

Relative RG-Konstanten für den Angriff des Phenylthiylradikals auf die Zentralbindung einiger Bicyclo[1.1.0]butane¹⁾

Albert Schloßer²⁾, Franz Philipp³⁾, Wolfgang Mickler⁴⁾, Günter Szeimies* und Hans-Dieter Martin*

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2, und

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg*,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 12. Juni 1979

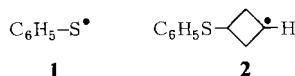
Die durch Konkurrenzexperimente ermittelten rel. RG-Konstanten der Phenylthiylradikal-Addition an die C-1/C-3-Bindung von Bicyclo[1.1.0]butanen enthüllten sterische und elektronische Substituentenabhängigkeit. Elektronenakzeptoren in 1-Position des Bicyclus verlangsamten, Elektronendonatoren beschleunigten die Addition. Für 1-substituierte Tricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]heptane ergab sich eine brauchbare Korrelation zwischen dem 1. Ionisationspotential des Tricyclus und dem Logarithmus der rel. RG-Konstanten der Phenylthiylradikal-Anlagerung.

Relative Rate Constants for the Attack of the Phenylthiyl Radical on the Central Bond of Some Bicyclo[1.1.0]butanes

The rel. rate constants for the addition of the phenylthiyl radical to the C-1/C-3 bond of bicyclo-[1.1.0]butanes, determined by competition experiments, revealed steric and electronic influences by the substituents. Electron acceptor substituents in the 1-position of the bicyclus slowed down the rate of the thiyl radical attack, whereas donor substituents enhanced this rate. In the series of 1-substituted tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanes a reasonable correlation between the 1st ionization potential and the log ($k_{\text{rel.}}$) of the phenylthiyl radical addition was found.

Über stereo- und regiochemische Aspekte der Thiylradikal-Addition an die Zentralbindung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems haben wir kürzlich berichtet⁵⁾. Im Rahmen jener präparativ orientierten Arbeit war uns aufgefallen, daß die Reaktionsdauer der Umsetzungen von Thiophenol mit verschiedenen Bicyclo[1.1.0]butanen einen unerwartet großen Zeitbereich überspannte. Die vorliegende Studie behandelt die quantitative Erfassung dieser Phänomene.

Relative RG-Konstanten für den Angriff des Phenylthiylradikals (1) auf die Zentralbindung unterschiedlich substituierter Bicyclo[1.1.0]butane waren durch die Konkurrenz-Methode⁶⁾ zu erhalten. Hierzu ließ man ein Gemisch zweier Bicyclo[1.1.0]butane in jeweils definierten Startkonzentrationen mit einem (bezogen auf jeden der beiden Partner) Unterschluß an Thiophenol reagieren und bestimmte nach vollzogener Addition entweder das Konzentrationsverhältnis des unverbrauchten Bicyclobutan-Materials oder (häufiger) das Verhältnis der entstandenen Addukte. Die Konkurrenzkonstante wurde dann aus den Meßdaten mit Hilfe von Standardgleichungen⁶⁾ ermittelt (s. Exp. Teil).



Um im vorliegenden Fall die Konkurrenzmethode anwenden zu können, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

a) Die Addition des Thiyradikals **1** an die Zentralbindung der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit zum 3-(Phenylthio)cyclobutyl-Radikal (**2**) darf nicht reversibel sein. Entsprechendes gilt für den Angriff von **1** auf substituierte Bicyclo[1.1.0]butane.

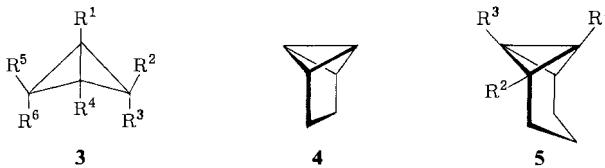
b) Die Addition von **1** an Bicyclo[1.1.0]butane soll jeweils nach 1. Ordnung im entsprechenden Bicyclobutan ablaufen.

c) Die Thiophenol-Anlagerung an das Bicyclo[1.1.0]butan-System sollte hohe Addukttausbeuten ergeben, da in den meisten Fällen zur Ermittlung der Konkurrenzkonstanten die Summe der Adduktconzentrationen gleichgesetzt wurde mit der Startkonzentration des Thiophenols.

Diese Bedingungen sind mit großer Wahrscheinlichkeit erfüllt. Die Enthalpie der Reaktion von **1** mit Bicyclo[1.1.0]butan zu **2** errechnet sich zu etwa 19 kcal/mol⁷⁾. Dieser Wert stellt gleichzeitig die untere Grenze für die Aktivierungsenergie der Rückreaktion dar. Mit ihr konkurriert die äußerst rasche Wasserstoffabstraktion von **2** aus dem Thiophenol¹⁰⁾, die dem Zerfall von **2** in die Komponenten den Rang abläuft. Daß die Addition von **1** an das Bicyclo[1.1.0]butan-System der 1. Ordnung in Bicyclobutan folgt, läßt sich, wie weiter unten gezeigt wird, experimentell bestätigen. Über den in den allermeisten Fällen praktisch quantitativen Ablauf solcher Reaktionen haben wir bereits berichtet⁵⁾.

Ergebnisse

1. Relative RG-Konstanten



(Substituentenschlüssel für **3** und **5** Tab. 1)

Tab. 1. Relative RG-Konstanten für die Addition des Phenylthiylradikals an die Zentralbindung von Bicyclo[1.1.0]butanen bei 0°C

Modell	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	k _{rel} ^{a)}
3a	H		H	H	H	H	2.4
3b	CH ₃		CH ₃	CH ₃	H	H	22
3c	H		CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	≥ 58
3d	CN		H	H	CH ₃	H	0.14
4	—	—	—	—	—	—	0.065
5a	H		H	H	—	—	≡ 1.0
5b	C ₆ H ₅		H	H	—	—	25
5c	CH ₃		H	H	—	—	5.0
5d	Cl		H	H	—	—	1.6
5e	CO ₂ CH ₃		H	H	—	—	0.78
5f	CN		H	H	—	—	0.22
5g	SO ₂ C ₆ H ₄ —CH ₃ -(4)		H	H	—	—	≤ 0.04
5h	CH ₃		H	CH ₃	—	—	0.11
5i	H		CH ₃	H	—	—	3.0

^{a)} Die Fehlerbreite beträgt ± 10%.

Unsere Untersuchungen erstreckten sich neben den bicyclischen Verbindungen **3a–d** besonders auf tricyclische Systeme **4** und **5a–i**. Die relativen RG-Konstanten der Phenylthiylradikal-Attacke auf die Zentralbindung des Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüstes sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die präparativen Studien zur Regioselektivität dieser Reaktion hatten ergeben, daß 1-substituierte Bicyclo[1.1.0]butane durch Thiylradikale praktisch ausschließlich an C-3 angegriffen wurden⁵⁾, das ein Wasserstoffatom als Substituenten trägt. Die Modelle **3a**, **3c**, **4**, **5a**, **5h** und **5i** besitzen gegenüber den anderen Systemen äquivalente Brückenkopfpositionen und damit eine doppelte Chance für diesen Angriff. Die experimentell ermittelten Werte der rel. RG-Konstanten für **3b**, **3d** und **5b–g** in Tab. 1 sind deshalb verdoppelt worden.

Tab. 2. Abhängigkeit der Konkurrenzkonstanten *K* des Phenylthiylradikal-Angriffs auf **5i** bzw. **5a** vom Konzentrationsverhältnis **5i/5a** und von der Temperatur

Konzentrationsverhältnis 5i/5a	Temp. (°C)	Konkurrenzkonstante <i>K</i> (5i/5a)
0.981	0	3.0 ± 0.4 ^{a)}
0.386	0	3.0 ± 0.3 ^{a)}
0.105	0	3.4 ± 0.5 ^{a)}
0.379	+ 78	2.7 ± 0.2 ^{b)}

^{a)} Ohne Lösungsmittel. — ^{b)} In Toluol.

Für das Modellpaar **5i/5a** ist in Tab. 2 die Abhängigkeit der Konkurrenzkonstanten vom Verhältnis der Starkonzentrationen **5i/5a** wiedergegeben. Die Werte wurden durch Anwendung einer Gleichung erhalten, die für die Phenylthiylradikal-Attacke auf das Bicyclo[1.1.0]butan jeweils die 1. Ordnung in der gespannten σ-Komponente voraussetzt. Die innerhalb der Fehlergrenze erkennbare Unabhängigkeit der Konkurrenzkonstanten vom Konzentrationsverhältnis der Bicyclobutane **5i** und **5a** bestätigt die Gültigkeit der oben gemachten Voraussetzung. Der letzte Wert der Tab. 2 weist auf eine allenfalls geringe Temperaturabhängigkeit der Konkurrenzkonstanten.

2. Abhängigkeit der rel. RG-Konstanten von sterischen und elektronischen Faktoren

Die relativen RG-Konstanten der Tab. 1 machen klar, daß Substituenten am Bicyclo[1.1.0]butangerüst die Geschwindigkeit des Phenylthiylradikal-Angriffs auf die zentrale C-1/C-3-Bindung des Bicyclus erheblich beeinflussen. Daran sind sterische und elektronische Faktoren gleichermaßen beteiligt. So erhöhen Methylgruppen in allen Positionen am Bicyclo[1.1.0]butan die entsprechenden RG-Konstanten, wie ein Vergleich der Daten für **3a**, **3b** und **3c** und auch der für **5a** und **5c** bzw. **5i** darlegt. Eine steigende Zahl von Methylgruppen verstärkt diesen Effekt, für den wir die Elektronendonorfähigkeit der Methylgruppe verantwortlich machen¹¹⁾.

Die RG-beschleunigende Wirkung der Methylgruppen geht völlig verloren, wenn beide Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfpositionen Methylreste tragen. Dies wird besonders deutlich aus den relativen RG-Konstanten für **5a**, **5c** und **5h**. Das erste Brückenkopf-Methyl in **5c** beschleunigt die Phenylthiylradikal-Anlagerung um den Faktor 5.0, die zweite in **5h** läßt diesen Wert auf 1/45 seines Betrages schrumpfen. Diesem Phänomen

liegt zweifelsfrei ein sterischer Faktor zugrunde; der Methylsubstituent am Bicyclobutan-Brückenkopf erschwert die Annäherung des Thiylradikals an ebendieses C-Atom.

Sterische Effekte sind vermutlich auch verantwortlich dafür, daß das Tricycloheptan **5a** das Thiylradikal **1** langsamer aufnimmt als die Stammverbindung **3a**, obwohl **5a** ein zweifach alkyliertes Bicyclo[1.1.0]butan-Modell darstellt. Da **1** die gespannte Zentralbindung der σ -Komponente praktisch ausschließlich von der Rückseite aus angreift⁵⁾, ist eine sterische Behinderung dieser Annäherungsroute durch die Dreikohlenstoffbrücke in **5a** recht wahrscheinlich.

Auch die reduzierte Aktivität des Tricyclohexans **4**, das mit dem Thiylradikal **1** nur 1/15mal so rasch reagiert wie das Homologe **5a**, geht sicherlich zum Teil auf sterische Effekte zurück. Die Zweikohlenstoffklammer in **4** behindert die Rückseitenannäherung von **1** an das Brückenkopf-C-Atom stärker als die Dreikohlenstoffbrücke in **5a**. Weiter unten wird gezeigt, daß auch elektronische Effekte für die Reaktionsträgheit von **4** verantwortlich sind.

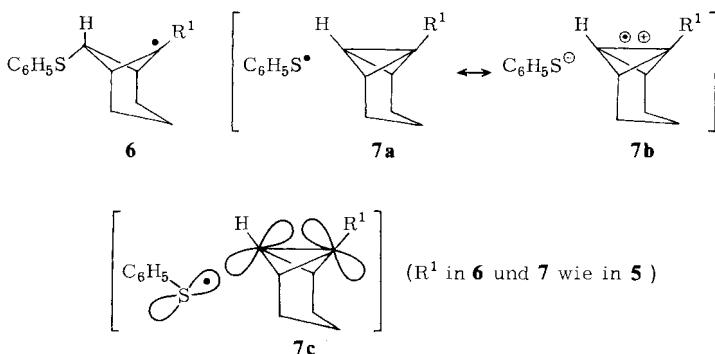
Um elektronische Einflüsse 1-ständiger Substituenten am Bicyclobutan auf die relativen RG-Konstanten der Reaktion mit **1** zu studieren, war es nötig, ein System zu wählen, bei dem die sterischen Parameter in allen Modellen möglichst konstant gehalten werden konnten. In den Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanen **5a – g** und auch **i** sind diese Voraussetzungen (bis auf unterschiedliche Population der Konformationen im Tricycloheptangerüst **5**, bei denen das mittlere C-Atom der Trimethylenbrücke *syn*- oder *anti*-ständig zu R¹ gelagert ist) annähernd erfüllt. Die Variation des Substituenten R¹ von elektronenliefernd (**5b, c**) bis elektronenanziehend (**5f, g**) führt zu einem eindeutigen Ergebnis: Die ersten beschleunigen, die letzteren verlangsamen die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dem entsprechenden Bicyclobutan und dem Phenylthiylradikal **1**. Die Spannweite dieses Effektes ist mit einem Wert von 114 für die Konkurrenzkonstante K (**5b/5f**) und >600 für K (**5b/5g**) erheblich.

Es sei allerdings darauf hingewiesen, daß der Beschleunigung der Thiylradikal-Anlagerung an das Tricycloheptan durch Donorsubstituenten in der 1-Position von **5** Grenzen gesetzt sind. So addiert sich Thiophenol an Dimethyl-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)amin¹²⁾ nicht über eine Radikalkette, sondern nach einem ionischen Mechanismus zu einem Stereoisomeren-Gemisch der entsprechenden 6-Norpinanon-Derivate¹³⁾.

Das etwas überraschende Resultat der Tab. 1 macht klar, daß der Übergangszustand der hier untersuchten Reaktion andersgelagert sein muß als derjenige, der bei der Thiylradikal-Addition an Olefine durchlaufen wird. Dort nämlich ergaben Studien zur Erfassung der relativen RG-Konstanten für die Anlagerung des Dodecanthiylradikals an substituierte Ethylene, daß elektronenanziehende und -liefernde Reste am Olefin die Addition erleichterten¹⁴⁾. Der Übergangszustand vermochte offensichtlich von der Resonanzstabilisierung des Radikalzentrums im Adduktradikal durch den Alkensubstituenten zu profitieren.

Hingegen scheint im Aktivierungskomplex der Phenylthiylradikal-Addition an die Tricycloheptane **5** der Radikalcharakter an C-1 nur unbedeutend ausgeprägt zu sein; der Übergangszustand muß hier früh auf der Reaktionskoordinate erreicht werden, im Einklang mit dem exothermen Ablauf dieser Reaktion (s. oben). Deshalb zeigen auch die Logarithmen der relativen RG-Konstanten für die Tricycloheptane **5** aus Tab. 1 keinerlei

Korrelation mit den bekannten Stabilisierungsenergien¹⁵⁾, die das Radikalzentrum in **6** durch die Substituenten R¹ erfährt.



Kennzeichen eines frühen Übergangszustandes der Thiylradikal-Addition an die Zentralbindung eines Bicyclo[1.1.0]butans wäre eine nur geringfügige Änderung der Geometrie des gespannten σ-Systems, begleitet von einer mäßigen Elektronenverschiebung vom Bicyclobutan zum Schwefel und darstellbar durch die Mesomerie der Grenzstrukturen **7a** und **7b** mit größerer Beteiligung von **7a**.

Ausführliche theoretische Untersuchungen haben gezeigt¹⁶⁾, daß das oberste besetzte Orbital des Bicyclo[1.1.0]butans sich nahezu ausschließlich aus 2p-Orbitalen an C-1 und C-3 zusammensetzt. ¹³C-NMR-Studien haben diese Ergebnisse experimentell bestätigt¹⁷⁾. Es ist die Rückseite dieses weitgehend lokalisierten Orbitals, das mit dem halbbesetzten Orbital des elektrophilen¹⁸⁾ Thiylradikals **1** in der in **7c** angegebenen Weise in Wechselwirkung tritt. Wenn dieser Übergangszustand bei unterschiedlich substituierten Modellen **5** nach Übertragung einer bestimmten Ladungsmenge vom Bicyclobutan zum Schwefel erreicht wird, dann ist eine Beziehung zwischen der Reaktivität des entsprechenden Bicyclobutans mit **1** und seinem Ionisationspotential (*IP*) denkbar. Wir gehen dieser Frage im nächsten Kapitel nach.

Einem Elektronentransfer-Mechanismus mit **7b** als Zwischenstufe räumen wir wenig Chancen ein. Die Kompensation des für diesen Prozeß energetisch kostspieligen Aktes der Ionenpaarbildung kann nur durch effiziente Solvatation erfolgen. Die Radikalketten-addition der Thiole an Bicyclo[1.1.0]butane vollzieht sich aber auch in unpolaren Lösungsmitteln sehr rasch.

3. Reaktivität und Ionisationspotential

Die Suche nach quantitativen Beziehungen zwischen der Reaktivität unterschiedlicher Bicyclo[1.1.0]butane gegen ein Standard-Thiylradikal und elektronischen Parametern im Bicyclus ist – wie im letzten Kapitel sichtbar wurde – nur sinnvoll an Systemen, bei denen die sterischen Gegebenheiten in der Nähe des Reaktionszentrums möglichst konstant gehalten werden. Dies gilt mit den oben angedeuteten Einschränkungen für die Tricycloheptane **5a–f** und auch für **5i**. Die Modelle **5h** und **4** werden in die Betrachtung mit einzubezogen, das erstere, weil hier das Ausmaß der sterischen Hinderung für die An-

näherung des Phenylthiylradikals quantitativ zu erfassen ist, das letztere, weil eine weitere mögliche Erklärung für dessen geringe Reaktivität erkennbar wird.

In Tab. 3 sind die Werte für $\log k_{\text{rel.}}$ des Phenylthiylradikal-Angriffs auf die Tricyclen **5a – f, i, h** und **4** zusammen mit den vertikalen 1. Ionisationspotentialen ($IP_{1,v}$) aufgeführt, die den Photoelektronenspektren der entsprechenden Verbindungen entnommen wurden. Soweit möglich, wurden auch höhere IP 's angegeben. Abb. 1 zeigt die Auftragung von $\log k_{\text{rel.}}$ gegen $IP_{1,v}$ des dazugehörigen Bicyclobutans. Sie weist auf eine annähernd lineare Korrelation zwischen diesen beiden Größen.

Tab. 3. Logarithmen der relativen RG-Konstanten der Phenylthiylradikal-Addition an **4** und **5** und deren vertikale Ionisationspotentiale (IP_v)

Bicyclobutan	$\log k_{\text{rel.}}$	IP_v (eV)
5a	0.0	8.79
5b	1.40	7.94, 8.36, 9.08
5c	0.70	8.54, 10.45
5d	0.20	8.87
5e	-0.11	8.97, 9.92
5f	-0.66	9.34
5i	0.48	8.63, 10.35
5h	-0.96	8.14
4	-1.19	9.20

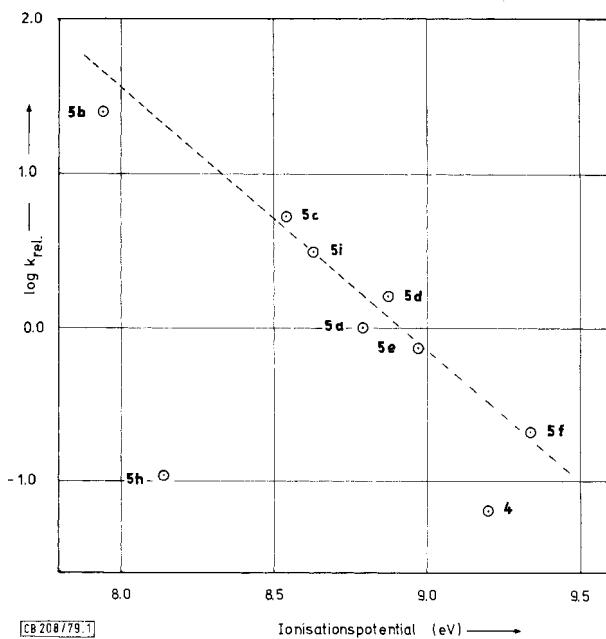


Abb. 1. Abszisse: 1. Ionisationspotential der Bicyclobutane **5a – f, 5i, 5h** und **4**. Ordinate: Logarithmen der relativen RG-Konstanten der Phenylthiylradikal-Addition

Auf einige Punkte sei besonders hingewiesen:

a) Der „Methyleffekt“, d. h. die Erniedrigung des $IP_{1,v}$ durch Methylsubstitution, ist am System **5a** deutlich schwächer ausgeprägt als am Ethylen ($IP_{1,v}$ (eV): Ethylen 10.51, Propen 9.73, 2-Buten 9.13¹⁹⁾) oder am Cyclopropan ($IP_{1,v}$ (eV): Cyclopropan 10.9, Methylcyclopropan 10.1²⁰⁾). Aus den $IP_{1,v}$'s von **5c** und **5h** läßt sich ableiten, daß eine Methylgruppe am Brückenkopf von **5a** dessen HOMO um etwa 0.3 eV destabilisiert²¹⁾. Dieser Wert entspricht annähernd dem „Methyleffekt“ am Benzol¹⁹⁾, dessen „Basisenergie“ von 9.2 eV der von **5a** (8.79 eV) recht nahe kommt.

Der geringe Unterschied zwischen den HOMO-Energien von Benzol und **5a** ist vermutlich auch die Ursache für das wirkungsvolle Mischen dieser Orbitale im Modell **5b**, dessen $IP_{1,v}$ bei 7.94 eV liegt. Erinnert sei in diesem Zusammenhang an Biphenyl, dessen $IP_{1,v}$ zu 8.3 eV bestimmt wurde²²⁾.

Der Einfluß von Cyan- oder Methoxycarbonyl-Substituenten auf das IP konjugationsfähiger Systeme wird im wesentlichen durch zwei Effekte bestimmt: Die induktive Stabilisierung, sowie eine von mehreren Faktoren abhängige Resonanzdestabilisierung. Erstere beträgt für die Cyangruppe etwa 0.7 bis 1.0 eV, letztere 0.5 bis 0.7 eV. In summa ergibt sich in der Regel eine Stabilisierung des konjugationsfähigen Orbitals um 0.3 bis 0.6 eV. Beim Ethylen beträgt dieser Wert 0.33 eV ($IP_{1,v}$ von Acrylnitril: 10.84 eV²³⁾). Ähnliche Überlegungen für die Methoxycarbonyl-Gruppe lassen an entsprechenden Systemen eine Stabilisierung der HOMOs um 0.2 bis 0.4 eV erwarten²⁴⁾. Die $IP_{1,v}$'s von **5f** (9.34 eV) und **5e** (8.97 eV) zeigen, daß die oben angestellten Betrachtungen auch für das Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüst gelten.

Neben induktiver Stabilisierung übt Chlor als Substituent beträchtliche Resonanzdestabilisierungen aus, die beim Ethylen 0.5 eV und beim Benzol 0.2 eV betragen²²⁾. Das $IP_{1,v}$ von 8.87 eV für **5d** läßt erkennen, daß am vorliegenden System die induktive Stabilisierung dominiert.

b) Mit seinem $IP_{1,v}$ von 8.14 eV liegt das Dimethyllderivat **5h** 2.3 Einheiten der logarithmischen Skala unterhalb der Korrelationslinie der Abb. 1. Der methyl-substituierte Brückenkopf der Bicyclobutan-Einheit wird vom Phenylthiylradikal etwa 200 mal langsamer attackiert, als es aufgrund des $IP_{1,v}$ von **5h** zu erwarten ist. Dieser bedeutende sterische Faktor würde allein ausreichen, um die hohe Regioselektivität des Thiylradikal-Angriffs auf 1-substituierte Bicyclo[1.1.0]butane zu erklären⁵⁾.

c) Das $IP_{1,v}$ des Tricyclohexans **4** liegt gut 0.4 eV über dem des homologen Tricycloheptans **5a**. Die Essenz der Abb. 1, daß ein hohes IP des Bicyclobutan-Modells verbunden ist mit geringer Reaktivität gegenüber Thiylradikalen, trifft auch für **4** zu. Aus der Tatsache, daß in Abb. 1 das Wertepaar für **4** signifikant unterhalb der Korrelationsgeraden liegt, kann man annehmen, daß neben dem elektronischen Effekt ein zusätzlicher Faktor die relative RG-Konstante dieses Modells vermindert, der mit großer Wahrscheinlichkeit einen sterischen Ursprung hat und auf den wir weiter oben schon hingewiesen haben.

Interessant ist die Frage nach der Ursache für das unerwartet hohe $IP_{1,v}$ des Tricyclus **4**. Gleiter und Mitarbb.²⁵⁾ haben in einer MINDO/3-Studie dieses Phänomen näher untersucht und gefunden, daß eine Aufweitung des Interplanarwinkels der Dreiring-hälften im Bicyclo[1.1.0]butan dessen HOMO energetisch anhebt, eine Verengung dieses Winkels hingegen das HOMO stabilisiert. Ab-initio-Rechnungen lieferten dasselbe

Ergebnis²⁶⁾. Horner und Hünig berichteten jüngst über experimentelle Resultate²⁷⁾, die diese Theorie glänzend bestätigen.

Die verminderte Bereitschaft von **4** zur Anlagerung des Thiylradikals **1** basiert also auf einer Ursachenkette: Die Zweikohlenstoffbrücke in **4** verkleinert den Interplanarwinkel der Bicyclobutan-Einheit, die Verengung dieses Winkels ist begleitet von einem Anstieg des *IP*, das erhöhte *IP* schließlich erschwert den Thiylradikal-Angriff auf **4**.

Die PE-Spektren wurden mit einem PS-18 Photoelektronen-Spektrometer der Perkin-Elmer Ltd. aufgenommen. Den Herren Prof. Dr. E. Heilbronner (Basel) und Prof. Dr. R. Gleiter (Heidelberg) danken wir für die Bereitstellung der Meßapparatur. Unser Dank gilt ferner den Herren P. Dietz für wertvolle experimentelle Mithilfe und Dr. W. Schmidt (München) für die Aufnahme einiger PE-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Über die Darstellung der in dieser Arbeit eingesetzten Bicyclo[1.1.0]butane sowie über die präparative Ausführung der Thiophenol-Additionen an diese Verbindungen wurde bereits berichtet⁵⁾.

Das zur Ermittlung der Konkurrenzkonstanten benötigte Thiophenol wurde vor Verwendung jeweils unter Reinstickstoff frisch destilliert. Als Bicyclo[1.1.0]butan-Standard diente das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**5a**), das teils durch präp. GC (Gerät APG 402; Säule Apiezon L auf Kieselgur, 4 m, Temp. 80 °C), teils durch Feinfraktionierung gereinigt wurde.

2. Ausführung der Konkurrenzversuche

Allgemeine Arbeitsweise: In einem ersten Versuch gab man zu einer magnetisch gerührten und im Eisbad gekühlten Lösung aus 5.00 mmol Standard **5a** und 5.00 mmol Bicyclobutan X in 5.00 ml wasserfreiem Ether 4.50 mmol Thiophenol aus einer Präzisionsspritze. Nach einer Reaktionszeit von 3 bis 5 h im 0 °C-Bad wurden der Ether und leichtflüchtige Anteile am Rotationsverdampfer aus einem 30 °C-Bad entfernt; das zurückbleibende Rohöl wurde durch ¹H-NMR oder GC auf seine Zusammensetzung untersucht. Das Molverhältnis der Thiophenol-Addukte an das Bicyclobutan X und den Standard **5a** ergab sich entweder durch ¹H-NMR-Integration von sich nicht überlagernden Addukt signalen oder aus dem Flächenverhältnis der entsprechenden GC-Peaks, korrigiert mit den Flächenfaktoren, die aus den Reinaddukten bestimmt worden waren (Varian 1400; Säule Carbowax 20 M auf Varaport, 6 m). Die Ermittlung der Flächenverhältnisse erfolgte durch Ausschneiden der photokopierten GC-Signale und Wiegen.

In Fällen, bei denen sich große oder kleine Konkurrenzkonstanten ergaben, wurde in einem zweiten, wie oben ausgeführten Versuch das Startverhältnis der Bicyclo[1.1.0]butane so gewählt, daß das Verhältnis der entsprechenden Thiophenol-Addukte nach vollzogener Reaktion nahe bei 1.0 lag. Einzelheiten finden sich in Tab. 3.

Im präparativen Ansatz hatten **5g** und Thiophenol zu keinem 1:1-Addukt geführt⁵⁾. In dem in Tab. 1. aufgeführten Konkurrenzexperiment waren im ¹H-NMR-Spektrum neben den Signalen von **5g** nur diejenigen des Thiophenol-Adduktes an **5a** zu erkennen. Der angegebene Schwellenwert für die Konkurrenzkonstante *K* (**5g/5a**) wurde mit der Annahme errechnet, daß mehr als 5% des Adduktes von Thiophenol an **5g** im ¹H-NMR-Spektrum des Endproduktes erkennbar gewesen wäre.

3. Berechnung der Konkurrenzkonstanten

Die Konkurrenzkonstante K wurde aus den Daten der Tab. 3 mit Hilfe der Gleichung⁶⁾

$$K = \frac{\log ([X]_e/[X]_a)}{\log ([5a]_e/[5a]_a)} = \frac{\log \left(1 - \frac{[S]_a}{[X]_a} \cdot \frac{r}{1+r} \right)}{\log \left(1 - \frac{[S]_a}{[5a]_a} \cdot \frac{1}{1+r} \right)}$$

errechnet, wobei $[X]_a$, $[5a]_a$ und $[S]_a$ die Konzentrationen des Bicyclobutans X , von **5a** und von Thiophenol zu Beginn des Experiments, $[X]_e$ und $[5a]_e$ am Ende des Experiments nach abgeschlossener Reaktion und r das in der fünften Spalte der Tab. 4 angegebene Adduktverhältnis bedeuten. Der rechte Ausdruck der Gleichung ergibt sich unter der Voraussetzung vollständiger Thiophenol-Anlagerung aus

$$[X]_e = [X]_a - [S]_a \cdot r / (1 + r) \text{ und}$$

$$[5a]_e = [5a]_a - [S]_a \cdot 1 / (1 + r).$$

Tab. 4. Konkurrenz von Bicyclo[1.1.0]butan **X/5a**-Paaren um Thiophenol

X	X (mmol)	5a (mmol)	Thiophenol (mmol)	Adduktverhältnis r (X:5a)	Methode	K
3a	37.7	38.8	9.98	69:31	GC	2.4 ^{a)}
3b	1.32	10.5	1.17	51:49	NMR	11
3c	4.50	17.9	4.11	88:12	GC	≥ 58 ^{b)}
3d	4.50	2.31	2.34	90:10 ^{c)}	GC	0.07
4	6.50	5.22	4.22	12:88	NMR	0.065
5b	0.99	4.23	0.78	68:32	NMR	12.6
5c	8.11	19.9	10.4	45:55	NMR	2.5
5d	1.05	1.12	0.97	45:55	NMR	0.8
5e	4.18	2.11	1.11	46:54	GC	0.39
5f	5.58	0.557	0.252	54:46	GC	0.11
5g	1.53	1.24	0.97	≤ 5:95	NMR	≤ 0.02
5h	1.62	1.07	0.97	22:78	NMR	0.11
5i	2.52	6.53	1.88	50:50	NMR	3.0
5i	10.4	10.6	5.06	72:28	NMR	3.0
5i	0.98	9.35	0.585	25:75	NMR	3.4
5i	7.28	19.2	6.21	47:53	NMR	2.7 ^{d)}

^{a)} Temp. ~78 °C. — ^{b)} Unterer Grenzwert; Addukttausbeute von **3c** im präparativen Ansatz nur 39% (s. Lit.⁵⁾). — ^{c)} Verhältnis des unverbrauchten **3d/5a**. — ^{d)} In Toluol bei +78 °C.

Literatur

- ¹⁾ Teile dieser Arbeit wurden auf der Chemiedozententagung 1976 in Regensburg vorgetragen.
- ²⁾ In Teilen aus der Dissertation A. Schloßer, Univ. München 1976.
- ³⁾ In Teilen aus der Diplomarbeit F. Philipp, Univ. München 1977.
- ⁴⁾ In Teilen aus der Diplomarbeit W. Mickler, Univ. München 1978.
- ⁵⁾ G. Szeimies, A. Schloßer, F. Philipp, P. Dietz und W. Mickler, Chem. Ber. **111**, 1922 (1978).
- ⁶⁾ L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, Second Edition, S. 91, McGraw-Hill Book Company, New York 1970.

- ⁷⁾ Dieser Betrag ergibt sich aus der errechneten Enthalpie der Addition des Methylthiylradikals an die Zentralbindung des Bicyclo[1.1.0]butans (-30 kcal/mol ⁸⁾) und der „Resonanzenergie“ des Phenylthiylradikals (-11 kcal/mol ^{9a)} bzw. -10 kcal/mol ^{9b)}).
- ⁸⁾ P. Dietz und G. Szeimies, Chem. Ber. **111**, 1938 (1978).
- ^{9a)} R. Shaw in The Chemistry of the Thiol Group (S. Patai), Teil 1, S. 151 ff., Wiley, London, New York, Sydney, Toronto 1974, und dort zitierte Lit. – ^{9b)} S. W. Benson, Chem. Rev. **78**, 23 (1978).
- ¹⁰⁾ M. Onyszchuk und C. Siverts, Can. J. Chem. **33**, 1034 (1955); C. Siverts, J. Phys. Chem. **63**, 34 (1959).
- ¹¹⁾ W. L. Jorgensen und L. Salem, Orbitale organischer Moleküle, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- ¹²⁾ J. Harnisch, H. Legner, U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies, Tetrahedron Lett. **1978**, 3683.
- ¹³⁾ J. Harnisch und G. Szeimies, noch unveröffentlicht.
- ¹⁴⁾ C. Walling und W. Helmreich, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1144 (1959).
- ¹⁵⁾ ^{15a)} J. Hine, Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry, S. 309 ff., Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1975. – ^{15b)} W. v. Doering, G. Horowitz und K. Sachder, Tetrahedron **33**, 273 (1977).
- ¹⁶⁾ M. D. Newton und J. M. Schulman, J. Am. Chem. Soc. **94**, 767 (1972).
- ¹⁷⁾ M. Pomerantz, R. Fink und G. A. Gray, J. Am. Chem. Soc. **98**, 291 (1976); H. Finkelmeier und W. Lüttke, ebenda **100**, 6261 (1978).
- ¹⁸⁾ C. Walling, D. Seymour und K. B. Wolfstirn, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2559 (1948).
- ¹⁹⁾ E. Heilbronner und J. P. Maier in Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications (C. R. Brundle und A. D. Baker), Vol. 1, S. 205, Academic Press, London 1977.
- ²⁰⁾ P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta **54**, 1072 (1971).
- ²¹⁾ P. Bischof, R. Gleiter, R. T. Taylor, A. R. Browne und L. A. Paquette, J. Org. Chem. **43**, 2391 (1978). Die in dieser Arbeit angegebenen IP_1 , ν -Werte von **5c** und **5i** sind wie folgt zu korrigieren (Privatmitteil. von Prof. R. Gleiter): **5c**: 8.54 eV, **5i**: 8.65 eV.
- ²²⁾ J. W. Rabalais, Principles of UV-Photoelectron Spectroscopy, John Wiley and Sons, New York 1977.
- ²³⁾ H. Stafast und H. Bock, Tetrahedron **32**, 855 (1976); H. Bock und H. Stafast, Chem. Ber. **105**, 1158 (1972).
- ²⁴⁾ R. Sustmann und H. Trill, Tetrahedron Lett. **1972**, 4271.
- ²⁵⁾ P. Bischof, R. Gleiter und E. Müller, Tetrahedron **32**, 2769 (1976).
- ²⁶⁾ Unveröffentlichte Ergebnisse von Dr. H.-U. Wagner, Univ. München.
- ²⁷⁾ M. Horner und S. Hünig, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6122 (1977).

[208/79]