

Sonderdruck

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/Bergstr. 1988

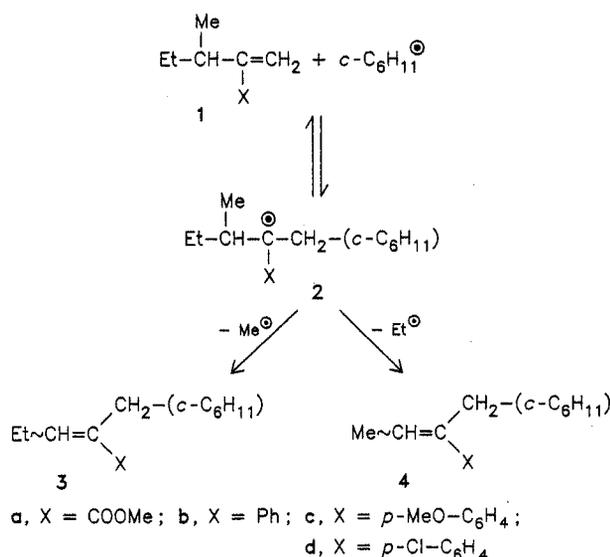
Bei der Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche mit ® gekennzeichnet sind.

Der Einfluß polarer und sterischer Effekte auf die Selektivität der β -Spaltung von Alkyl-Radikalen**

Von Kurt Klenke, Jürgen O. Metzger* und Stefan Lübben

Die β -Spaltung von Radikalen spielt eine wichtige Rolle im komplexen Reaktionsgeschehen der Pyrolyse, Verbrennung und Photooxidation sowie beim thermischen Polymerabbau^[1] und zunehmend auch in präparativ nützlichen Reaktionen^[2]. Die Selektivität der β -Spaltung wurde wenig studiert. Wir haben nun Experimente zum Nachweis polarer und sterischer Effekte bei der β -Spaltung von Alkyl-Radikalen durchgeführt.

Durch Addition von Cyclohexyl-Radikalen ($c\text{-C}_6\text{H}_{11}^\ominus$) an die Alkene 1 wurden die Radikale 2 erzeugt. Diese fragmentieren in einer intramolekularen Konkurrenzreaktion zu den Produkten 3 und 4 unter Abspaltung von Methyl- bzw. Ethyl-Radikalen^[3]. Durch Variation des Substituenten X am Radikalkohlenstoffatom kann der polare Effekt von X auf die Selektivität der Radikalspaltung untersucht werden^[5]. Die Produkte 3 und 4 werden jeweils als (*E*)- und (*Z*)-Isomer gebildet, so daß auch der polare Effekt von X auf die Stereoselektivität deutlich wird.



Die Ergebnisse (Tabelle 1) sind in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert. Das Benzyl-Radikal 2b fragmentiert langsamer als das Methoxycarbonylalkyl-Radikal 2a, da 2b

Tabelle 1. β -Spaltung der Radikale 2 zu den Produkten 3 und 4 bei 350°C [3].

2	Ausb. [a] [Mol-%]	[4]/[3] [b]	[(<i>E</i>)-4]/[(<i>Z</i>)-4]	ΔE_a [c] [kJ/mol]	A_4/A_3 [c]
a	14.7	17.8 (1.25)	3	-18.2 ± 2	0.6 ± 0.2
b	6.0	7.3 (0.86)	2.5	-4.5 ± 0.5	3.0 ± 0.3
c	7.4	8.9 (0.95)	2.3	-8.4 ± 0.6	1.6 ± 0.2
d	9.0	9.4 (0.97)	2.3	-7.2 ± 0.8	2.4 ± 0.5

[a] Summe der β -Spaltungsprodukte 3 und 4 bezogen auf eingesetztes Alken 1. [b] In Klammern: Selektivität $S = \log([4]/[3])$. [c] $\Delta E_a = E_a(4) - E_a(3)$; 300-450°C.

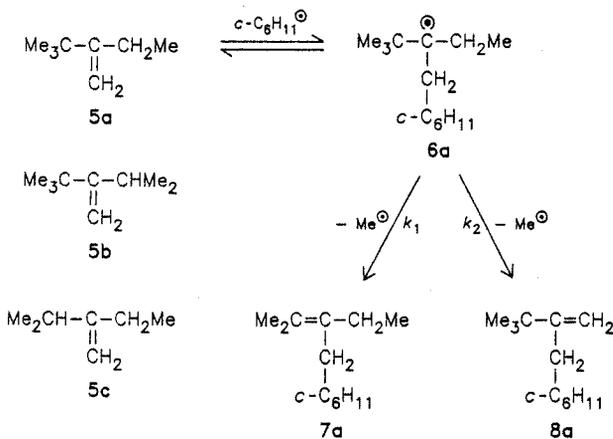
[*] Priv.-Doz. Dr. J. O. Metzger, Dr. K. Klenke,
Dipl.-Chem. S. Lübben
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9-11, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

um ca. 15 kJ/mol stabiler als **2a** ist^[6]. Die Selektivität der Spaltung des reaktiveren Radikals **2a** ist aber deutlich größer. Auch die Stereoselektivität ist größer. Diese Umkehrung des Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzips läßt sich in Analogie zur radikalischen Addition an Alkene durch den polaren Effekt der austretenden Radikale und des Substituenten X im Alkyl-Radikal **2** erklären^[7]. Durch den elektronenziehenden Substituenten X = COOMe wird die Abspaltung des nucleophileren Ethyl- im Vergleich zum Methyl-Radikal beschleunigt. Besonders deutlich wird dieser polare Effekt bei Betrachtung der Differenz der Aktivierungsenergien, die für die Fragmentierung von **2a** zu **3a** und **4a** ca. 18 kJ/mol beträgt. Die Differenz der Stabilität der Produkte beträgt lediglich ca. 8 kJ/mol^[8]. Der polare Effekt der Methoxycarbonylgruppe beträgt damit etwa 10 kJ/mol bezüglich der beiden betrachteten Austrittsgruppen und erhöht die Selektivität. Umgekehrt ist es bei dem nucleophilen Radikal **2b**, das die elektronenreicheren Alkene **3b** und **4b** gibt. Die Abspaltung nucleophiler Radikale wird um so mehr erschwert, je nucleophiler sie sind. Die Abspaltung des Ethyl- wird stärker verlangsamt als die des Methyl-Radikals. Die Differenz der Aktivierungsenergien von 4.5 kJ/mol macht den polaren Effekt wieder besonders deutlich. Die Übergangszustände liegen ca. 3.5 kJ/mol näher zusammen als die Grundzustände der gebildeten Produkte. Der polare Effekt der Phenylgruppe vermindert in diesem Fall die Selektivität der β -Spaltung.

Geringere aber signifikante Effekte sind beim Vergleich der Fragmentierung der Radikale **2b**, **2c** und **2d** festzustellen (Tabelle 1). Der Elektronenzug von Chlor in **2d** erhöht die Reaktivität und die Selektivität im Vergleich zu **2b**. Bemerkenswert ist, daß die *p*-Methoxygruppe in **2c** offensichtlich nur durch ihren -I-Effekt wirkt. Die Selektivität der Ethyl/Methyl-Abspaltung wird im Vergleich zu **2b** signifikant erhöht. Das ist nur verständlich, wenn die *p*-Methoxygruppe einen elektronenziehenden Effekt ausübt.

Durch die Addition von Cyclohexyl-Radikalen an die Alkene **5** wurden die Radikale **6** erhalten. Diese fragmentieren in einer Konkurrenzreaktion zu den Produkten **7** und **8** sowie zu einem Methyl-Radikal^[9]. Aus dem Verhältnis 7:8 kann der relative Effekt der Substituenten am Kohlenstoffatom, an dem die C-C-Bindung gespalten wird, auf die Abspaltung des Methyl-Radikals bestimmt werden.



Die Fragmentierung ist bemerkenswert selektiv (Tabelle 2): Das thermodynamisch stabilere Alken **7** wird bei 400°C in nur geringem Überschuß gebildet. Normiert auf die Zahl der abspaltbaren Methylgruppen wird das Methyl-Radikal sogar bevorzugt von der niedriger substituier-

ten Alkylgruppe zum thermodynamisch instabileren Alken **8** abgespalten.

Tabelle 2. Selektivität der β -Spaltung der Radikale **6** bei 400°C.

6	[7] [Mol-%]	[8] [Mol-%]	$[k_2/k_1]_{\text{norm.}}$ [a]	S [b]
a	57	43	2.3	0.36
b	52	48 [c]	1.4	0.15
c	62 [c]	38	1.2	0.08

[a] Relative Geschwindigkeit normiert auf eine Methylgruppe. [b] S = $\lg k_2/k_1$. [c] (E)- und (Z)-Produkte.

Auf den ersten Blick ist dieses Ergebnis überraschend. Man könnte erwarten, daß mit hoher Selektivität das stabilere Alken gebildet wird^[10] und daß die Abspaltung des Methyl-Radikals bevorzugt von der höher substituierten Alkylgruppe erfolgt. Das Ergebnis wird verständlich, wenn die β -Spaltung von der Seite der Addition betrachtet wird (Abb. 1). Substituenten am angegriffenen C-Atom behindern durch ihren sterischen Effekt die Addition^[7,12]. Die freie Aktivierungsenthalpie für die Addition des Methyl-Radikals an das Alken **7** wird durch die größere Zahl an Methylgruppen am angegriffenen C-Atom im Vergleich zum Alken **8** angehoben. Das bedeutet, daß auch der Übergangszustand der β -Spaltung entsprechend angehoben und die Reaktion verlangsamt wird^[13].

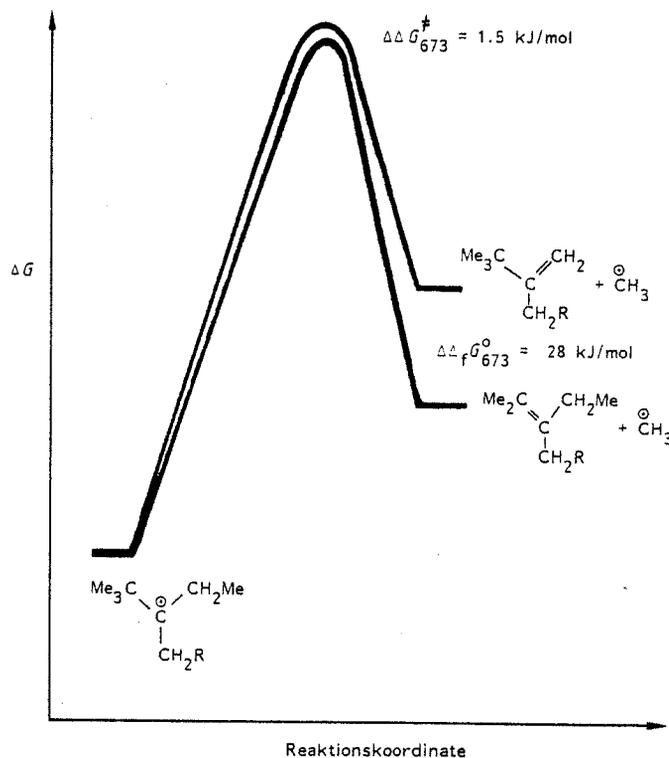


Abb. 1. Reaktionskoordinate der β -Spaltung von Radikal **6a**.

Der sterische Substituenteneffekt bei β -Spaltungen sollte auch bei α -Spaltungen eine wichtige Rolle spielen. Hinweise darauf gibt es beispielsweise bei S_{H} -Reaktionen an Alkylzinn^[14] und -bor-Verbindungen^[15]. Unsere Ergebnisse zeigen, daß es notwendig ist, bei der Betrachtung der Selektivität der β -Spaltung neben den im allgemeinen dominierenden Einflüssen der Produktstabilität^[11] auch polare und sterische Effekte zu berücksichtigen.

Eingegangen am 2. März,
veränderte Fassung am 10. Juni 1988 [Z 2645/2646]

- [1] a) E. S. Huyser: *Free Radical Chain Reactions*. Wiley, New York 1970, S. 211; J. A. Kerr, A. C. Lloyd, *Q. Rev. London* 22 (1968) 549.
- [2] M. Ramaiah, *Tetrahedron* 43 (1987) 3541.
- [3] 0.03 mol/L des Alkens **2** in Cyclohexan wurden bei 300–450°C und 200 bar 2 min in einem Hochdruck/Hochtemperatur-Strömungsreaktor umgesetzt [4]. Die Radikalkette wird durch molekülinduzierte Homolyse gestartet [4b]. Die Produktlösungen wurden kapillargaschromatographisch analysiert. Die Produkte wurden durch unabhängige Synthese und/oder GC/MS identifiziert.
- [4] a) P. Köll, J. O. Metzger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 754; b) J. Hartmanns, K. Klenke, J. O. Metzger, *Chem. Ber.* 119 (1986) 488.
- [5] Ein sterischer Effekt auf die β -Spaltung kann in diesem System weitgehend ausgeschlossen werden, da die sterische Wechselwirkung eines Methyl-Radikals mit einem Ethylsubstituenten, derjenigen eines Ethyl-Radikals mit einem Methylsubstituenten gleichen sollte.
- [6] C. Rüchardt: *Die Bindung zwischen Kohlenstoffatomen, das Rückgrat der Organischen Chemie, und ihre Grenzen*. Springer, Berlin 1984, S. 67.
- [7] B. Giese, *Angew. Chem.* 95 (1983) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 753.
- [8] a) $\Delta\Delta H_f^\circ(3-4) \approx -20$ kJ/mol [11]; $\Delta\Delta H_f^\circ(\text{Me}^\ominus-\text{Et}^\ominus) = 28$ kJ/mol [8b]; b) J. J. Russell, J. A. Seetula, D. Gutman, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3092.
- [9] 0.01 mol/L des Alkens **5** in Cyclohexan wurden bei 350–450°C und 200 bar 20 min wie unter [3] beschrieben umgesetzt. Der Umsatz betrug maximal 4 Mol-%.
- [10] Für die Betrachtung der Stabilität der Alkene **7** und **8** wurden als Modelle Alkene betrachtet, in denen die $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ - durch die CH_3 -Gruppe ersetzt ist. Die thermochemischen Daten dieser Alkene sind in [11] tabelliert, z. B.: $\Delta\Delta G_{200}^\circ = 28$ kJ/mol für 2,3,3-Trimethyl-1-buten und 2,3-Dimethyl-2-penten.
- [11] R. A. Alberty, C. A. Gehrig, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 (1985) 803.
- [12] J. M. Tedder, *Angew. Chem.* 94 (1982) 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 401.
- [13] Polare Effekte spielen im gewählten System nur eine geringe Rolle. So wird die Geschwindigkeit der Addition von Methyl-Radikalen an Alkene durch den polaren Effekt von Methylsubstituenten nur wenig beeinflusst [12].
- [14] A. G. Davies, B. Muggleton, B. P. Roberts, M.-W. Tse, J. N. Winter, *J. Organomet. Chem.* 118 (1976) 289.
- [15] P. J. Baker, J. N. Winter in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond, Vol. 2*, Wiley, Chichester 1985, S. 190.