

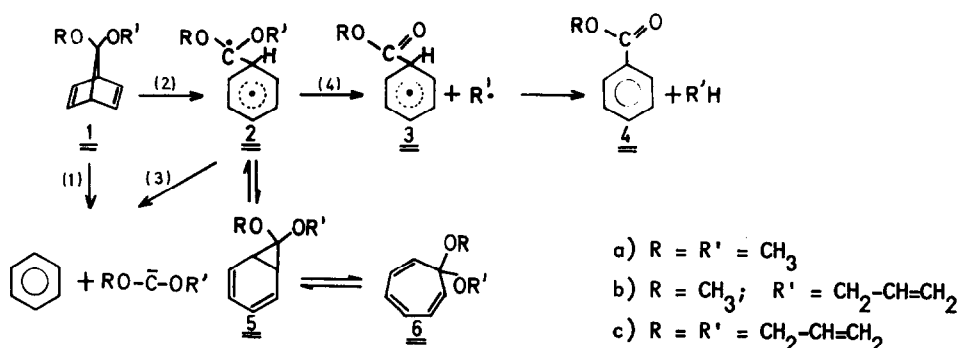
ZUM MECHANISMUS DER CYCLOELIMINIERUNG VON CARBENEN AUS NORBORNADIENEN

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

Hinweise für das Auftreten von $\underline{2}$ bei der Pyrolyse von $\underline{1}$ lassen sich aus einer Reaktionsverzweigung bei $\underline{2}$ gewinnen: Als Dialkoxy-alkyl-Radikal kann $\underline{2}$ irreversibel ein Alkyl-Radikal R' zu $\underline{3}$ abspalten ⁸⁾, worauf sich die gebildeten Radikale zum Benzoesäureester ($\underline{4}$) und einem Alkan stabilisieren. So beobachteten wir bei der Pyrolyse von $\underline{1a}$ 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 ($\underline{4a}$).

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

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

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

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

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

Man sieht also, daß die Bildung der Benzoessäureester, die nur von 2 ausgehen dürfte ¹⁰⁾ in dem Maße zu Lasten der Carben-Bildung zunimmt, in dem die Abspaltung eines Radikals aus 2 begünstigt wird. Dies zeigt, daß die Reaktionsverzweigung bei 2 liegt, und daß damit auch die Cycloeliminierung der Carbene ¹¹⁾ überwiegend zweistufig über 2 verläuft. Darüberhinaus entsteht bei der Pyrolyse von 1a kein 6a, auch nicht intermediär ⁶⁾, da sich die für die Thermolyse von 6a charakteristischen Produkte ¹²⁾ nicht nachweisen ließen. Dagegen konnte früher ¹³⁾ bereits gezeigt werden, daß 2a thermisch auch von 6a aus zugänglich ist und teilweise in Benzol und Dimethoxycarben aufspaltet. Auch hierbei ließ sich die Bildung von 4a in Spuren nachweisen ¹⁴⁾.

Die Cycloeliminierung der Dialkoxycarbene 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 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 1c (0.5) und der Pyrolyse von 1a (≈ 100) läßt sich abschätzen, daß ein Allyl-Radikal mindestens 10^2 mal schneller aus 2 abgespalten wird als ein Methyl-Radikal.
- 10) Eine synchrone Bildung von 3 aus 1 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.