

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

Antonio García Martínez* und José Osio Barcina

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

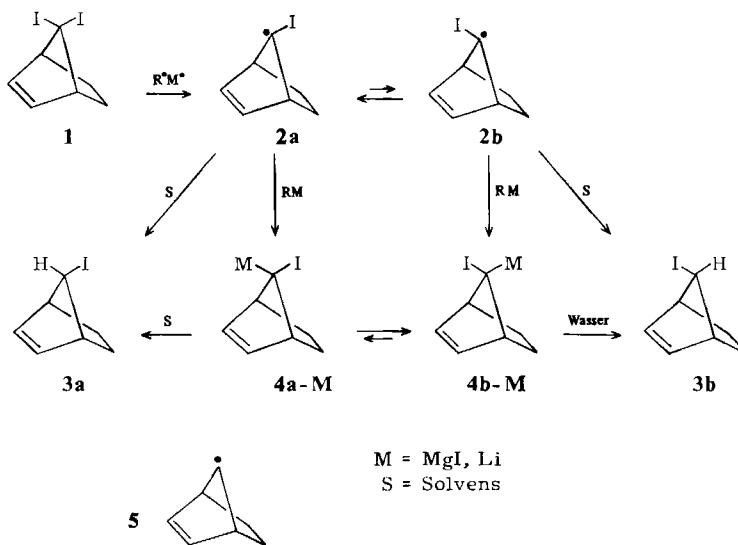
Ein eingegangen am 21. Januar 1985

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 π -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 methylolithium takes place with *anti*-stereoselectivity; this fact proves that the *anti*-carbenoid 4b-M is more stable than the *syn*-isomer.

Wir haben gefunden¹⁾, 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 Methyllithium²⁾ in Ether und Tetrahydofuran (THF) bei 25 und -78°C vorgenommen. Als Reaktionsprodukte isoliert man Mischungen aus **3a** und **3b**. Tab. 1 zeigt die Ausbeute 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 (°C)	Ausb. (%)	3a/3b
MeMgI/Et ₂ O	25	98	4.0
	-78°C	a)	8.3 ^{b)}
MeMgI/THF	-78°C	a)	
	25	59	4.9
<i>i</i> PrMgCl/Et ₂ O	25	60	9.0
	-78°C	42	1.9 (1.3 ^{b)})
<i>i</i> PrMgCl/THF	25	68	1.5
	-78°C	77	4.0
Ph ₃ SnH/Et ₂ O	25	a)	
	-78°C	30	
MeLi/THF	-78°C		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 ¹H-NMR-, Massen- und IR-Spektren mit den in Lit.^{1,3)} 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 Seydel⁴⁾ ein radikalischer Mechanismus vorgeschlagen, obwohl die Bildung von Transmetallierungs-Produkten (wie **4-MgI**, Schema 1), die bei der Umsetzung von Diiodmethan mit *i*PrMgCl/THF bei -78°C entstehen⁵⁾, als kurzlebige Zwischenprodukte nicht ausgeschlossen werden konnte. Unsere Ergebnisse zeigen jedoch eindeutig, daß die Umsetzungen von **1** mit MeMgI/Et₂O und *i*PrMgCl/Et₂O radikalisch ablaufen, da deren Stereoselektivität gleich bzw. ähnlich wie die der Radikal-Reduktion⁶⁾ mit Ph₃SnH/Et₂O und verschieden von der Reaktion mit MeLi/THF ist, bei der Carbenoide wahrscheinlich nach dem in Schema 1 angegebenen Mechanismus entstehen⁷⁾. Die Aktivierungsenergie der Homolyse der C—Mg-Bindung sollte kleiner bei *i*PrMgCl als bei MeMgI sein⁸⁾, da das letztere bei -78°C nicht reagiert.

Die Stereoselektivität der Reaktion mit *i*PrMgCl/THF ist kleiner als die mit Ph₃SnH/Et₂O, was auf eine geringe Teilnahme des Carbenoid-Mechanismus hinweist, der durch THF begünstigt ist^{5,7)}. Da die Stereoselektivität bei 25°C höher als bei -78°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 π -delokalisierte, nicht-klassische Spezies oder um eine Gleichgewichtsmischung aus pyramidalen Radikalen? So stützen SCF-

CNDO-Berechnungen⁹⁾ die π -Delokalisierung, während ESR-Spektren und INDO-Berechnungen sich am besten unter der Annahme einer Gleichgewichtsmischung, in der das *anti*-Radikal (wie **2b**) überwiegt, interpretieren lassen¹⁰⁾. Die bisher untersuchten Substitutionsreaktionen über **5** weisen *anti*-Stereoselektivität auf, woraus man keine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten treffen kann⁹⁻¹¹⁾. Bei der Reduktion von **1** mit Ph₃SnH/Et₂O überwiegt dagegen *syn*-Angriff unter Bildung von **3a**, was π -Verbrückung eindeutig ausschließt. Das Radikal **2** soll wegen der Halogensubstitution¹²⁾ noch verstärkt pyramidal verglichen mit **5** sein, was die Tatsache erklärt, daß die Reduktionen mit MeMgI/Et₂O, iPrMgCl/Et₂O und Ph₃SnH ähnliche Stereoselektivitäten aufweisen. Im Gegensatz dazu ist die Stereoselektivität der Substitutionen über **5** von der Raumerfüllung der Reaktionspartner weitgehend abhängig¹¹⁾.

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 π -Doppelbindung (n, π -Wechselwirkung) bei **2b** überkompenziert also die ebenfalls abstoßende SOMO, π -Wechselwirkung¹⁰⁾ bei **2a**. In Einklang damit steht die photochemische Isomerisierung von **3b** zu **3a** (**3a**/**3b** = 1.4)³⁾ sowie die Tatsache, daß die Doppelbindung bei 2-Norbornen-7-on eine höhere sterische Hinderung als die Ethan-Brücke aufweist¹³⁾. Es ist zu erwarten, daß die Stabilität von **2b** und somit der *anti*-Angriff mit der Ladungsdichte an C-7 zunimmt¹⁴⁾. Tatsächlich beobachtet man, daß das Carbenoid **4-Li** mit *anti*-Stereoselektivität von Wasser abgefangen wird. Da diese Reaktion unter Konfigurations-Erhaltung verläuft¹⁵⁾, soll die Stereoselektivität das Gleichgewichts-Verhältnis **4b-Li/4a-Li** widerspiegeln¹⁶⁾.

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

Die Umsetzung von **1** mit *Methylmagnesiumiodid* wurde wie in Lit.¹⁾ 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 × 1/4", 100–150°C) aus 80% *anti*-7-Iod-2-norbornen (**3a**) und 20% *syn*-7-Iod-2-norbornen (**3b**). In Lit.¹⁾ 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) Isopropylmagnesiumchlorid⁵⁾ in 15 ml absol. Ether bzw. THF getropft. Nach beendeter Zugabe röhrt man 1 h bei –78°C weiter, tropft 15 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung zu und extrahiert mit 3 × 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 röhrt 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 Methylolithium:* 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 Methylolithium in Ether gespritzt. Nach 1 h bei -78°C hydrolysiert man langsam mit 3 × 20 ml Ether. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird eingeengt. Der Rückstand besteht nach GC-Analyse aus 24% **3b**, 5% **3a**, 54% **1** und 17% nicht identifizierten Verbindungen.

- ¹⁾ A. Garcia, Martinez, I. Espada Ríos, J. Osio Barcina und M. Montero Hernando, Chem. Ber. **117**, 982 (1984).
- ²⁾ Ein Herausgeber hat uns die Untersuchung der Umsetzung dieses Reagenzies nahegelegt, wofür wir ihm danken.
- ³⁾ N. H. Werstiuk, I. Vancas, J. Warkentin und F. R. S. Clark, Can. J. Chem. **50**, 291 (1972).
- ⁴⁾ D. Seyferth und B. Prokai, J. Org. Chem. **31**, 1702 (1966).
- ⁵⁾ J. Villieras, Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 1520.
- ⁶⁾ D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, J. Org. Chem. **28**, 703 (1963).
- ^{7a)} G. Köbrich, Angew. Chem. **62**, 557 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **52**, 473 (1972). — ^{7b)} G. A. Russell und D. H. Lampson, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3967 (1969).
- ⁸⁾ K. Okuhara, J. Am. Chem. Soc. **102**, 244 (1980).
- ⁹⁾ H. O. Ohorodnyk und D. P. Santry, J. Chem. Soc. **91**, 4711 (1969).
- ¹⁰⁾ J. K. Kochi, P. Bakuzis und P. J. Krusic, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1516 (1973).
- ¹¹⁾ P. K. Freeman und L. L. Hutchinson, J. Org. Chem. **48**, 4705 (1983).
- ¹²⁾ J. Cooper, A. Hudson und R. A. Jackson, Mol. Phys. **23**, 209 (1972).
- ¹³⁾ H. C. Brown und J. Muzzio, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2811 (1966).
- ¹⁴⁾ J. K. Stille und K. N. Sannes, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8489 (1972).
- ¹⁵⁾ G. R. Burke und W. T. Ford, J. Org. Chem. **41**, 1998 (1976).
- ¹⁶⁾ W. Tochtermann, H.-O. Horstmann, C. Degel und D. Krauss, Tetrahedron Lett. **1970**, 4719.

[6/85]