

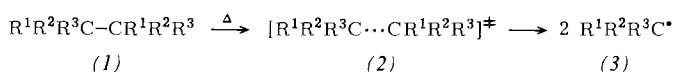
- [3] Stellvertretend für weitere Anwendungen sei die Ermittlung der Oxidierbarkeit von Molekülen angeführt, vgl. z. B. H. Bock, G. Brähler, G. Fritz, E. Matern, Angew. Chem. 88, 705 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 699 (1976); H. Bock, W. Kaim, Tetrahedron Lett. 1977, 2343; J. Organomet. Chem. 135, C 14 (1977).
- [4] G. J. Janz, J. Am. Chem. Soc. 74, 4529 (1952).

Diastereoselektive Radikalrekombination und unterschiedliche thermische Stabilität diastereomerer Kohlenwasserstoffe^[**]

Von Karl-Heinz Eichin, Kevin J. McCullough, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt^[*]

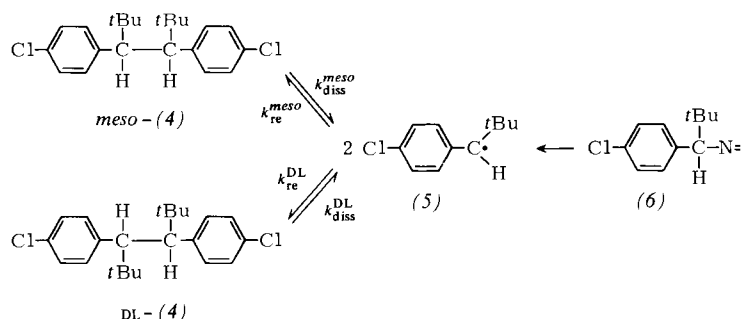
Professor Heinrich Hellmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Geschwindigkeit der Dimerisation von einfachen Alkylradikalen in Lösung wird durch ihre Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt^[1]; aus 1-Phenylethyl und 2-Phenyl-3-methylbutyl entstehen dabei die beiden diastereomeren Dimere jeweils im Verhältnis 1 : 1^[1a, 2]. Sperrige Alkylradikale wie Di-*tert*-butylmethyl oder Triisopropylmethyl sind dagegen beständig^[3] und dimerisieren nicht. Die Dimerisierung von Radikalen mittlerer Größe sollte daher über eine Aktivierungsschwelle verlaufen. Einen Hinweis hierauf brachte eine kinetische Studie der Thermolyse hochgespannter Alkane (1)^[4], aus der geschlossen wurde, daß im Übergangszustand (2) des homolytischen Zerfalls noch 40 % der Spannungsenthalpie von (1) erhalten bleibt.



Deshalb sollte auch die Dimerisierung von (3) zu (1) eine entsprechende Aktivierungsbarriere überwinden müssen; diastereomere Dimere (1) werden dann nicht mehr in statistischer

(4), aber keine α,β -Dimere^[5] liefern. Außerdem war die unterschiedliche thermische Stabilität der (4) entsprechenden nicht chloresubstituierten Dimere sowie deren unterschiedliche Konformation durch röntgenographische^[7a] und NMR-Analyse^[7b] bekannt^[8]. Die Konfigurations- und Konformationsanalysen von (4) konnten daher analog zu^[6] durchgeführt werden.



Die Thermolyse von *meso*- und DL-(4) wurde in 1-Methylnaphthalin mit 10 Vol % Thiophenol kinetisch und präparativ untersucht. Bei 300°C entstanden aus *meso*-(4) 80 % und aus DL-(4) 75 % 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,2-dimethylpropan. Aus *meso*-(4) bildete sich daneben auch das stabilere DL-(4) durch Käfigrekombination^[9] (ca. 10 % nach 3 Halbwertszeiten), aus DL-(4) erhielten wir zusätzlich ca. 3 % eines Produktes, bei dem es sich um 1,2-Di(*p*-chlorphenyl)-3,3-dimethylbutan handeln könnte. Die Thermolyse von (4) verläuft demnach fast ausschließlich unter Spaltung der zentralen C—C-Bindung; der Käfigeffekt stört die kinetische Studie kaum. Die Zerfallsgeschwindigkeit wurde bei jeweils 6 Temperaturen über einen Bereich von 50–60°C durch GC-Bestimmung der Konzentrationsabnahme von (4) ermittelt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1^[10].

Tabelle 1. Kinetik der Thermolyse von *meso*-(4) und DL-(4) in 1-Methylnaphthalin mit 10 Vol % Thiophenol.

(4)	ΔG^\ddagger (300°C) [kcal/mol]	$\Delta H^\ddagger \pm \sigma$ [a] [kcal/mol]	$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ [a] [cal/mol·K]	k_{rel} (300°C) [b] [s ⁻¹]	$T(\tau_{1/2} = 1 \text{ h})$ [c] [°C]
DL	39.4	50.0 ± 0.6	18.5 ± 0.9	≡ 1.0	301
<i>meso</i>	37.5	47.8 ± 1.0	18.0 ± 1.9	5.5	279

[a] Standardabweichung, $r > 0.999$; [b] $\sigma \pm 2.5\%$; [c] Temperatur für Halbwertszeit = 1 h.

Verteilung gebildet. Das Ausbeuteverhältnis wird durch die verschiedene Spannungsenthalpie der Diastereomere von (1) bestimmt. Wie experimentell nachgewiesen^[4], besitzen *meso*- und DL-Form von (1) mit $\text{R}^1 = \text{tert-Butyl}$, $\text{R}^2 = \text{Cyclohexyl}$ und $\text{R}^3 = \text{H}$ unterschiedliche Spannungsenthalpie und thermische Stabilität. Deshalb sollten 1-Cyclohexyl-2,2-dimethylpropyl oder andere ähnlich sperrige Radikale diastereoselektiv rekombinieren.

Als Modellverbindungen für die Prüfung dieser Hypothese wählten wir 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,2-dimethylpropylradikale (5) und deren Dimere, *meso*- und DL-3,4-Di(*p*-chlorphenyl)-2,2,5,5-tetramethylhexan (4), weil die Radikale (5) wegen fehlender β -H-Atome nicht disproportionieren können^[1a] und wegen der Blockierung der *p*-Stellung nur die α,α -Dimere

Zur Bestimmung der Diastereoselektivität der Rekombination von (5) wurde 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,2-dimethyl-1-azopropan (6) bei 135.2°C in *n*-Decan thermolysiert, wobei 98 % (4) im Verhältnis DL-(4) : *meso*-(4) = 1.66 ± 0.05 durch GC-Analyse erfaßt wurden. Somit konnte erstmals die Diastereoselektivität einer Radikalrekombination nachgewiesen werden^[11]. Sie errechnet sich für die Rekombination von (5) zu $\Delta\Delta G^\ddagger(135.2^\circ\text{C}) = 0.4 \text{ kcal/mol}$. Versuche, die Temperaturabhängigkeit der Diastereomerenausbeute durch Photolyse von (6) bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, scheiterten bisher an der Photolabilität^[12] von (4) gegen 253.7 nm Licht.

Aus den Aktivierungsparametern der Thermolyse von *meso*- und DL-(4) errechnet sich für den homolytischen Zerfall $\Delta\Delta G^\ddagger(135.2^\circ\text{C}) = 2.0 \text{ kcal/mol}$. DL-(4) ist demnach entsprechend $\Delta\Delta G^\ddagger = 2.4 \text{ kcal/mol}$ thermodynamisch stabiler als *meso*-(4). Da ΔS^\ddagger der Thermolyse von *meso*- und DL-(4) innerhalb des Meßfehlers konstant ist, ergibt sich für die beiden Diastereomere (4) ein Unterschied an Spannungsenthalpie von $\Delta\Delta H = 2.4 \text{ kcal/mol}$ – in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Kraftfeldrechnungen^[13] und den bekannten Strukturen^[6, 7].

Eingegangen am 11. August 1978 [Z 97]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. Ch. Rüchardt, Dipl.-Chem. K.-H. Eichin, K. J. McCullough [*], Dr. H.-D. Beckhaus
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[*] Visiting Scholar der University of Strathclyde, Glasgow (Great Britain).

[**] Thermolabile Kohlenwasserstoffe, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 8. Mitteilung: G. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, Chem. Ber., im Druck.

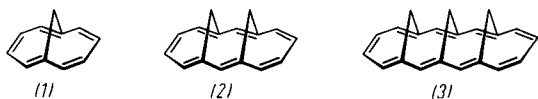
- [1] a) M. J. Gibian, R. C. Corley, Chem. Rev. 73, 441 (1973); b) H. Schuh, H. Fischer, Int. J. Chem. Kinet. 8, 341 (1976); c) P. Rys, Acc. Chem. Res. 9, 345 (1976).
- [2] N. Levi, D. S. Malament, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1249 (1976); F. D. Greene, M. A. Berwick, J. C. Stowell, J. Am. Chem. Soc. 92, 867 (1970); M. J. Gibian, R. C. Corley, *ibid.* 94, 4178 (1972), dort Fußnote 8.
- [3] D. Griller, K. U. Ingold, Acc. Chem. Res. 9, 13 (1976).
- [4] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, S. Weiner, R. Winiker, Angew. Chem. 89, 913 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 875 (1977).
- [5] Vgl. z. B. K. S. Skinner, H. S. Hochster, J. M. McBride, J. Am. Chem. Soc. 96, 4301 (1974).
- [6] Dissertation G. Hellmann, Universität Freiburg 1977, und 8. Mitteilung dieser Reihe [**]. Das DL-Diastereomer zerfällt bei 300°C mit 2.5 kcal/mol höherer freier Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger) als die *meso*-Form.
- [7] a) H. J. Lindner, B. Kitschke, unveröffentlicht; b) H. Fritz, unveröffentlichte Ergebnisse: Die *meso*-Verbindung liegt in der *anti*-, die DL-Form in der *gauche*-1-Struktur [8] vor.
- [8] H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner, H. Fritz, Chem. Ber., im Druck.
- [9] T. Koenig, H. Fischer in J. K. Kochi: Free Radicals, Vol. 1, S. 157. Wiley-Interscience, New York 1973.
- [10] Der *p*-Chlorsubstituent bewirkt bei *meso*-(4) 1.1fache, bei DL-(4) aber 1.8fache Beschleunigung (300°C) im Vergleich zur Thermolyse von *meso*- und DL-3,4-Diphenyl-2,2,5,5-tetramethylhexan [6, 8]. Nur für DL-(4) erwartet man wegen seiner *gauche*-Konformation [6, 7] eine Erhöhung des Dipolmoments durch die Substitution.
- [11] Häufig wurde bei der Dimerisierung von substituierten Benzylradikalen das *meso*-Dimer in höherer Ausbeute als die DL-Form isoliert. Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Rohproduktes, das in keinem Fall analysiert wurde, sind unzulässig. Vgl. P. Gouverneur, Ind. Chim. Belge 39, 467 (1974) und [6].
- [12] Kontrathermodynamisch ist DL-(4) photochemisch labiler als *meso*-(4).
- [13] Mit dem Kraftfeld von Allinger (1971) und den Phenylparametern von Mislow (SET-B) errechnet sich für die nicht chlorierten Analoga von *meso*- und DL-(4) ein Unterschied an Spannungsenthalpie $\Delta\Delta H = 2.9$ kcal/mol [6].

syn,syn-1,6:8,17:10,15-Trismethano[18]annulen

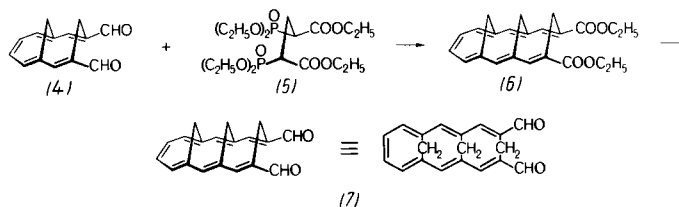
Von Wolfgang Wagemann, Masahiko Iyoda, Hans M. Deger, Johannes Sombroek und Emanuel Vogel^[*]

Professor Heinrich Hellmann zum 65. Geburtstag gewidmet

syn-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen (2)^[1], das nächsthöhere Homologe (*syn*-Serie) des 1,6-Methano[10]annulens (1), erweist sich als Hückel-Aromat, obwohl die sterische Wechselwirkung der inneren Brückenwasserstoffatome in (2) eine merkliche Abbeugung des Annulensrings erzwingt^[2]. Dieser Befund ist unter theoretischen sowie synthetischen Gesichtspunkten ein Anreiz, die $[4n+2]$ Annulen-Reihe (1), (2), (3) usw. über (2) hinaus zu entwickeln, um insbesondere die Stellung der überbrückten $[4n+2]$ Annulene mit Acen-Perimeter zwischen den Acenen einerseits und den $[4n+2]$ Annulenen von Sondheimer^[3a], Nakagawa^[3b] und Boekelheide^[3c] andererseits durch Vergleiche genauer zu sondieren.



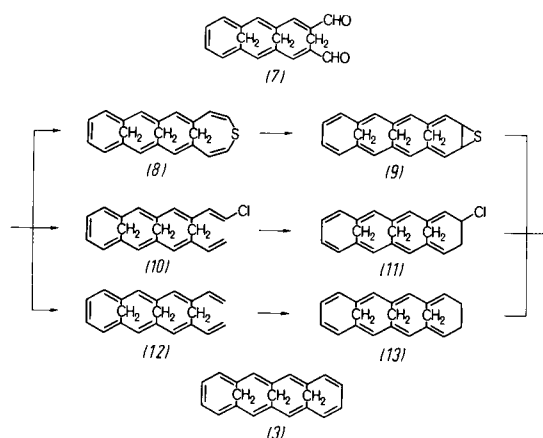
Für die Synthese des 18 π -Homologen von (1) und (2), des syn,syn-1,6:8,17:10,15-Trismethano[18]annulens (3), über die wir im folgenden berichten, waren die Konformationsverhältnisse beim Bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen-3,5-dicarbaldehyd^[1] richtungweisend. Da dieser α,ω -Pentaendialdehyd als *syn*-Konformer (4) vorliegt, sollte auch der homologe α,ω -Heptaendialdehyd in der *syn*-Konformation [(7)] existieren und sich somit als Synthone für (3) anbieten.



Um das Kohlenstoffgerüst des Heptaendialdehyds aufzubauen, wurde (4) mit dem Horner-Wittig-Agens 1,3-Diethoxycarbonyl-1,3-propanyl-bis(diethylphosphonat) (5), das durch Michaelis-Arbuzov-Reaktion von α,α' -Dibromglutarsäure-diethylester mit Triethylphosphit erhältlich ist^[4], umgesetzt (Erzeugung des Bisphosphonatdicarbanions mit Natriumhydrid in Ether; Olefinierungsbedingungen: Dichlormethan/Benzol, Rückfluß, 3 h). Obgleich Ringschlüsse mit difunktionellen Olefinierungsagentien meistens unbefriedigend verlaufen, erhielten wir hierbei den Heptaendiester (6) nach Chromatographie an Silicagel in 58 % Ausbeute [orange-rote Nadeln (Methanol), Fp = 162–163°C]. Reduktion des Diesters mit Diisobutylaluminiumhydrid (Benzol, Raumtemperatur) führte zum entsprechenden Diol [gelbe Nadeln (Aceton), Fp = 211–212°C (Zers.), Ausb. 71 %], das bei der Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (= DDQ; Dioxan, Raumtemperatur) den Dialdehyd (7) [rote Nadeln (Dichlormethan), Fp = 264–267°C (Zers.), Ausb. 75 %] ergab. Daß man es bei dem Dialdehyd im Kristall und in Lösung mit dem erwarteten *syn*-Konformer zu tun hat, wurde durch Röntgen-Strukturanalyse^[5] bzw. durch die chemischen Umwandlungen der Verbindung bestätigt.

Unser Konzept für den weiteren Weg zu (3) sah vor^[4], (7) zu einem terminal geeignet substituierten Nonaen zu olefinieren und dieses thermisch durch eine Folge von disrotatorischem 18 π -elektrocyclischem Prozeß^[6] und β -Eliminierung zu „cyclodehydrieren“.

Nach bewährtem Vorbild^[11] wurde zunächst versucht, (7) mit dem difunktionellen Wittig-Agens aus Thiodimethylenbis(triphenylphosphoniumbromid) und Lithium-methanolat zum Thia[19]annulen (8) umzusetzen, denn (8) sollte via das [18]Annulenepisulfid (9) leicht in (3) überführbar sein. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen konnten wir (3) bisher jedoch auf diesem Wege nur in Spuren (< 1 %) erhalten.



Als Ausweg bot sich die konsequente Olefinierung von (7) durch zwei aufeinander abgestimmte monofunktionelle Wittig-Agentien an: Die zunächst mit Methylene(triphenyl)phosphoran (Molverhältnis 1 : 1.2) in Tetrahydrofuran (Raumtemperatur, 3 h) als Hauptprodukt erhältliche Monovinyl-Verbindung [karminrote Blättchen (Essigester), Zers. 178–180°C; IR: 1665 cm⁻¹ (C=O); Ausb. 55 %] läßt sich mit Chlormethylene(triphenyl)phosphoran^[7] in Tetrahydrofuran (–70°C, dann

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. W. Wagemann, Dr. M. Iyoda [**], Dr. H. M. Deger, Dr. J. Sombroek
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat.