

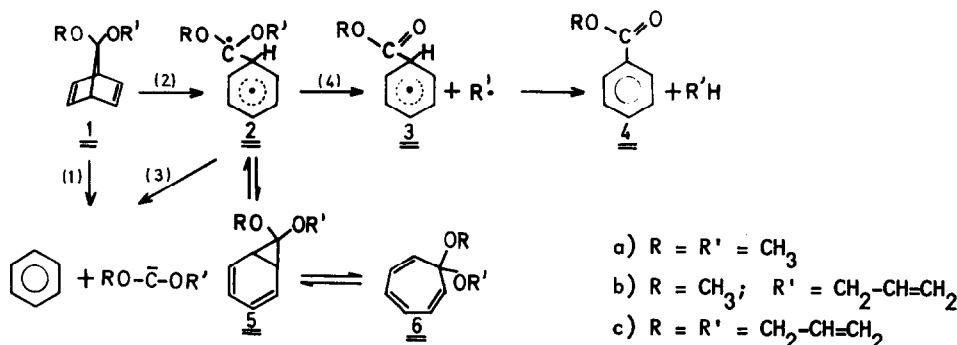
ZUM MECHANISMUS DER CYCLOELIMINIERUNG VON CARBENEN AUS NORBORNADIENEN

Reinhard W. Hoffmann *) und Rüdiger Hirsch

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Received in Germany 2 October 1970; received in UK for publication 23 October 1970)

Aus 7,7-Dialkoxy-norbornadienen (1) lässt sich thermisch die Brücke - C⁷ - als Carben in einer unpolaren Reaktion abspalten ¹⁾. Dies zeigte die geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Freisetzung von Dimethoxycarben aus einem Derivat von 1 ²⁾. Damit dürfte die Cycloeliminierung des Carbens entweder als Symmetrie-erlaubte linear cheletrope Reaktion ³⁾ einstufig verlaufen (Weg 1), oder die Brücke wird zweistufig über das Biradikal 2 als Zwischenstufe abgespalten (Wege 2 und 3).



Eine Bildung von 2 aus 1 entspricht dem thermischen Verhalten anderer Norbornadien-Derivate, die sich vermutlich über eine 2 entsprechende Zwischenstufe zu Norcaradien-(5) und dann zu Cycloheptatrien-Derivaten (6) isomerisieren. Die dazu nötige Reaktions-temperatur nimmt in der Reihe, Norbornadien 450° ⁴⁾, Bornadien 270° ⁵⁾, 7-Alkoxy-norbornadiene 170° ⁶⁾, in dem Maße ab, in dem die Substituenten ein entstehendes Radikal-

*) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität, 355 Marburg.

Zentrum an C⁷ stabilisieren. Deswegen sollte die Homolyse $\underline{\underline{1}} \rightarrow \underline{\underline{2}}$ noch unterhalb von 170° einsetzen ⁷⁾. Entsprechend fällt dann die Entscheidung zugunsten der Cycloeliminierung des Carbens anstelle einer Isomerisierung von $\underline{\underline{1}}$ zu $\underline{\underline{6}}$ erst nach Passieren der Zwischenstufe $\underline{\underline{2}}$.

Hinweise für das Auftreten von $\underline{\underline{2}}$ bei der Pyrolyse von $\underline{\underline{1}}$ lassen sich aus einer Reactionsverzweigung bei $\underline{\underline{2}}$ gewinnen: Als Dialkoxy-alkyl-Radikal kann $\underline{\underline{2}}$ irreversibel ein Alkyl-Radikal R' zu $\underline{\underline{3}}$ abspalten ⁸⁾, worauf sich die gebildeten Radikale zum Benzoesäureester ($\underline{\underline{4}}$) und einem Alkan stabilisieren. So beobachteten wir bei der Pyrolyse von $\underline{\underline{1a}}$ bei 250° in einem Stickstoff-Strom von 0.2 Torr nicht nur die Bildung von 83 % Benzol ⁷⁾, sondern auch von geringen Mengen an Benzoesäure-methylester ($\underline{\underline{4a}}$).

Die Abspaltung eines Alkyl-Radikals aus $\underline{\underline{2}}$ sollte umso leichter eintreten, je stabiler der Rest R' als Radikal ist ⁸⁾, wie z.B. für R' = Allyl. Sonst bedingt ein Wechsel von R' = Methyl zu R' = Allyl keine schwerwiegende Änderung des Systems, denn die Geschwindigkeit der Homolyse von $\underline{\underline{1}}$ zu $\underline{\underline{2}}$ sollte kaum vom Ersatz eines Wasserstoffs durch einen Vinyl-Rest, drei Bindungen vom Reaktionsort entfernt, abhängen. Dies gilt ebenso für die Cycloeliminierung des Carbens, die unabhängig davon, ob sie synchron oder über $\underline{\underline{2}}$ verläuft, bei den Substraten $\underline{\underline{1a}}$ bis $\underline{\underline{1c}}$ annähernd gleich schnell eintreten sollte. Unter der Annahme, daß die Ringöffnung $\underline{\underline{1}} \rightarrow \underline{\underline{2}}$ irreversibel ist, lassen sich deswegen folgende Voraussagen treffen:

Im Falle einer synchronen Cycloeliminierung des Carbens nach Weg 1 liegt die Reactionsverzweigung bei $\underline{\underline{1}}$. Damit sollte das Produktverhältnis, Benzol zu Benzoesäureester, allenfalls nur geringfügig von der Natur von R' abhängen.

Für den Fall, daß $\underline{\underline{2}}$ eine Zwischenstufe der Cycloeliminierung ist, bedingt die Verzweigung zwischen den Wegen 3 und 4, daß mit R' = Allyl Weg 4 zu Lasten von Weg 3 in den Vordergrund treten sollte.

Um dies zu prüfen, gewannen wir durch Umacetalisierung von $\underline{\underline{1a}}$ mit Allylalkohol in Gegenwart von Bortrifluorid bei Temp. von <-10° 74 % eines Gemisches aus $\underline{\underline{1b}}$ und $\underline{\underline{1c}}$,

dessen Gehalt an $\underline{\underline{1b}}$ leicht anhand seines Methoxyl-Signals NMR-spektroskopisch bestimmt werden konnte. Die Gasphasen-Pyrolyse (wie oben) eines 1:1 Gemisches von $\underline{\underline{1b}}$ und $\underline{\underline{1c}}$ zeigte, daß aus $\underline{\underline{1b}}$ etwa gleiche Teile Benzol und Benzoësäure-methylester ($\underline{\underline{4a}}$) entstanden. Bei der Pyrolyse von $\underline{\underline{1c}}$ ist die Abspaltung eines Allyl-Radikals aus $\underline{\underline{2c}}$ gegenüber der aus $\underline{\underline{2b}}$ statistisch um den Faktor zwei begünstigt. Entsprechend resultierten Benzol und Benzoësäure-allylester ($\underline{\underline{4c}}$) im Verhältnis 1:2. Diese Daten leiten sich aus der Zusammensetzung des eingesetzten Gemisches, der Gesamtausbeute an Benzol (41 %) und dem Verhältnis von Benzoësäure-methylester ($\underline{\underline{4a}}$) zu Benzoësäure-allylester ($\underline{\underline{4c}}$) von 1:1,3 unter der plausiblen Annahme ab, daß aus $\underline{\underline{2b}}$ im Wesentlichen nur Allyl-Radikale, nicht aber Methyl-Radikale abgespalten werden^{8, 9)}.

Man sieht also, daß die Bildung der Benzoësäureester, die nur von $\underline{\underline{2}}$ ausgehen dürfte¹⁰⁾ in dem Maße zu Lasten der Carben-Bildung zunimmt, in dem die Abspaltung eines Radikals aus $\underline{\underline{2}}$ begünstigt wird. Dies zeigt, daß die Reaktionsverzweigung bei $\underline{\underline{2}}$ liegt, und daß damit auch die Cycloeliminierung der Carbene¹¹⁾ überwiegend zweistufig über $\underline{\underline{2}}$ verläuft. Darüberhinaus entsteht bei der Pyrolyse von $\underline{\underline{1a}}$ kein $\underline{\underline{6a}}$, auch nicht intermediär⁶⁾, da sich die für die Thermolyse von $\underline{\underline{6a}}$ charakteristischen Produkte¹²⁾ nicht nachweisen ließen. Dagegen konnte früher¹³⁾ bereits gezeigt werden, daß $\underline{\underline{2a}}$ thermisch auch von $\underline{\underline{6a}}$ aus zugänglich ist und teilweise in Benzol und Dimethoxycarben aufspaltet. Auch hierbei ließ sich die Bildung von $\underline{\underline{4a}}$ in Spuren nachweisen¹⁴⁾.

Die Cycloeliminierung der Dialkoxy carbene folgt also einem mehrstufigen Reaktionsweg, obwohl ein einstufiger Prozeß Symmetrie-erlaubt ist. Zwar entscheidet das Kriterium der Orbital-Symmetrie darüber, ob einer von mehreren Reaktionswegen erlaubt ist oder nicht. Doch ist damit nicht zugleich festgelegt, daß der Symmetrie-erlaubte Weg auch der Energie-günstigste ist. Denn im vorliegenden Fall müßten zur Carbenbildung in einem Synchron-Prozeß zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gleichzeitig gelöst werden. Dagegen bedarf es zur Bildung des stabilisierten Biradikals $\underline{\underline{2}}$ als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt der Cycloeliminierung wegen der Homolyse nur einer einzigen Bindung offensichtlich einer geringeren Aktivierungsenergie.

Diese Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise gefördert und von der Deutschen SHELL-Chemie GmbH durch Chemikalien-Spenden unterstützt.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- 1) Übersicht bei R.W.Hoffmann, Angew.Chem. 83, in Vorbereitung.
- 2) D.M.Lemal, E.P.Gosselink und S.D.McGregor, J.Amer.chem.Soc. 88, 582 (1966).
- 3) R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
- 4) W.G.Woods, J.org.Chemistry 23, 110 (1958).
- 5) M.R.Willcott und C.J.Boriack, J.Amer.chem.Soc. 90, 3287 (1968).
- 6) R.K.Lustgarten und H.G.Richey jr., Tetrahedron Letters 1966, 4655.
- 7) D.M.Lemal, R.A.Lovald und R.W.Harrington, Tetrahedron Letters 1965, 2779.
- 8) E.S.Huyser und D.T.Wang, J.org.Chemistry 29, 2720 (1964).
- 9) Aus dem Vergleich der Produktverhältnisse Benzol/Benzoesäureester der Pyrolyse von $\frac{1c}{\equiv}$ (0.5) und der Pyrolyse von $\frac{1a}{\equiv}$ (≈ 100) läßt sich abschätzen, daß ein Allyl-Radikal mindestens 10^2 mal schneller aus $\frac{2}{\equiv}$ abgespalten wird als ein Methyl-Radikal.
- 10) Eine synchrone Bildung von $\frac{3}{\equiv}$ aus $\frac{1}{\equiv}$ halten wir für wenig wahrscheinlich. Kinetische Untersuchungen zur Klärung dieser Frage sind geplant.
- 11) Über den radikalischen Zerfall und die radikalische Umlagerungen der Allyloxycarbene - eine 2,3-sigmatrope Umlagerung wurde nicht beobachtet - wird an anderer Stelle berichtet.
- 12) R.W.Hoffmann, K.R.Eicken, H.J.Luthardt und B.Dittrich, Chem.Ber. 103, 1547 (1970).
- 13) R.W.Hoffmann und J.Schneider, Tetrahedron Letters 1967, 4347.
- 14) B.Dittrich, Versuche 1970.