit zusammen. Dabei werden nur Synthesen berücksichtigt, bei denen die chiralen Moleküle ausschließlich durch chemische Reagentien erzeugt werden und bei denen die Enantiomere im Verhältnis von mindestens 3:1 entstehen. Als Ausgangsstoffe dienen Enamine und *N*-substituierte Imine, Olefine ohne Heteroatome an der Doppelbindung sowie Carbonylverbindungen. [Asymmetric Synthesis. Synthesis 1978, 329–356; 333 Zitate]

[Rd 33]