

ter vermindertem Druck und chromatographierte das Öl an Silicagel mit Chloroform, wobei nacheinander (5), (4) und (3) als fast gleich gefärbte Zonen eluiert wurden, die nach Eindampfen und Kristallisation aus Ethanol 0.14 g (5), 0.14 g (4) und 0.9 g (3) als blauschwarze Kristalle ergaben.

Eingegangen am 1. August 1980,
ergänzt am 23. Februar 1981 [Z 897]

- [1] S. Yamada, K. Takashima, T. Sato, S. Terashima, *Chem. Commun.* 1969, 811.
 [2] I. Ugi: *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, New York 1971.
 [3] H. Ulrich, R. Richter in *Houben-Weyl, Müller: Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1977, Bd. VII/3a, S. 647 ff.
 [4] J. A. Myers, L. D. Moor, W. L. Whitter, S. L. Council, R. M. Waldo, J. L. Lanier, B. U. Omoji, *J. Org. Chem.* 45, 1202 (1980).
 [5] S. Dähne, D. Leupold, *Angew. Chem.* 78, 1029 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 984 (1966).
 [6] G. Kollenz, W. Ott, E. Ziegler, K. Peters, H. G. von Schnerring, H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1801.

Für Acrylonitril variieren die Gesamtausbeuten dieser Eintopsynthesen über die drei Reaktionsstufen zwischen 50 und 70% (Tabelle 1).

Tabelle 1. Reduktive CC-Verknüpfung der Alkene (1) mit Acrylonitril zu den Produkten (3), X = Y = H, Z = CN.

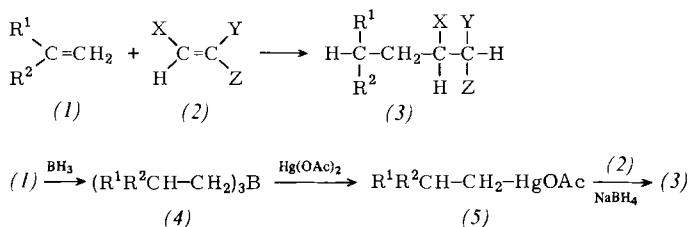
R ¹	Edukt (1)	Produkt (3)	Methode
R ²	Ausbeute [%]		
H	C(CH ₃) ₃	47	A
H	C ₆ H ₄ -4-CH ₃	50	A
H	CH ₂ -C ₆ H ₄ -2-OAc	65	A
H	CH ₂ -C ₆ H ₄ -2-OH [4]	48	A
H	CH ₂ CH ₂ Br	53	A
H	CH ₂ OAc	51	A
H	CH ₂ CH ₂ OTos	71	A
H	(CH ₂) ₈ CO ₂ C ₂ H ₅	57	A
H	OC ₂ H ₅	55	B
H	CH ₂ OC ₆ H ₅	55	A
CH ₃	C ₂ H ₅	65	B
CH ₃	C ₃ H ₇	57	B
CH ₃	CH ₂ Cl	50	A
β-Pinen		53	B

CC-Verknüpfung „elektronenreicher“ mit „elektronenarmen“ Alkenen^[**]

Von Bernd Giese und Gerhard Kretzschmar^[*]

Professor Werner Reif zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Bildung von CC-Bindungen ist ein wesentlicher Syntheseschritt in der Organischen Chemie. Uns ist es nun gelungen, „elektronenreiche“ Alkene (1) mit „elektronenarmen“ Alkenen (2) unter milden Bedingungen in Eintopfreaktionen zu den Produkten (3) reduktiv zu verknüpfen. Die Synthese verläuft über die Stufen 1. Hydroborierung der Alkene (1) zu den Trialkylboranen (4)^[1], 2. Mercurierung von (4) unter Bildung der Organoquecksilbersalze (5)^[2] und 3. Reduktion von (5) mit Natrium-tetrahydridoborat in Gegenwart der Alkene (2), wobei in einer Radikalkettenreaktion^[3] die Produkte (3) entstehen.



Als Substituenten R¹ und R² der „elektronenreichen“ Alkene (1) sind Alkyl-, Aryl- und Alkoxygruppen geeignet; Halogenatome, Carbonsäureester-, Sulfonsäureester-, Hydroxy-^[4] und in der Hydroborierung reaktionsträgere^[1] Vinylgruppen bleiben unverändert. Um den Angriff des Bors mit >98% Regioselektivität an die vinyliche CH₂-Gruppe von (1) zu lenken, wird besonders bei monosubstituierten Alkenen (R¹ = H) zur Hydroborierung (cC₆H₁₁)₂BH (Methode A) statt BH₃/THF (Methode B) verwendet. Dabei führen die Regioisomeren von (4) nicht zur Verunreinigung der Reaktionsprodukte (3), weil nur Bindungen zwischen primären Alkylgruppen und Bor durch Hg(OAc)₂ gebrochen werden^[2].

Als Substituenten X, Y und Z der „elektronenarmen“ Alkene (2) eignen sich besonders Cyangruppen sowie Carbonsäureester-, Keton-, Anhydrid- und Imidreste; mit Chloratomen und Phenylgruppen sind die Ausbeuten schon deutlich kleiner (Tabelle 2)^[5]. Dies spiegelt die Reaktivitätsabstufung der Alkene (2) in Umsetzungen mit Alkyl-Radikalen wider^[6].

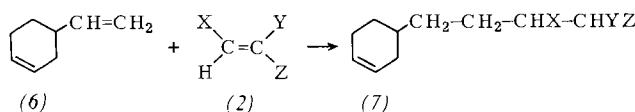


Tabelle 2. Verknüpfung des Dien (6) mit den Alkenen (2) zu den Produkten (7) (Methode A).

X	Alken (2)	Z	Produkt (7)
	Y		Ausbeute [%]
H	H	CN	54
H	H	CO ₂ CH ₃	47
H	H	COCH ₃	44
H	Cl	CN	52
H	Cl	Cl	28
H	CH ₃	C ₆ H ₅	13
CN	CH ₃	CN	37
	O=C—O—C=O	H	53
	O=C—NH—C=O	H	50

Arbeitsvorschrift

Methode A: Zu 11 mL (11 mmol) einer 1 M Lösung von BH₃ in Tetrahydrofuran (THF) werden unter N₂ bei 0°C während 5–20 min 1.81 g (22 mmol) Cyclohexen, gelöst in 5 mL THF, getropft. Nach 2 h gibt man 10 mmol Alken (1) oder (6) hinzu, lässt 12 h bei 20°C reagieren und versetzt mit 3.18 g (10 mmol) Hg(OAc)₂. Diese Mischung wird 5–30 min gerührt und mit 20–50 mmol Alken (2) vereinigt. Bei rascher Zugabe von 450 mg (12 mmol) NaBH₄, suspendiert in 1 mL Wasser, fällt innerhalb 5 min metallisches Quecksilber aus. Die Abtrennung der Organoborverbindungen erfolgt durch Chromatographie an Silicagel oder Oxidation mit H₂O₂^[1]. Destillation liefert die analysenreinen Produkte (3) bzw. (7).

Methode B: Zu 10 mmol Alken (1), gelöst in 10 mL THF, werden unter N₂ bei 0°C während 5 min 3.5 mL (3.5 mmol) einer 1 M BH₃/THF-Lösung gegeben. Nach 45 min setzt man 3.18 g (10 mmol) Hg(OAc)₂ zu und lässt 30 min

[*] Prof. Dr. B. Giese, Dipl.-Ing. G. Kretzschmar
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 der Technischen Hochschule
 Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

bei 20 °C reagieren. Diese Mischung wird mit 20 mL CH₂Cl₂ verdünnt und mit 20–50 mmol Alken (2) vereinigt. Bei rascher Zugabe von 450 mg (12 mmol) NaBH₄, suspendiert in 1 mL Wasser, fällt innerhalb 5 min metallisches Quecksilber aus. Filtration und Destillation liefert die analysenreinen Produkte (3).

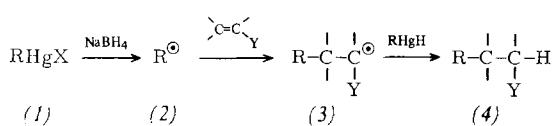
Eingegangen am 13. März 1981 [Z 901a]

- [1] H. C. Brown: *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York 1972.
 [2] R. C. Larock, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2467 (1970).
 [3] B. Giese, J. Meister, *Chem. Ber.* 110, 2588 (1977); B. Giese, G. Kretzschmar, *J. Meixner*, *ibid.* 113, 2787 (1980).
 [4] Bei Anwesenheit acider Gruppen sind entsprechend größere Mengen an Borhydriden erforderlich.
 [5] Die von Brown entwickelte Methode der CC-Verknüpfung ist nur mit Alkenen (2) durchführbar, die eine Ketogruppe (Y=COR) tragen; vgl. [1].
 [6] B. Giese, J. Meixner, *Angew. Chem.* 92, 215 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 206 (1980); *Polymer Bull.* 2, 805 (1980).

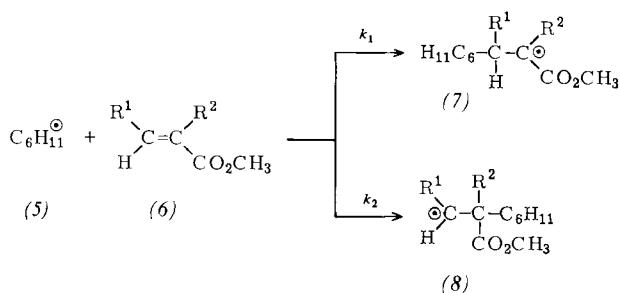
Sterische Effekte bei der Addition von Alkyl-Radikalen an Alkene^[**]

Von Bernd Giese und Stephen Lachhein^[*]

Bei Reduktion von Alkylquecksilbersalzen (1) mit Natrium-tetrahydridoborat entstehen Alkyl-Radikale (2)^[1], die in Gegenwart „elektronenärmer“ Alkene mit diesen Addukt-Radikale (3) bilden^[2]. Die vollständig ablaufende Reaktion von (3) zu den H-Einfangsprodukten (4) ermöglicht die Bestimmung von relativen Geschwindigkeitskonstanten nach der Methode der Konkurrenzkinetik^[3]. Damit können erstmals sterische Effekte quantitativ gemessen werden, die einen großen Einfluß auf die Reaktivität und Selektivität der für Polymerisationen wichtigen Addition von Alkyl-Radikalen an Alkene haben^[4].



Erzeugt man Cyclohexyl-Radikale (5) aus Cyclohexylquecksilbersalzen^[2,3] in Gegenwart paarweise eingesetzter Acrylsäureester (6), so lassen sich aus den Folgeprodukten der Radikale (7) und (8) relative Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 ermitteln (siehe Tabelle 1).



[*] Prof. Dr. B. Giese, Dipl.-Chem. S. Lachhein
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 der Technischen Hochschule
 Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. Einfluß der Alkylsubstituenten R¹ und R² auf die relativen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 (mittlerer Fehler $\pm 10\%$) der Reaktion von Cyclohexyl-Radikalen (5) mit Acrylsäureestern (6) in CH₂Cl₂ bei 293 K.

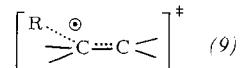
	R ¹	R ²	10 ³ k_1	10 ³ k_2	k ₁ : k ₂
(a)	H	H	1000	2.0	99.8 : 0.2
(b)	CH ₃	H	11	1.0	92 : 8
(c)	C ₂ H ₅	H	6.6	0.9	88 : 12
(d)	iC ₃ H ₇	H	1.5	0.5	75 : 25
(e)	H	CH ₃	710	[a]	
(f)	H	C ₂ H ₅	550	[a]	
(g)	H	iC ₃ H ₇	430	[a]	
(h)	H	tC ₄ H ₉	250	[a]	

[a] k_2 ist kleiner als 10^{-3} und konnte nicht gemessen werden.

Als Substituenten R¹ und R² der Alkene (6) wurden Alkylgruppen gewählt, die ähnliche polare aber deutlich unterschiedliche sterische Effekte bewirken. Die Daten in Tabelle 1 zeigen, daß sterische Einflüsse wesentlich von der Position der abschirmenden Gruppe am Alken (6) abhängen. Ein Substituent am angegriffenen vinylischen C-Atom verringert die Geschwindigkeit bei R¹=H über CH₃ zu iC₃H₇ mit dem Faktor 90 bzw. 670 (α-Effekt). Die gleiche Variation am nicht angegriffenen C-Atom wirkt sich hingegen nur in einem Faktor 1.4 bzw. 2.3 aus (β-Effekt). Aus der Korrelation mit sterischen Substituentenparametern^[5] kann der nicht messbare α-Effekt einer *tert*-Butylgruppe zu 3000 abgeschätzt werden, während ihr β-Effekt nur 4 beträgt (Tabelle 1).

Der geringe β-Effekt spiegelt sich auch in den Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Tabelle 1 wider. So wird das Isopropyl-Derivat (6d) nur 4mal langsamer als der unsubstituierte Acrylsäureester (6a) am Methoxycarbonylsubstituierten, vinylischen C-Atom angegriffen. Dies hat zur Folge, daß die Regioselektivität mit zunehmender Größe des Alkylrestes R¹ von 99.8:0.2% beim unsubstituierten Acrylsäureester (6a) über 92:8% (R¹=CH₃, R²=H) und 88:12% (R¹=C₂H₅, R²=H) zu 75:25% beim Isopropyl-Derivat (6d) absinkt (Tabelle 1).

Der sehr große Unterschied zwischen den sterischen α- und β-Effekten kann als experimentelle Bestätigung für Berechnungen^[6] angesehen werden, in denen ein unsymmetrischer Übergangszustand (9) für die Addition von Alkyl-Radikalen an Alkene postuliert wurde.



Im Gegensatz zur elektrophilen Addition greifen nucleophile Alkyl-Radikale die Alkene demnach nicht am Zentrum der Doppelbindung an, sondern sie nähern sich dem π-System von der Seite her. Dies ist verständlich, weil nach der Grenzorbital-Theorie^[3b,7] für die Addition nucleophiler Alkyl-Radikale die Überlappung des einfach besetzten Orbitals vom Radikal (SOMO) mit dem unbesetzten Orbital des Alkens (LUMO) ausschlaggebend ist. Eine seitliche Annäherung des Radikals wird aber nur von den Substituenten wirksam gestört, die sich unmittelbar am angegriffenen vinylischen C-Atom befinden. Für die Regioselektivität radikalischer Additionen ist diese unterschiedliche Größe der sterischen α- und β-Effekte von entscheidender Bedeutung^[8].

Eingegangen am 13. März 1981 [Z 901b]

[1] D. J. Pasto, J. A. Gontarz, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 719 (1969); G. M. Whitesides, J. San Filippo Jr., *ibid.* 92, 6611 (1970); R. P. Quirk, R. E. Lea, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1925.

[2] B. Giese, J. Meister, *Chem. Ber.* 110, 2588 (1977).

[3] a) B. Giese, J. Meister, *Angew. Chem.* 89, 178 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 206 (1980); Polymer Bull.