

Der Einfluß des Acetoxysubstituenten auf die Nucleophilie von Alkyl-Radikalen

Bernd Giese*, Renate Engelbrecht und Ulrich Erfort

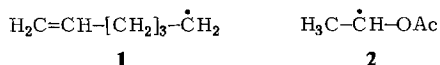
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 24. April 1984

The Influence of Acetoxy Substituents on the Nucleophilicity of Alkyl Radicals

Reduction of the organomercuric salt **3** with NaBH_4 yields the acetoxy-substituted radical **4**. Using competition techniques the rel. rates of addition of **4** to alkenes **5** can be measured. The rate data show that radical **4** is a nucleophile (table 1) but the nucleophilicity is slightly smaller than that of the sec. cyclohexyl radical (figure 1). The acetoxy group, therefore, acts as an electron withdrawing substituent that reduces the nucleophilic reactivity and the nucleophilic selectivity of alkyl radicals.

Der Mechanismus der radikalischen Addition an Alkene kann von der Grenzorbtal-Theorie gedeutet werden¹⁾. Dabei dominiert bei nucleophilen Radikalen die Wechselwirkung zwischen dem SOMO (singly occupied molecular orbital) des Radikals und dem LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) des Alkens. Elektronenspendende Substituenten am Radikal verringern den SOMO-LUMO-Energieunterschied und erhöhen sowohl die Reaktivität als auch die Selektivität von Radikalen in Reaktionen mit elektronenarmen Alkenen¹⁾. Deswegen steigt beim Übergang von prim. über sek. zu tert. Radikalen die Geschwindigkeit der Addition an Alkene wie z.B. Acrylonitril²⁾ oder Vinylphosphonsäureester³⁾ an. Ein Acetoxysubstituent setzt dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit herab. So beträgt die Geschwindigkeitskonstante des prim. Hexenyl-Radikals $1.54 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ⁴⁾, aber die des sek. Acetoxyethyl-Radikals **2** nur $1.1 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ⁵⁾ in Additionsreaktionen an Acrylonitril bei 25 °C.



Dies steht in Übereinstimmung mit dem elektronenziehenden Effekt des Acetoxysubstituenten im Vinylacetat, das von dem nucleophilen Cyclohexyl-Radikal 4.2 mal rascher als 1-Hexen angegriffen wird (25 °C)⁶⁾. Ein Acetoxysubstituent erniedrigt demnach die nucleophile Reaktivität von Radikalen und Alkenen. Nach der Grenzorbtal-Theorie sollte sich in analoger Weise auch die nucleophile Selektivität des Radikals verringern¹⁾. Um dies zu überprüfen, haben wir das α -Acetoxysisopropyl-Radikal (**4**) durch Reduktion des aus Acetonhydrazon hergestellten Organoquecksilbersalzes **3** erzeugt⁷⁾ und durch paarweise eingesetzte Alkene **5** zu den Addukt-Radikalen **6** abgefangen. Da die H-Übertragung auf die Radikale nahezu quantitativ abläuft⁷⁾, konnte nach der konkurrenzkinetischen Methode pseudo-erster Ordnung⁸⁾ aus dem Konzentrationsverhältnis der Produkte **7** der Einfluß der Alkensubstituenten Y und Z auf die radikalische Additions-geschwindigkeit bestimmt werden. Diese rel. Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 1 den rel. Reaktivitäten des prim. Hexyl-Radikals (**9**), des sek. Cyclohexyl-Radikals (**12**) und des *tert*-Butyl-Radikals

Tab. 1. Rel. Geschwindigkeitskonstanten k_{rel} der Addition von Radikalen **4**, **9**, **12** und **15** an die Alkene **5** bei 25 °C (mittl. Fehler $\pm 10\%$)

Y	Z	(CH ₃) ₂ COAc (4)	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ (9)	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ (12) ^{b)}	<i>t</i> -C ₄ H ₉ (15)
a	OCH ₃	≡ 1.0	≡ 1.0	≡ 1.0	≡ 1.0
b	CH ₃	3.3	2.9	4.7	12
c	H	4.4	3.7 ^{a)}	6.3	25 ^{a)}
d	H	17	11 ^{a)}	23	63 ^{a)}
e	Cl	48	45	75	350
f	Cl	125	70 ^{a)}	190	1100 ^{a)}
g	CO ₂ C ₂ H ₅	250	185	935	12000

a) Lit. ⁸⁾, — b) Lit. ¹⁾.Tab. 2. Ausbeuten, Siedepunkte (°C Badtemp./Torr), ¹H-NMR-Daten (**8**) und IR-Absorptionen (KBr, cm⁻¹) sowie Analysen der CC-Verknüpfungsprodukte **7**

	Ausb. (%)	Sdp.	NMR CH ₃ CO	IR ν _{C=O}	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
7a	5	115/12	1.96	1735	C ₁₀ H ₁₈ O ₅ (218.3)	Ber. 55.03 8.31 Gef. 54.96 8.48
7b	23	120/14	1.94	1735	C ₁₀ H ₁₈ O ₄ (202.3)	Ber. 59.38 8.97 Gef. 59.07 9.01
7e	54	100/0.7	1.96	1740	C ₉ H ₁₅ ClO ₄ (222.7)	Ber. 48.55 6.79 Gef. 48.46 6.79
7g	52	105/0.1	1.92	1735	C ₁₃ H ₂₂ O ₆ (274.3)	Ber. 56.92 8.08 Gef. 56.89 8.14

(15) gegenübergestellt, wobei die konkurrenzkinetischen Daten der Radikale **9**, **12** und **15** zum Teil der Lit. entnommen^{1,8)} sind und zum Teil nach der „Quecksilber-Methode“⁸⁾ durch Reduktion der entsprechenden Organoquecksilbersalze eigens gemessen wurden.

Die Daten in Tab. 1 zeigen, daß die Additionsgeschwindigkeit sowohl der alkylsubstituierten Radikale **9**, **12** und **15** als auch des acetoxysubstituierten Radikals **4** zunimmt, wenn der elektronenziehende Effekt der Alkensubstituenten Y und Z am Alken **5** steigt. So erhöht der Ersatz einer Methoxygruppe am Alken **5** ($X = \text{OCH}_3$, $Y = \text{CO}_2\text{CH}_3$) durch eine Estergruppe ($X = Y = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) die Reaktivität der prim., sek. und tert. Radikale **9**, **12** und **15** um die Faktoren 185, 935 und 12000 (Tab. 1). Beim tert., acetoxysubstituierten Radikal **4** macht diese Variation einen Effekt von 250 aus, so daß dieses tert. Radikal in seiner Nucleophilie zwischen den alkylsubstituierten prim. und sek. Radikalen **9** und **12** steht. Ein Acetoxysubstituent senkt demnach die nucleophile Selektivität von Alkyl-Radikalen ab. Dieser Effekt wird noch deutlicher, wenn die rel. Reaktivität der Radikale **4**, **9** und **15** gegen die rel. Reaktivität des Cyclohexyl-Radikals (**12**) aufgetragen wird. Abb. 1 zeigt, daß sich das *tert*-Butyl-Radikal (**15**) mit einer Steigung von $m = 1.4$ deutlich nucleophiler und das prim. Hexyl-Radikal (**9**) mit $m = 0.78$ weniger nucleophil als das Cyclohexyl-Radikal (**12**) verhält, dessen Steigung bei dieser Auftragung definitionsgemäß gleich 1.0 ist. Eine Mittelstellung nimmt das α -Acetoxyisopropyl-Radikal (**4**) ein, das mit $m = 0.92$ etwas weniger nucleophil ist als das sek. Radikal **12**.

Fazit: Ein Acetoxysubstituent am Alkyl-Radikal besitzt im Vergleich zu einem H-Atom einen elektronenziehenden Effekt und senkt sowohl die nucleophile Reaktivität als auch die nucleophile Selektivität bei der radikalischen Addition an elektronenarme Alkene ab.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 125. – ¹H-NMR: Varian XL-100 (DCCl₃ als Lösungsmittel und TMS als innerer Standard). – Gaschromatographie: Perkin-Elmer Sigma 3 mit SE 30 (15%) und Carbowax 20 M (10%)-Säulen.

Synthese der Additionsprodukte 7: Eine Lösung von 3.0–6.0 mmol des Organoquecksilberchlorids **3**⁷⁾ sowie 2.0–10 Äquivalente der Alkene **5** in 5–10 ml Dichlormethan versetzte man mit 5–12 mmol NaBH₄, aufgenommen in 1–3 ml Wasser. Nach 30 min filtrierte man über MgSO₄ und erhielt die CC-Verknüpfungsprodukte **7** nach Kugelrohrdestillation und gegebenenfalls Säulenchromatographie. Die Ausbeuten, physikalischen Daten und Analysen der erstmals hergestellten Substanzen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Bestimmung der rel. Geschwindigkeitskonstanten: 0.1 bis 0.3 mmol der Organoquecksilberchloride **3**, **8** bzw. **14** und ein 20- bis 750molarer Überschuß von Mischungen der Alkene **5** wurden in 5–20 ml Dichlormethan gelöst. Bei 25 °C versetzte man rasch mit 0.5–2.0 ml einer wäßrigen NaBH₄-Lösung, die einen 2- bis 5fachen Überschuß an NaBH₄ gegenüber den Organoquecksilbersalzen enthält. Nach 5–30 min wurde vom ausgefallenen Quecksilber über MgSO₄ filtriert, eingeeengt und mit Kenntnis der Flächenfaktoren die Produktzusammensetzung gaschromatographisch bestimmt. Die durch Konzentrationsvariation der Alkene graphisch bestimmten Konkurrenzkonstanten wurden auf α -Methoxyacrylsäure-methylester (**5a**) normiert und in Tab. 1 zusammengestellt.

- ¹⁾ *B. Giese*, *Angew. Chem.* **95**, 771 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 753 (1983), und die dort zitierte Literatur.
- ²⁾ *T. Coronna, A. Citterio, M. Ghirardini und F. Minisci*, *Tetrahedron* **33**, 793 (1977).
- ³⁾ *J. A. Baban und B. P. Roberts*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 161.
- ⁴⁾ *B. Giese und G. Kretzschmar*, *Chem. Ber.* **117**, 3160 (1984).
- ⁵⁾ *H. Shiraishi und B. Ranby*, *Chem. Sci.* **12**, 118 (1977).
- ⁶⁾ *B. Giese und G. Kretzschmar*, *Chem. Ber.* **116**, 3267 (1983).
- ⁷⁾ *B. Giese und U. Erfort*, *Chem. Ber.* **116**, 1240 (1983).
- ⁸⁾ *B. Giese, G. Kretzschmar und J. Meixner*, *Chem. Ber.* **113**, 2787 (1980).

[143/84]