

STEREOSELEKTIVITÄT DER RADIKALISCHEN ADDITION VON BROM-DICYANMETHAN AN CYCLISCHE ALKENE

Peter Boldt und Lothar Schulz

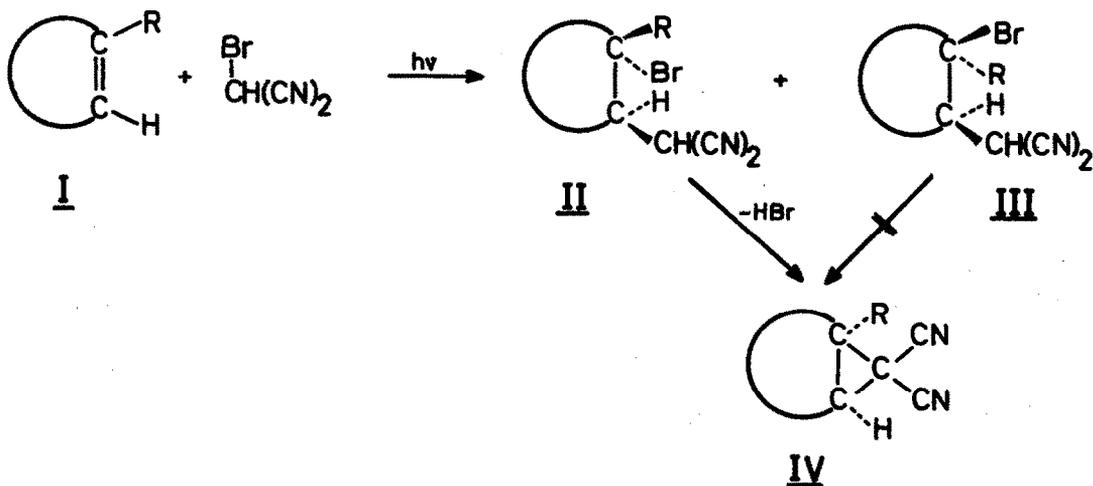
Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Received in Germany 24 July 1967)

Über die Stereochemie der - sonst gut untersuchten - radikalischen Additionen von Polyhalogenmethanen und verwandten Verbindungen an Alkene ist nur wenig bekannt^{1,2,3,4}). Wir bestimmten die Stereoselektivität der Additionen von Brom-dicyanmethan an Cyclohexen (Ia), 1-Methylcyclohexen (Ib), Cyclopenten (Ic), 1-Methylcyclopenten (Id) und Norbornen (Ie).

Brom-dicyanmethan gab mit diesen Alkenen in Methylenchlorid bei Belichten (ca. 35°, unter Stickstoff) glatte Radikal-Kettenreaktion⁵). Dabei entstanden die durch trans- und cis-Addition gebildeten Produkte II und III in nahezu theoretischer Ausbeute (bezogen auf eingesetztes Brom-dicyanmethan). Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.

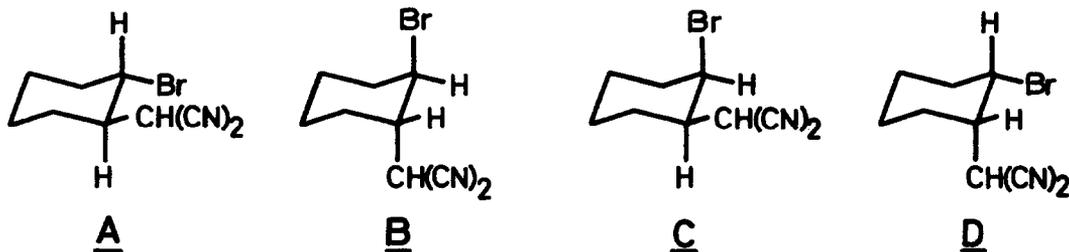
Die Konstitution der in der Tabelle aufgeführten Verbindungen steht im Einklang mit den Elementaranalysen sowie den NMR- und IR-Spektren.



Alken	seqtrans- Produkt ^{a)}	seqcis- Produkt ^{a)}	$\frac{\text{seqtrans}^{\text{b)}}}{\text{seqcis}}$	cyclisiertes Produkt ^{a)} aus <u>II</u>
<u>Ia</u> Cyclohexen	<u>IIa</u> 13% F 56.5°	<u>IIIa</u> 19% F 68.5° f)	1.1 ^{c)}	<u>IVa</u> 7.7-Dicyannorcaran 38% F 62° g)
<u>Ib</u> 1-Methyl- cyclohexen	<u>IIb</u> 56% F 79°	<u>IIIb</u> 16% F 53°	2.2 ^{d)}	<u>IVb</u> 1-Methyl-7.7-dicyan- norcaran 53% F 36.5°
<u>Ic</u> Cyclopenten	<u>IIc</u> 6% F 21.5°	<u>IIIc</u> 9% F 49.5°	3.8 ^{d)}	<u>IVc</u> 6.6-Dicyan-bicyclo[3.1.0]- hexan 51% F 35°
<u>Id</u> 1-Methyl- cyclopenten	<u>IIId</u> 38% F 40°	<u>IIId</u> 5.5% F 44.5°	2.6 ^{e)}	<u>IVd</u> 1-Methyl-7.7-dicyanbicy- clo[3.1.0]hexan 37% F 29.5°
<u>Ie</u> Norbornen	<u>IIe</u> ^{h)} F 49°	<u>IIIe</u> ^{h)} F 74.5°	0.25 ^{d)}	<u>IVe</u> 3.3-Dicyan-tricyclo- [3.2.1.0 ^{2,4}]octan ^{h)} F 86.5°

a) Präparative Ausbeuten bezogen auf Brom-dicyanmethan. Nomenklatur der Additionsprodukte nach Cahn, Ingold und Prelog⁶⁾. b) Die Isomerenverhältnisse II/III (Spalte 4) im Reaktionsgemisch wurden gaschromatographisch bestimmt: Glassäule, 2% Silicone Rubber GE SE 30 auf Chromosorb W AW DMCS oder Haloport F, 120° bis 145°. c) Ohne Eichung der Bandenflächen. d) Mit Eichung. e) Bestimmt nach Umsetzung mit Triäthylamin (IIId → IVd) mit Eichung und innerem Standard. f) Literatur⁷⁾: 66.5°. g) Literatur⁸⁾: 62-63°. h) Die exo-endo-Isomerieverhältnisse wurden nicht untersucht.

Die Konfiguration von IIa und IIIa ließ sich anhand der Kernresonanzsignale der Protonen an C1 (>CHBr) bestimmen. Demnach steht dieses Proton im Isomeren vom Schmelzpunkt 68.5° überwiegend äquatorial (-4.71 ppm⁹⁾, Halbwertsbreite 0.1 ppm) und im anderen überwiegend axial (Schmp. 56.5°, -3.9 ppm⁹⁾, starke Aufspaltung, "Halbwertsbreite" ca. 0.5 ppm).

IIaIIIa

Da Konformation C für das *seqcis*-1-Brom-2-dicyanmethyl-cyclohexan (IIIa) am günstigsten sein muß¹⁰⁾, kommt dem Isomeren mit überwiegend äquatorialem C1-Proton die *seqcis*-Konfiguration IIIa und dem anderen die *seqtrans*-Konfiguration IIa (Überwiegen der Konformation A) zu.

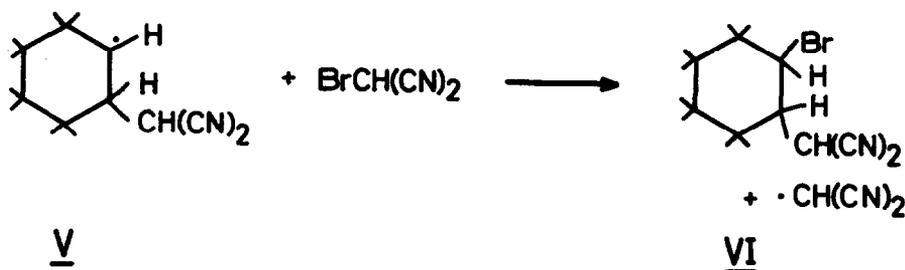
Zur gleichen Zuordnung gelangte man aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens beider Isomere gegen Triäthylamin: IIa reagierte schnell und quantitativ (5 Min., 20°, Methylenchlorid) zu 7.7-Dicyannorcaran (IVa), während IIIa auch bei längerer Einwirkung unverändert blieb (mit wässriger Natronlauge reagierte es zu Cyclohexanon). Dieses Verhalten ist zu erwarten, da die konjugierte Base des *seqtrans*-Produktes IIa (in Konformation B) nicht aber die des *seqcis*-Produktes IIIa innermolekulare S_N2-Reaktion unter Schließung eines Cyclopropanringes geben kann¹¹⁾.

Analog wurde den übrigen, mit Triäthylamin cyclisierbaren Additionsprodukten¹²⁾ die *seqtrans*- und den, gegen Triäthylamin inerten die *seqcis*-Konfiguration zugeordnet. Diese Zuordnung soll in geeigneten Fällen noch durch die Bestimmung der Dipolmomente erhärtet werden.

IIId kristallisierte aus dem Reaktionsgemisch nach Zusatz von Petroläther (-60°). IIa, c, e sowie IIIe konnten durch fraktionierte Kristallisation der Reaktionsprodukte (Methanol, -20 bis -40°) und IIB sowie IIIb durch Chromatographie aus Benzol-Tetrachlorkohlenstoff (1:1) an saurem Kieselgel gewonnen werden. IIIa und c erhielt man als Rückstand nach Cyclisierung der *trans*-Isomeren mit Triäthylamin und Vakuumdestillation. IIIId ließ sich durch fraktionierte Kristallisation (Methanol ~ -40°) anreichern und nach Cyclisierung von IIId durch weitere Kristallisation (s.o.) isolieren.

Die Abschätzung der Freien Enthalpien der stabilsten Konformationen von IIa und b sowie von IIIa und b zeigte¹³⁾, daß in diesen Fällen die Additionsreaktion nicht thermodynamisch kontrolliert wird. Wir beabsichtigen, das noch experimentell zu sichern.

Die relativen Energien der Übergangszustände für den Bromabstraktionsschritt (z.B. V→VI) wurden abgeschätzt, wobei die Konformationsenergien als



Summe der einzelnen sterischen Wechselwirkungs-Inkrementen angenommen wurden¹³⁾. Die so ermittelten relativen Energien der Übergangszustände stehen in guter Übereinstimmung mit den beobachteten cis/trans-Verhältnissen unter der Voraussetzung, daß im Übergangszustand das radikalische C-Atom eben bis flach pyramidal gebaut ist. Im Falle des Cyclohexens und 1-Methyl-cyclohexens zeigten die Abschätzungen, daß die Annahme tetraedischer Radikalzentren mit den beobachteten Isomerenverhältnissen unvereinbar ist.

Frl. J.Etzmüller danken wir für ihre qualifizierte experimentelle Mitarbeit. Der deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und Herrn Professor Dr.H.Brockmann gilt unser Dank für finanzielle Förderung.

References

1. J.Weinstock, Amer.chem.Soc.Meeting Abstr. 128, 19-0 (1955).
2. N.O.Brace, J.org.Chem. 28, 3093 (1963).
3. D.I.Davies, J.chem.Soc.[London] 1960, 3669.
4. J.G.Traynham, T.M.Couvillon und N.S.Bhacca, J.org.Chem. 32, 529 (1967).
5. Reaktionsbedingungen und Mechanismus s.: P.Boldt, L.Schulz und J.Etzmüller Chem.Ber. 100, 1281 (1967).
6. R.S.Cahn, C.Ingold und V.Prelog, Angew.Chem. 78, 413 [I.E. 5, 385] (1966).
7. K.Torssell und K.Dahlqvist, Acta chem.scand. 16, 346 (1962).
8. E.Ciganek, J.Amer.chem.Soc. 88, 1979 (1966).
9. Interner Standard TMS = 0 ppm, in Tetrachlorkohlenstoff.

10. E.L.Eliel, N.L.Allinger, S.J.Angyal, G.A.Morrison, Conformational Analysis, S.36 ff., Interscience Publishers, New York, 1965.
11. Analog wurde die Konfiguration der beiden β -Chlor-cyclohexanole bestimmt: P.D.Bartlett, J.Amer.chem.Soc. 57, 224 (1935).
12. Zur vollständigen Cyclisierung von Ile war etwa dreitägiges Einwirken von Triäthylamin (20°) nötig.
13. L.Schulz, Dissertation Univ. Göttingen, 1967.