

# Über Struktur und Stereoselektivität von 2-Norbornen-7-yl-Radikalen und -Carbenoiden

Antonio García Martínez\* und José Osío Barcina

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas,  
Universidad Complutense,  
Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spanien

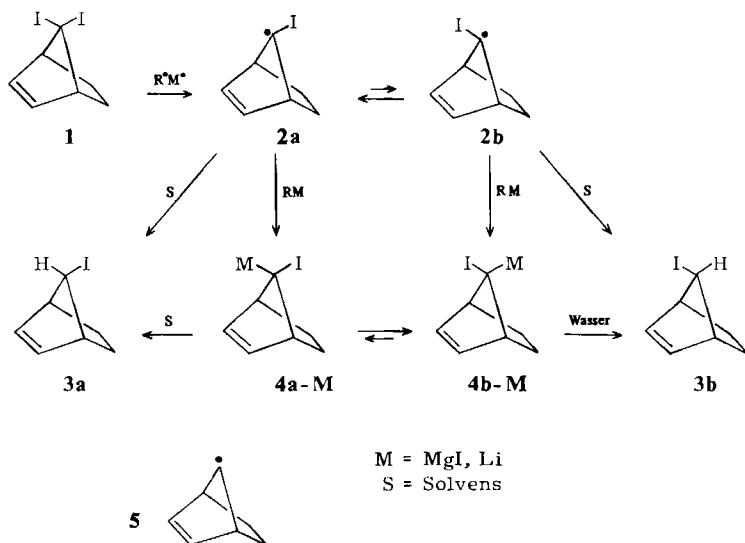
Eingegangen am 21. Januar 1985

## On the Structure and Stereoselectivity of 2-Norbornen-7-yl Radicals and Carbenoids

Reduction of 7,7-diiodonorbornene (**1**) with Grignard reagents proceeds via the 7-iodo-2-norbornen-7-yl radical **2**. From the observed *syn*-stereoselectivity, the absence of  $\pi$ -delocalization in **2** is inferred. This result agrees with the existence of an equilibrium mixture of two classical pyramidal structures (**2a** and **2b**), in which the *syn*-isomer **2a** predominates. The reaction of **1** with methyllithium takes place with *anti*-stereoselectivity; this fact proves that the *anti*-carbenoid **4b-M** is more stable than the *syn*-isomer.

Wir haben gefunden<sup>1)</sup>, daß die Umsetzung von 7,7-Diiod-2-norbornen (**1**) mit Methylmagnesiumiodid in Ether eine Mischung aus *anti*- und *syn*-7-Iod-2-norbornen (**3a** und **3b**) ergibt. Im folgenden erörtern wir den Mechanismus der Reduktion von **1** mit Organometallverbindungen sowie die Struktur und Stereoselektivität der intermediären Spezies.

Schema 1



## Ergebnisse

Wir haben die Umsetzungen von **1** mit Methylmagnesiumiodid, Isopropylmagnesiumchlorid, Triphenylzinnhydrid und Methyllithium<sup>2)</sup> in Ether und Tetrahydrofuran (THF) bei 25 und  $-78^{\circ}\text{C}$  vorgenommen. Als Reaktionsprodukte isoliert man Mischungen aus **3a** und **3b**. Tab. 1 zeigt die Ausbeuten an Monoiodiden bei 1 h Reaktionszeit und die durch die **3a/3b**-Verhältnisse ausgedrückten Stereoselektivitäten.

Tab. 1. Stereoselektivitäten bei der Reduktion von **1**

Reagens	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )	Ausb. (%)	<b>3a/3b</b>
MeMgI/Et <sub>2</sub> O	25	98	4.0
	$-78$	a)	8.3 <sup>b)</sup>
MeMgI/THF	$-78$	a)	
iPrMgCl/Et <sub>2</sub> O	25	59	4.9
	$-78$	60	9.0
iPrMgCl/THF	25	42	1.9 (1.3 <sup>b)</sup> )
	$-78$	68	1.5
Ph <sub>3</sub> SnH/Et <sub>2</sub> O	25	77	4.0
	$-78$	a)	
MeLi/THF	$-78$	30	0.21

a) Keine Umsetzung. — b) Berechnet aus dem **3a/3b**-Verhältnis bei anderer Temperatur.

Die Reaktionsprodukte wurden durch präparative Gaschromatographie (GC) getrennt. Die Strukturen wurden durch Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-, Massen- und IR-Spektren mit den in Lit.<sup>1,3)</sup> beschriebenen gesichert und die Stereoselektivitäten mittels GC bestimmt. Zum Vergleich wurden die Stereoselektivitäten nach der Eyring-Gleichung aus dem **3a/3b**-Verhältnis bei anderer Temperatur unter Vernachlässigung von Entropieeffekten berechnet.

## Diskussion

Für die Reduktion von *gem*-Dibromcyclopropanen mit MeMgBr/THF bei Raumtemperatur wurde von Seyferth<sup>4)</sup> ein radikalischer Mechanismus vorgeschlagen, obwohl die Bildung von Transmetallierungs-Produkten (wie **4-MgI**, Schema 1), die bei der Umsetzung von Diiodmethan mit iPrMgCl/THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  entstehen<sup>5)</sup>, als kurzlebige Zwischenprodukte nicht ausgeschlossen werden konnte. Unsere Ergebnisse zeigen jedoch eindeutig, daß die Umsetzungen von **1** mit MeMgI/Et<sub>2</sub>O und iPrMgCl/Et<sub>2</sub>O radikalisch ablaufen, da deren Stereoselektivität gleich bzw. ähnlich wie die der Radikal-Reduktion<sup>6)</sup> mit Ph<sub>3</sub>SnH/Et<sub>2</sub>O und verschieden von der Reaktion mit MeLi/THF ist, bei der Carbenoide wahrscheinlich nach dem in Schema 1 angegebenen Mechanismus entstehen<sup>7)</sup>. Die Aktivierungsenergie der Homolyse der C—Mg-Bindung sollte kleiner bei iPrMgCl als bei MeMgI sein<sup>8)</sup>, da das letztere bei  $-78^{\circ}\text{C}$  nicht reagiert.

Die Stereoselektivität der Reaktion mit iPrMgCl/THF ist kleiner als die mit Ph<sub>3</sub>SnH/Et<sub>2</sub>O, was auf eine geringe Teilnahme des Carbenoid-Mechanismus hinweist, der durch THF begünstigt ist<sup>5,7)</sup>. Da die Stereoselektivität bei  $25^{\circ}\text{C}$  höher als bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ist, nimmt die Radikal-Reduktion mit der Temperatur etwas zu.

Über die Struktur von 2-Norbornen-7-yl-Radikalen (**5**) besteht keine Einigkeit, ähnlich wie bei den zugehörigen Kationen: handelt es sich um eine  $\pi$ -delokalisierte, nicht-klassische Spezies oder um eine Gleichgewichtsmischung aus pyramidalen Radikalen? So stützen SCF-

CNDO-Berechnungen<sup>9)</sup> die  $\pi$ -Delokalisierung, während ESR-Spektren und INDO-Berechnungen sich am besten unter der Annahme einer Gleichgewichtsmischung, in der das *anti*-Radikal (wie **2b**) überwiegt, interpretieren lassen<sup>10)</sup>. Die bisher untersuchten Substitutionsreaktionen über **5** weisen *anti*-Stereoselektivität auf, woraus man keine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten treffen kann<sup>9-11)</sup>. Bei der Reduktion von **1** mit  $\text{Ph}_3\text{SnH}/\text{Et}_2\text{O}$  überwiegt dagegen *syn*-Angriff unter Bildung von **3a**, was  $\pi$ -Verbrückung eindeutig ausschließt. Das Radikal **2** soll wegen der Halogensubstitution<sup>12)</sup> noch verstärkt pyramidal verglichen mit **5** sein, was die Tatsache erklärt, daß die Reduktionen mit  $\text{MeMgI}/\text{Et}_2\text{O}$ ,  $i\text{PrMgCl}/\text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  ähnliche Stereoselektivitäten aufweisen. Im Gegensatz dazu ist die Stereoselektivität der Substitutionen über **5** von der Raumerfüllung der Reaktionspartner weitgehend abhängig<sup>11)</sup>.

Der überwiegende *syn*-Angriff an **2** weist somit auf die größere Stabilität von **2a** in bezug auf **2b** hin. Die sterische Abstoßung zwischen Iod und der  $\pi$ -Doppelbindung ( $n,\pi$ -Wechselwirkung) bei **2b** überkompensiert also die ebenfalls abstoßende SOMO,  $\pi$ -Wechselwirkung<sup>10)</sup> bei **2a**. In Einklang damit steht die photochemische Isomerisierung von **3b** zu **3a** ( $3a/3b = 1.4$ )<sup>3)</sup> sowie die Tatsache, daß die Doppelbindung bei 2-Norbornen-7-on eine höhere sterische Hinderung als die Ethan-Brücke aufweist<sup>13)</sup>. Es ist zu erwarten, daß die Stabilität von **2b** und somit der *anti*-Angriff mit der Ladungsdichte an C-7 zunimmt<sup>14)</sup>. Tatsächlich beobachtet man, daß das Carbenoid **4-Li** mit *anti*-Stereoselektivität von Wasser abgefangen wird. Da diese Reaktion unter Konfigurations-Erhaltung verläuft<sup>15)</sup>, soll die Stereoselektivität das Gleichgewichts-Verhältnis **4b-Li/4a-Li** widerspiegeln<sup>16)</sup>.

Wir danken Herrn Professor Dr. M. Hanack, Universität Tübingen, für die zur Verfügung gestellte Trifluormethansulfonsäure. J.O.B. dankt der *Gran Mariscal de Ayacucho-Stiftung* (Venezuela) für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

7,7-Diod-2-norbornen (**1**) wurde aus 7,7-Bis(trifluormethylsulfonyloxy)-2-norbornen nach Lit.<sup>1)</sup> dargestellt; Ausb. 71%, Schmp. 87–88°C. Die Substanz stimmt laut IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren mit der in Lit.<sup>1)</sup> beschriebenen überein.

Die Umsetzung von **1** mit Methylmagnesiumiodid wurde wie in Lit.<sup>1)</sup> angegeben, aber bei 25°C durchgeführt. Bei –78°C beobachtet man keine Umsetzung. Das Rohprodukt (Ausb. 98%) besteht laut GC-Analyse (10% UCC, Chromosorb P AW/DMCS, 60–80 mesh, 2 m  $\times$  1/4", 100–150°C) aus 80% *anti*-7-Iod-2-norbornen (**3a**) und 20% *syn*-7-Iod-2-norbornen (**3b**). In Lit.<sup>1)</sup> wurden 89% **3a** und 11% **3b** gefunden. Der Unterschied ist auf die teilweise Zersetzung von **3b** durch saure Verunreinigungen im Gaschromatograph zurückzuführen.

Umsetzung von **1** mit Isopropylmagnesiumchlorid: Zu einer auf –78°C gekühlten Lösung von 0.10 g (0.29 mmol) **1** in 25 ml absol. Ether bzw. THF wird bei leichtem Argon-Überdruck und unter starkem Rühren langsam eine Lösung von 0.22 g (2.1 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid<sup>5)</sup> in 15 ml absol. Ether bzw. THF getropft. Nach beendeter Zugabe rührt man 1 h bei –78°C weiter, tropft 15 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung zu und extrahiert mit 3  $\times$  15 ml Ether. Die vereinigten Auszüge wäscht man mit 15 ml 40proz. Natriumhydrogensulfat-Lösung und 20 ml Wasser, trocknet über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel ab, wobei 38 bzw. 43 mg (Ausb. 60 bzw. 68%) Rohprodukt verbleiben, nach GC-Analyse aus 90 bzw. 60% **3a** und 10 bzw. 40% **3b** bestehend.

Die Umsetzung in Ether bzw. THF bei 25°C wurde mit 100 mg (0.29 mmol) bzw. 65 mg (0.19 mmol) **1** nach der gleichen Vorschrift durchgeführt. Nach GC-Analyse besteht das

Rohprodukt (Ausb. 59 bzw. 60%) aus 49 bzw. 28% **3a**, 10 bzw. 15% **3b** und 41 bzw. 57% nicht identifizierten Verbindungen.

*Umsetzung von 1 mit Triphenylzinnhydrid:* Zu einer auf 25 °C gehaltenen Lösung von 0.10 g (0.29 mmol) Triphenylzinnhydrid in 10 ml absol. Ether tropft man bei leichtem Argon-Überdruck unter Rühren langsam eine Lösung von 0.10 g (0.29 mmol) **1** in 10 ml absol. Ether. Danach rührt man 1 h bei 25 °C weiter, gibt langsam 10 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung zu und extrahiert mit 3 × 25 ml Ether. Nach üblicher Aufarbeitung gewinnt man 88 mg Rohprodukt (77%), nach GC-Analyse aus 62% **3a**, 15% **3b** und 23% nicht identifizierten Produkten bestehend. Bei -78 °C findet nach der gleichen Vorschrift keine Umsetzung statt.

*Umsetzung von 1 mit Methyllithium:* Zu einer Lösung von 65 mg (0.19 mmol) **1** in 5 ml absol. THF werden unter leichtem Argon-Überdruck bei -78 °C 0.15 ml (0.24 mmol) einer Lösung von Methyllithium in Ether gespritzt. Nach 1 h bei -78 °C hydrolysiert man langsam mit 3 × 20 ml Ether. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird eingengt. Der Rückstand besteht nach GC-Analyse aus 24% **3b**, 5% **3a**, 54% **1** und 17% nicht identifizierten Verbindungen.

<sup>1)</sup> A. García, Martínez, I. Espada Ríos, J. Osío Barcina und M. Montero Hernando, Chem. Ber. **117**, 982 (1984).

<sup>2)</sup> Ein Herausgeber hat uns die Untersuchung der Umsetzung dieses Reagenzes nahegelegt, wofür wir ihm danken.

<sup>3)</sup> N. H. Werstiuk, I. Vancas, J. Warkentin und F. R. S. Clark, Can. J. Chem. **50**, 291 (1972).

<sup>4)</sup> D. Seyferth und B. Prokai, J. Org. Chem. **31**, 1702 (1966).

<sup>5)</sup> J. Villiéras, Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 1520.

<sup>6)</sup> D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, J. Org. Chem. **28**, 703 (1963).

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> G. Köbrich, Angew. Chem. **62**, 557 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **52**, 473 (1972). — <sup>7b)</sup> G. A. Russell und D. H. Lampson, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3967 (1969).

<sup>8)</sup> K. Okuhara, J. Am. Chem. Soc. **102**, 244 (1980).

<sup>9)</sup> H. O. Ohorodnyk und D. P. Santry, J. Chem. Soc. **91**, 4711 (1969).

<sup>10)</sup> J. K. Kochi, P. Bakuzis und P. J. Krusic, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1516 (1973).

<sup>11)</sup> P. K. Freeman und L. L. Hutchinson, J. Org. Chem. **48**, 4705 (1983).

<sup>12)</sup> J. Cooper, A. Hudson und R. A. Jackson, Mol. Phys. **23**, 209 (1972).

<sup>13)</sup> H. C. Brown und J. Muzzio, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2811 (1966).

<sup>14)</sup> J. K. Stille und K. N. Sannes, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8489 (1972).

<sup>15)</sup> G. R. Burke und W. T. Ford, J. Org. Chem. **41**, 1998 (1976).

<sup>16)</sup> W. Tochtermann, H.-O. Horstmann, C. Degel und D. Krauss, Tetrahedron Lett. **1970**, 4719.

[6/85]