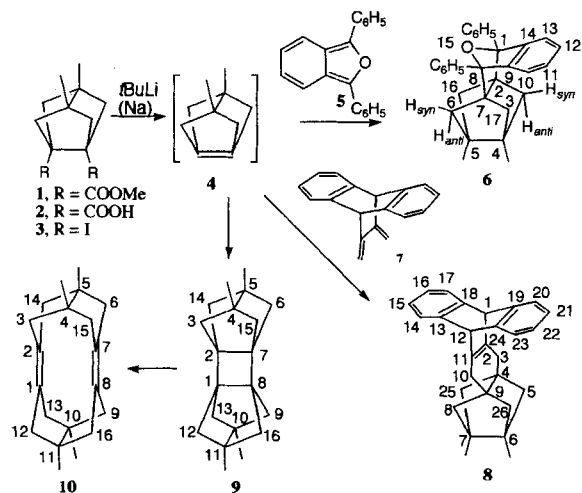


# Synthese, Abfangreaktionen und Dimerisierung von 3,7-Dimethyltricyclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]oct-1(5)-en: [2 + 2]-Retrocycloaddition des Cyclobutandimers\*\*

Pelayo Camps\*, Mercè Font-Bardia, Francesc Pérez, Xavier Solans und Santiago Vázquez

„Pyramidalisierte“ Alkene haben seit der Synthese der ersten Verbindung dieser Art durch Weinshenker und Greene<sup>[1]</sup> große Beachtung erfahren. Szeimies<sup>[2]</sup> gab eine Übersicht zu dieser Thematik, die 1989 von Borden<sup>[3]</sup> und 1991 von Luef und Keesse<sup>[4]</sup> auf den neuesten Stand gebracht wurde. Pyramidalisierte Alkene, die Cuban-<sup>[5]</sup>, Homocuban-<sup>[6]</sup>, Dodecahedran-<sup>[7]</sup> und andere Käfigstrukturen<sup>[8]</sup> enthalten, wurden kürzlich beschrieben. Auch pyramidalisierte verbrückte Cyclopropene<sup>[9]</sup> und Tribenzodihydroaceptalene<sup>[10]</sup> sind dargestellt worden.

Insbesondere Borden et al.<sup>[8]</sup> haben die Synthese verschiedener Glieder einer Reihe von Tricyclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]alk-3(7)-enen und einigen Derivaten für  $n = 3, 2, 1$  beschrieben. Die am stärksten pyramidalisierte Verbindung dieser Reihe<sup>[11]</sup> mit  $n = 0$  (Tricyclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]oct-1(5)-en) ist bis auf ein kürzlich beschriebenes Bis(ethano)-Derivat<sup>[8b]</sup> noch unbekannt. Wir berichten nun über die Synthese von 3,7-Dimethyltricyclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]oct-1(5)-en **4**, dessen Abfangreaktionen mit 1,3-Diphenylisobenzofuran **5** und 11,12-Dimethylen-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen<sup>[12]</sup> **7** sowie über die Dimerisierung von **4** zum Cyclobutan **9**, das durch Thermolyse in das Dien **10** übergeht (Schema 1).



Schema 1. Synthese, Abfangreaktionen und Dimerisierung von **4** sowie [2 + 2]-Retrocycloaddition des Cyclobutandimers.

Bei unserer Synthese gingen wir von Diester **1**<sup>[13]</sup> aus, der nach Verseifung die entsprechende Dicarbonsäure **2** lieferte. Durch Ioddecarboxylierung von **2** nach der von Moriarty<sup>[14]</sup>

modifizierten Methode von Suarez<sup>[15]</sup> erhielt man mit Diacetoxyiodbenzol die Diiodverbindung **3** in 65 % Ausbeute. Reaktion von **3** mit *tert*-Butyllithium in THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart des Diens **5** ergab das entsprechende Diels-Alder-Addukt **6** in 75 % Ausbeute. Mit dem Dien **7** entstand auf ähnliche Weise das Addukt **8** in 67 % Ausbeute. Die Struktur dieser Addukte wurde spektroskopisch ermittelt (Tabelle 1); im Falle von **8** auch durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[16]</sup> (Abb. 1).

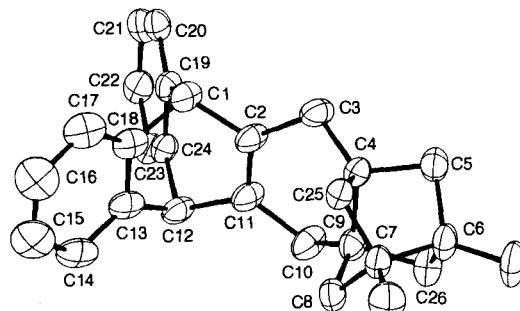


Abb. 1. Struktur des Addukts **8** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: C4-C5 1.532(3), C4-C9 1.626(4), C5-C6 1.535(3), C6-C7 1.617(4); C3-C4-C5 119.7(2), C3-C4-C9 115.54(11), C4-C5-C6 95.0(2), C5-C4-C9 102.79(12), C5-C4-C25 95.9(2), C5-C6-C7 102.1(2), C5-C6-C26 96.2(2), C5-C6-CH<sub>3</sub> 117.2(2), C6-C7-CH<sub>3</sub> 116.5(3).

Ohne Abfangreagens führte die Reaktion von **3** mit *tert*-Butyllithium in THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einem komplexen Verbindungsgemisch. In diesem konnte die Anwesenheit eines Cyclobutandimers (**9**) und von Verbindungen, die durch Anlagerung von *tert*-Butyllithium an **4** entstanden, durch Gas-flüssig-Chromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung (GLC/MS), <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Versuche, **9** durch Säulenchromatographie oder Kristallisation zu isolieren, lieferten das Diendimer **10** in geringer Ausbeute.

Wird **3** mit Na in großem Überschuß (10 Äquiv.) 4 h in Dioxan unter Rückfluß umgesetzt, so entstand als einzige nachweisbare Verbindung das Dien **10**. Dieses konnte in 77 % Ausbeute kristallin isoliert werden. Wahrscheinlich wurde das anfangs gebildete Cyclobutandimer **9** unter den Reaktionsbedingungen vollständig in **10** umgewandelt. Die Bildung von Cyclobutandimeren aus stark pyramidalisierten Alkenen wurde schon früher beobachtet<sup>[10, 17]</sup>. Vermutlich wegen sterischer Hinderung dimerisierte ein Bis(ethano)-Derivat von Tricyclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]oct-1(5)-en<sup>[8b]</sup> nicht, wie auch Cuban<sup>[5]</sup> und Homocub-1(7)-en<sup>[6a, b]</sup> nicht dimerisierten. Auch die Öffnung von Cyclobutanen zu Dienen im Fall sehr gespannter Verbindungen ist bekannt<sup>[18]</sup>; für ein Cyclobutandimer, das sich von Tricyclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]alk-3(7)-en-Derivaten mit  $1 \leq n \leq 3$  ableitet, ist sie jedoch neu.

Wir arbeiten daran, das Cyclobutandimer **9** vollständig zu charakterisieren und die hier vorgestellte Synthesemethode auf Tetracyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,8</sup>]decan-7,8-dicarbonsäuredimethylester<sup>[19]</sup> als Edukt zu übertragen, um so zu einer konvergenten Synthese von Dodecahedran zu gelangen.

## Experimentelles

Erzeugung und Abfangen von **4**: Zu einer Lösung des Diiodids **3** (388 mg, 1.0 mmol) und dem Abfangreagens (1.1–1.2 mmol) in wasserfreiem THF (15 mL) gab man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  tropfenweise unter Argon eine 1.7 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (1.0 mL, 1.7 mmol). Die Mischung wurde 0.5 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt und danach mit 5 mL Methanol versetzt. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen, und nach Zugabe von 30 mL Wasser wurde die Mischung mit Diethylether (2 × 50 mL) extrahiert, die vereinigten Extrakte über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Säulenchromatographie (Silicagel/Hexan-Ethylacetat) und Kristallisation aus 2-Propanol lieferte das entsprechende Diels-Alder-Addukt **6** in 75 % Ausbeute (67 % für das Addukt **8**).

[\*] Prof. Dr. P. Camps, Dr. F. Pérez, Dipl.-Pharm. S. Vázquez  
Laboratori de Química Farmacèutica, Facultat de Farmàcia  
Universitat de Barcelona  
Av. Diagonal s/n, E-08028 Barcelona (Spanien)  
Telefax: Int. + 3/402-1886

Dr. M. Font-Bardia, Prof. Dr. X. Solans  
Serveis Científic-Tècnics, Universitat de Barcelona (Spanien)

[\*\*] Wir bedanken uns bei Dr. C. Rücker (Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Freiburg) für eine Kopie des POLCYC-Programms zur Benennung der Addukte und Dimere, die sich von **4** ableiten. Unser Dank geht auch an Dr. M. Feliz und Dr. A. Linares für die NMR-Analysen, Dr. A. Marin für die Massenspektren und Dipl.-Chem. P. Domenech für die Elementaranalysen.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **2**, **3**, **6**, **8**, **9** und **10** [20]:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ; Zuordnungen bei den NMR-Spektren basieren auf DEPT-,  $^1\text{H}/^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -COSY-Experimenten (HMQC- und HMBC-Sequenzen; Numerierung der Atome siehe Schema 1). Die aus den Elementaranalysen erhaltenen Werte (C, H und I) der Verbindungen **2**, **3**, **6**, **8** und **10** weichen maximal um 0.3 % von den berechneten Werten ab.

**2** (3,7-Dimethyltricyclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]octan-1,5-dicarbonsäure): Schmp. 166–168 °C; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3500–2500 (OH), 1700 (CO)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz):  $\delta$  = 1.19 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.72 (d,  $J$  = 7.7 Hz), und 1.95 (d,  $J$  = 7.7 Hz) ( $\text{CH}_2$ ), 8.5–9.5 [breit, COOH];  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz):  $\delta$  = 16.0 ( $\text{CH}_3$ ), 48.0 [C, C3(7)], 55.9 ( $\text{CH}_2$ ), 58.5 [C, C1(5)], 179.8 (C, COOH).

**3** (1,5-Diiod-3,7-dimethyltricyclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]octan): Schmp. 95–97 °C (sublimiert bei 70 °C/0.5 Torr); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 388 (3) [ $M$ ] $^+$ , 261 (33) [ $M$  – I] $^+$ , 135 (10), 134 (100) [ $M$  – 2I] $^+$ , 119 (30), 105 (12), 92 (16), 91 (24), 77 (12);  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz):  $\delta$  = 1.19 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.94 (d,  $J$  = 7.5 Hz) und 2.19 (d,  $J$  = 7.5 Hz) ( $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz):  $\delta$  = 14.9 ( $\text{CH}_3$ ), 45.0 [C, C1(5)], 48.8 [C, C3(7)], 65.6 ( $\text{CH}_2$ ).

**6** (4,5-Dimethyl-1,8-diphenyl-15-oxahexacyclo[6.6.1.1<sup>2,5</sup>.1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]heptadeca-9,11,13-trien: Schmp. 188–189 °C; MS (70 eV):  $m/z$  (%): 404 (8) [ $M$ ] $^+$ , 361 (10), 349 (25), 331 (13), 271 (38), 270 (85) [ $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}$ ] $^+$ , 269 (11), 252 (10), 243 (17), 241 (25), 239 (19), 228 (10), 215 (15), 205 (11), 202 (12), 193 (23), 165 (31), 133 (22), 119 (18), 115 (12), 105 (100), 91 (42), 79 (11), 77 (69), 69 (12), 57 (21), 55 (22), 51 (14);  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz):  $\delta$  = 1.02 [dd,  $J$  = 8.0 Hz,  $J'$  = 3.5 Hz, 3(17)-H $_{\text{syn}}$ ], 1.09 (s, 4- $\text{CH}_3$ ), 1.12 (s, 5- $\text{CH}_3$ ), 1.52 [d,  $J$  = 8.0 Hz, 6(16)-H $_{\text{anti}}$ ], 1.62 [dd,  $J$  = 8.0 Hz,  $J'$  = 3.5 Hz, 6(16)-H $_{\text{syn}}$ ], 1.66 [d,  $J$  = 8.0 Hz, 3(17)-H $_{\text{anti}}$ ], 6.99 [dd,  $J$  = 5.5 Hz,  $J'$  = 3.0 Hz, 11(12)-H], 7.13 [dd,  $J$  = 5.5 Hz,  $J'$  = 3.0 Hz, 10(13)-H], 7.38 [tt,  $J$  = 7.5 Hz,  $J'$  = 1.0 Hz, Ar-H $_{\text{para}}$ ], 7.47 [t,  $J$  = 7.5 Hz, Ar-H $_{\text{meta}}$ ], 7.65 [dd,  $J$  = 7.5 Hz,  $J'$  = 1.0 Hz, Ar-H $_{\text{ortho}}$ ];  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz):  $\delta$  = 16.9 ( $\text{CH}_3$ ), 4- und 5- $\text{CH}_3$ ), 51.0 (C, C5), 51.8 (C, C4), 53.8 [ $\text{CH}_2$ , C6(16)], 53.9 [ $\text{CH}_2$ , C3(17)], 66.3 [C, C2(7)], 87.9 [C, C1(8)], 119.9 [CH, C11(12)], 125.7 [CH, Ar-C $_{\text{ortho}}$ ], 126.3 [CH, C10(13)], 127.3 [CH, Ar-C $_{\text{para}}$ ], 128.2 [CH, Ar-C $_{\text{meta}}$ ], 138.3 [C, Ar-C $_{\text{ipso}}$ ], 148.1 [C, C9(14)].

**8** (6,7-Dimethyloctacyclo[10.6.6.1<sup>4,7</sup>.1<sup>6,9</sup>.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>.0<sup>13,18</sup>.0<sup>19,24</sup>]hexacos-2(11), 13,15,17,19,21,23-heptaen): Schmp. 195–196 °C; MS (70 eV):  $m/z$  (%): 364 (11) [ $M$ ] $^+$ , 215 (16), 178 (29), 135 (11), 134 (100) [ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ ] $^+$ , 119 (19), 92 (12), 91 (13);  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz):  $\delta$  = 0.98 [s, 6(7)- $\text{CH}_3$ ], 1.06 (d,  $J$  = 6.5 Hz) und 1.26 (d,  $J$  = 6.5 Hz) [5(8,25,26)-H], 2.39 [s, 3(10)-H], 4.70 [s, 1(12)-H], 6.89 [dd,  $J$  = 5.2 Hz,  $J'$  = 3.2 Hz, 15(16,21,22)-H], 7.21 [dd,  $J$  = 5.2 Hz,  $J'$  = 3.2 Hz, 14(17,20,23)-H];  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz):  $\delta$  = 16.9 ( $\text{CH}_3$ ), 6(7)- $\text{CH}_3$ ), 32.6 [ $\text{CH}_2$ , C3(10)], 47.6 [C, C6(7)], 49.9 [C, C4(9)], 56.6 [CH, C1(12)], 59.3 [ $\text{CH}_2$ , C5(8,25,26)], 122.4 [CH, C14(17,20,23)], 124.1 [CH, C15(16,21,22)], 142.9 [C, C2(11)], 146.6 [C, C13(18,19,24)].

**9** (4,5,10,11-Tetramethylheptacyclo[8.2.1.1<sup>2,5</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>8,11</sup>.0<sup>1,3</sup>.0<sup>2,7</sup>]hexadecan):  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz):  $\delta$  = 1.09 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 (d,  $J$  = 6.9 Hz) und 1.70 (d,  $J$  = 6.9 Hz) ( $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz):  $\delta$  = 16.5 ( $\text{CH}_3$ ), 54.9 ( $\text{CH}_2$ ), 50.9 (C), das Signal des zweiten quartären C-Atoms konnte nicht beobachtet werden.

**10** (4,5,10,11-Tetramethylpentacyclo[8.2.1.1<sup>2,5</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>8,11</sup>]hexadeca-1,7-dien): Schmp. 156–157 °C; MS (70 eV):  $m/z$  (%): 269 (15), 268 (68) [ $M$ ] $^+$ , 253 (12), 199 (39), 187 (28), 186 (34), 185 (33), 171 (20), 159 (18), 157 (17), 155 (11), 145 (11), 143 (15), 142 (10), 141 (14), 135 (29), 134 (54) [ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ ] $^+$ , 133 (19), 131 (18), 129 (18), 128 (21), 120 (12), 119 (51), 117 (21), 115 (23), 107 (28), 106 (14), 105 (46), 103 (12), 95 (26), 94 (21), 93 (35), 92 (17), 91 (100), 81 (11), 79 (61), 78 (18), 77 (68), 69 (32), 67 (24), 65 (34), 57 (12), 55 (54), 53 (38), 52 (10), 51 (18);  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz):  $\delta$  = 1.09 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.00 (d,  $J$  = 12.0 Hz) und 2.50 (d,  $J$  = 12.0 Hz) ( $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz):  $\delta$  = 24.9 ( $\text{CH}_3$ ), 42.1 (C), 48.4 ( $\text{CH}_2$ ), 130.4 (C).

**10**: Eine Mischung aus frisch geschnittenem Natrium (230 mg, 10 mmol) und wasserfreiem Dioxan (10 mL) wurde unter Rückfluß erhitzt, bis das Natrium schmolz. Dazu gab man das Diiodid **3** (388 mg, 1.0 mmol) und erhitzte weitere 4 h zum Rückfluß. Die resultierende Suspension ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und filtrierte dann durch Celite. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedunstet und der Rückstand aus Pentan kristallisiert, wobei **10** in 77 % Ausbeute erhalten wurde.

Eingegangen am 28. Oktober 1994 [Z 7435]

**Stichworte:** Alkene · Diels-Alder-Reaktionen · Käfigverbindungen · Kohlenwasserstoffe

- [1] N. M. Weinshenker, F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 506.
- [2] G. Szeimies, *Chimia* **1981**, *35*, 243–248.
- [3] W. T. Borden, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1095–1109.
- [4] W. Luef, R. Keese, *Top. Stereochem.* **1991**, *20*, 231–318.
- [5] P. E. Eaton, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1447–1462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1421–1436.
- [6] a) D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7229–7230; b) J. Schäfer, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5253–5254; c) M. C. Holt-Hausen, W. Koch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 682–684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 668–670.

- [7] a) J. P. Kiplinger, F. R. Tollens, A. G. Marshall, T. Kobayashi, D. R. Lagerwall, L. A. Paquette, J. E. Bartmess, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6914–6919; b) J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 105–109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 95–99; c) L. A. Paquette, D. R. Lagerwall, J. L. King, S. Niwayama, R. Skerlj, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5259–5262; d) J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, J. Wörth, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10213–10231; e) R. Pinkos, J.-P. Melder, K. Weber, D. Hunkler, H. Prinzbach, *ibid.* **1993**, *115*, 7173–7191.
- [8] a) A. Kumar, J. D. Lichtenhan, S. C. Critchlow, B. E. Eichinger, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5633–5634; b) B. M. Branan, L. A. Paquette, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *ibid.* **1992**, *114*, 774–776; c) J. M. Smith, D. A. Hrovat, W. T. Borden, M. Allan, K. R. Asmis, C. Bulliard, E. Haselbach, U. C. Meier, *ibid.* **1993**, *115*, 3816–3817; d) J. G. Radziszewski, T.-K. Yin, G. E. Renzoni, D. A. Hrovat, W. T. Borden, J. Michl, *ibid.* **1993**, *115*, 1454–1456; e) J. Podlech, K. Polborn, G. Szeimies, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4113–4117.
- [9] a) P. J. Chenier, D. A. Southard, Jr., *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4333–4337; b) K. B. Wiberg, D. R. Artis, G. Bonneville, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7969–7979; c) P. J. Chenier, M. J. Bauer, C. L. Hodge, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5959–5962.
- [10] a) R. Haag, B. Ohlhorst, M. Noltemeyer, A. Schuster, D. Kuck, A. de Meijere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1727–1729; b) R. Haag, D. Kuck, X.-Y. Fu, J. M. Cook, A. de Meijere, *Synlett* **1994**, 340–342.
- [11] D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4710–4718.
- [12] H. Hart, A. Bashir-Hamed, J. Luo, M. A. Meador, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1641–1654.
- [13] P. Camps, C. Iglesias, M. J. Rodríguez, M. D. Grancha, M. E. Gregori, R. Lozano, M. A. Miranda, M. Figueredo, A. Linares, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 647–654.
- [14] R. M. Moriarty, J. S. Khosrowshahi, T. M. Dalecki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 675–676.
- [15] J. I. Concepción, C. G. Francisco, R. Freire, R. Hernández, J. A. Salazar, E. Suárez, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 402–404.
- [16] 8: Orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnma$ ,  $a$  = 2058.6(4),  $b$  = 1143.5(3),  $c$  = 900.6(2) pm ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ); 3250 gemessene, symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 3200 mit  $I > 2\sigma(I)$  zur Verfeinerung benutzt wurden;  $R$  = 0.0325,  $wR$  = 0.751. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58766 angefordert werden.
- [17] a) R. Greenhouse, W. T. Borden, K. Hirotsu, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1664–1666; b) G. E. Renzoni, T.-K. Yin, W. T. Borden, *ibid.* **1986**, *108*, 7121–7122.
- [18] a) K. B. Wiberg, M. G. Matturro, P. J. Okarma, M. E. Jason, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2194–2200; b) K. Kimura, H. Ohno, K. Morikawa, Y. Tobe, Y. Odaira, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 82–83.
- [19] P. Camps, J. Castañé, M. T. Santos, *Chem. Lett.* **1984**, 1367–1370.
- [20] Die systematischen Namen für **6**, **8**, **9** und **10** wurden mit dem Programm POLCYC ermittelt: G. Rücker, C. Rücker, *Chimia* **1990**, *44*, 116–120.

## Lösungsmittelfreie, durch Elektronenübertragung von Kupfer initiierte radikalische Additionen von aktivierten Halogenalkanen an Alkene\*\*

Jürgen O. Metzger\* und Ralf Mahler

Professor Hansjörg Sinn zum 65. Geburtstag gewidmet

Wegen der Notwendigkeit, die Menge an giftigen Abfällen und Nebenprodukten aus chemischen Prozessen zu verringern, müssen neue Synthesemethoden entwickelt werden, bei denen weniger toxische Substanzen verwendet werden und die umweltfreundlicher sind<sup>[1]</sup>. Es ist an der Zeit, auch bei der Entwicklung von neuen Synthesen ökologische Gesichtspunkte zu beachten und diese zu einem wichtigen Aspekt bei der Beurteilung der Qualität einer neuen Synthese zu machen. Von großer Bedeutung ist dabei die Einschränkung der Verwendung von ökologisch bedenklichen Lösungsmitteln. So wurde kürzlich über die

[\*] Prof. Dr. J. O. Metzger, Dr. R. Mahler  
Fachbereich Chemie der Carl-von-Ossietzky-Universität  
Carl-von-Ossietzky-Str. 9–11, D-26111 Oldenburg  
Telefax: Int. +49/798-3329

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (0319450 D) gefördert.