

Hans-Joachim Albert<sup>1)</sup>, Wilhelm P. Neumann, Wolfgang Kaiser<sup>2)</sup> und Hans-Peter Ritter<sup>3)</sup>

Abfangreaktionen kurzlebiger Radikale, VII<sup>4)</sup>

## Zum stereochemischen Verlauf radikalischer Additionen an konjugierte Diene: Hydrostannierung und Isomerisierung von Pentadien-(1.3)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Gießen und dem Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund

(Eingegangen am 19. Dezember 1969)

Die beiden Stereoisomeren von Pentadien-(1.3) addieren  $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$  radikalisch hochgradig stereospezifisch, woraus eine beträchtliche Konfigurationsstabilität der intermediär auftretenden Allylradikale **9** folgt. Neben 1,2- und 1,4- entstehen wenig 4,1-Addukte, insgesamt 6 der 8 möglichen Isomeren **1–8**. Das *cis*-Dien reagiert bei 80° 2.6 bzw. 2.9 mal schneller als das *trans*-Isomere. Bei 20° und 40° ist nur die *transoide* Konformation des *cis*-Isomeren beteiligt, beim *trans*-Dien dagegen sowohl *cisoid* als auch *transoid*. Der Angriff von Stannyradikalen an C-4, also an der mittelständigen C=C-Gruppe, ist weit stärker reversibel als derjenige am endständigen C-1 und bedingt so (hauptsächlich) eine *cis-trans*-Isomerisierung des Diens. Diese hängt stark vom Molverhältnis Dien : Hydrid ab. Mittels Kapillar-GC konnten Additionen und Isomerisierung in jedem Stadium verfolgt werden.

### Reactions of Short-Life Radicals, VII<sup>4)</sup>

#### The Stereochemical Route of Free-Radical Additions to Conjugated Dienes: Hydrostannation and Isomerization of Penta-1,3-diene

The radical addition of  $\text{Me}_3\text{SnH}$  and  $\text{Et}_3\text{SnH}$  to both of the pure stereoisomers of penta-1,3-diene proceeds by a highly stereospecific mechanism, whereby an extremely high configurational stability of the intermediate allyl radicals **9** is indicated. Besides 1,2- and 1,4-adducts small amounts of 4,1-adducts are formed: altogether 6 of the 8 possible isomers **1–8** are obtained. At 80° the *cis*-diene reacts 2.6 or 2.9 times faster than the *trans*-isomer. At 20° and 40° only the *transoid* conformation is involved in the reaction of the *cis*-isomer, whereas in the case of the *trans*-diene both *cisoid* and *transoid* configurations are involved. The attack of organotin radicals at C-4 (that is, at the internal C=C double bond) is much more readily reversible than that at C-1 and leads (primarily) to *cis-trans*-isomerization of the diene; this is highly dependent on the molar ratio of diene to hydride. By means of capillary gas chromatography it was possible to observe each stage of the addition and isomerization processes.

<sup>1)</sup> H.-J. Albert, Dissertation, Univ. Gießen 1969.

<sup>2)</sup> W. Kaiser, Teil der Staatsexamensarbeit, Univ. Gießen 1967.

<sup>3)</sup> H.-P. Ritter, Teil der Staatsexamensarbeit, Univ. Gießen 1969.

<sup>4)</sup> VI. Mitteil.: K. Rübsamen, W. P. Neumann, R. Sommer und U. Frommer, Chem. Ber. 102, 1290 (1969).

Über Stereochemie und Einzelheiten des Reaktionsablaufs radikalischer Additionen an konjugierte Diene ist bisher wenig bekannt. Einige wichtige Schlüsse erlaubt lediglich die genauere Untersuchung der radikalischen Addition von Thiolen an Diene<sup>5-7)</sup>. Organozinnhydride  $R_3SnH$  sind weit stärkere Radikalfänger als Thiole. Es erschien uns deshalb aussichtsreich, sie insbesondere zum Studium der Einflüsse von *cis-trans*-Isomerie und Konformationen bei Dienen sowie der Konfigurationserhaltung bei intermediären Allylradikalen<sup>1)</sup> einzusetzen.

Orientierende Untersuchungen an konjugierten Dienen erwiesen einen radikalischen Kettenmechanismus der Hydrostannierung<sup>8,9)</sup>, wobei dem reversiblen Angriff eines Stannylradikals ein irreversibler Abgangsschritt<sup>10,11)</sup> folgt. Sterische Effekte haben auf das Verhältnis von 1.2- zu 1.4-Hydrostannierung nur geringen, die Art des Diens und die Stabilität der intermediären Allylradikale aber erheblichen Einfluß<sup>12)</sup>.

Zur Untersuchung der Stereochemie verwendeten wir, gestützt auf unsere Voruntersuchungen<sup>10,12)</sup>, reine Stereoisomere des einfachsten konjugierten Diens mit *cis-trans*-Isomerie, des Pentadiens-(1.3) (Piperylen). Der Reaktionsablauf erwies sich als überraschend komplex: Die eigentliche Addition (Abschnitt A) wird von sekundären Isomerisierungen (Abschnitt B) begleitet bzw. gefolgt, die an sich bedeutsam sind, hier aber die Erkennung des primären Geschehens erschweren. Deshalb war das qualitative und quantitative Erfassen *sämtlicher* Reaktionsprodukte<sup>13)</sup> in *jedem* Stadium des Reaktionsablaufs erforderlich. Dies gelang durch Kombination von Kapillar- und präparativer Gaschromatographie<sup>1-3)</sup> mit Massen- und IR-Spektroskopie.

### A) Hydrostannierung durch reine Addition

Bei der Hydrostannierung von Piperylen sind durch Angriffe auf die Atome C-1 bis C-4 8 isomere Produkte denkbar, siehe Schema 1. Tatsächlich entstehen jedoch mit verschiedenen Organozinnhydriden (s. unten) und unterschiedlichen Molverhältnissen im Temperaturbereich 20–80° – sowohl bei Katalyse durch UV-Licht (254 nm) wie auch durch Azoisobuttersäurenitril (AIBN) – maximal nur 6 Isomere. Hauptprodukte ( $\cong 80\%$ ) sind stets die 1.4- und 1.2-Addukte **1**–**4**. Sie werden über einen Angriff der Stannylradikale an C-1 gebildet. Aus dem Angriff an C-4 resultieren die isomeren 4.1-Addukte **5** bzw. **6** ( $\leq 20\%$ ). Ein 4.3-Addukt **7** wurde nie ge-

<sup>5)</sup> W. A. Thaler, A. A. Oswald und B. E. Hudson jr., J. Amer. chem. Soc. **87**, 311 (1965).

<sup>6)</sup> A. A. Oswald, K. Griesbaum, W. A. Thaler und B. E. Hudson jr., J. Amer. chem. Soc. **84**, 3897 (1962).

<sup>7)</sup> Neue Übersicht: I. B. Afanas'ev und G. I. Samokhvalov, Russ. Chem. Reviews **38**, 318 (1969). Ergebnisse aus Literaturstelle<sup>12)</sup> werden in diesem Artikel, wahrscheinlich infolge mehrfacher Übersetzung, z. T. falsch referiert.

<sup>8)</sup> Übersicht bei W. P. Neumann: Die Organische Chemie des Zinns, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1967.

<sup>9)</sup> R. Sommer, Dissertation, Univ. Gießen 1964.

<sup>10)</sup> Kurzmitteilung: W. P. Neumann, H.-J. Albert und W. Kaiser, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2041.

<sup>11)</sup> Zum gleichen Schluß gelangten unabhängig und anhand anderer Beispiele auch H. G. Kuivila und R. Sommer, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5616 (1967); R. Sommer und H. G. Kuivila, J. org. Chemistry **33**, 802 (1968).

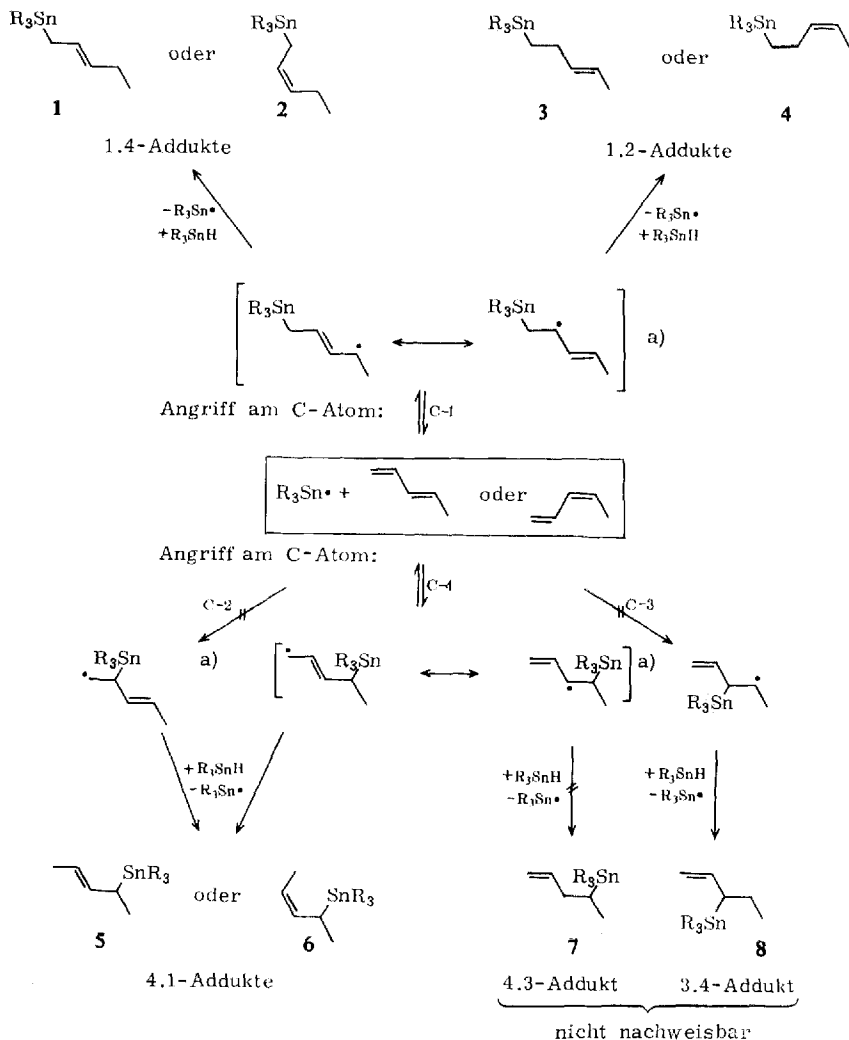
<sup>12)</sup> W. P. Neumann und R. Sommer, Liebigs Ann. Chem. **701**, 28 (1967).

<sup>13)</sup> Bei der Hydrostannierung von Piperylen kamen früher mehrfach Fehlinterpretationen vor<sup>14)</sup>.

<sup>14)</sup> D. J. Cooke, G. Nickless und F. H. Pollard, Chem. and Ind. **1963**, 1493; F. H. Pollard, G. Nickless und D. J. Cooke, J. Chromatography **17**, 472 (1965).

funden; das intermediäre Allylradikal mit dem Stannylrest an C-4 wird also bevorzugt aus der mesomeren Grenzstruktur mit dem einsamen Elektron am primären C-Atom abgefangen; es entsteht **5** bzw. **6**. Ein 3.4-Addukt **8** trat in keinem Versuch auf. Diaddukte oder Telomere — die bei der analogen Reaktion mit aliphatischen Thiolen auftreten<sup>5)</sup> und das Bild komplizieren — konnten in keinem Falle nachgewiesen werden.

Schema 1. Hydrostannierung von Piperlylen, sämtliche Reaktionsmöglichkeiten



<sup>a)</sup> Der Übersichtlichkeit halber wird hier nur die *trans*-Form berücksichtigt.

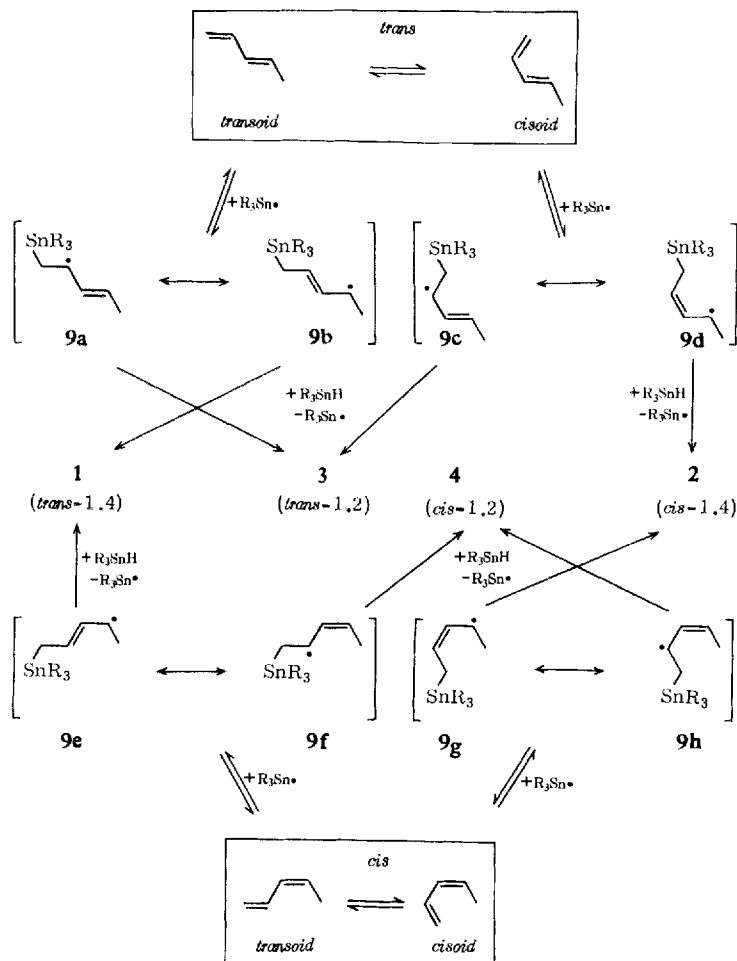
Diese Befunde entsprechen den Ergebnissen von *HMO-Betrachtungen*: Für das konjugierte System des Piperlylens, dem des Butadiens vergleichbar<sup>15)</sup>, gilt für die freie Valenz an C-1

<sup>15)</sup> L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, S. 109, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1966.

und C-4  $F = 0.86$ , an C-2 und C-3 jedoch nur  $F = 0.39$ . C-1 und C-4 reagieren also bei radikalischem Angriff leicht, während an C-2 und C-3 kein Angriff stattfinden dürfte. (Die nach einem C-2- oder C-3-Angriff entstehenden Radikale sind nicht mesomeriestabilisiert und somit nicht begünstigt.) Somit dürften die experimentell nachgewiesenen 4.1-Addukte **5** und **6**, siehe Schema 1, nicht über einen C-2-, sondern über einen C-4-Angriff entstehen.

Durch Angriff an C-1 (Bildung der Hauptprodukte<sup>16)</sup> der beiden Stereoisomeren, jeweils in *transoider* und *cisoider* Konformation betrachtet, sind 4 mesomere Allylradikale **9** mit den 8 Grenzformeln **a** – **h** zu erwarten, siehe Schema 2. Falls nun eine Rotation innerhalb des Allylsystems möglich ist, sind 4 Übergänge *trans*-Radikal  $\rightleftharpoons$  *cis*-Radikal denkbar und zwar immer zwischen den Radikalen, die zum selben Produkt führen, also **9a**  $\rightleftharpoons$  **9c**, **9b**  $\rightleftharpoons$  **9e**, **9d**  $\rightleftharpoons$  **9g**, **9f**  $\rightleftharpoons$  **9h**. Stellen diese Gleichgewichte

Schema 2. Stereochemischer Verlauf der Addition beim Angriff am C-Atom 1 des Piperylens



<sup>16)</sup> Die in Abschnitt B erwähnten Isomerisierungen von Dien und Endprodukten werden durch das benutzte Molverhältnis Dien :  $R_3SnH = 2 : 1$  hier sehr niedrig gehalten.

sich genügend schnell ein, so müßte stets dieselbe Produktzusammensetzung gefunden werden, unabhängig davon, ob man von *trans*- oder *cis*-Isomeren ausgeht und welche Konformation des jeweiligen Diens bevorzugt ist.

Die Produktanalysen von Reaktionen bei 20, 40 und 80° (Tab. 1) zeigen zweifelsfrei, daß dies nicht der Fall ist. *cis*- und *trans*-Dien liefern selbst bei 80° noch ganz verschiedene Stoffbilanzen. Besonders klar ist das Bild für Reaktionen bei 20° mit Dien-Überschuß: Mit *trans*-Piperylen entstehen zunächst ausschließlich *trans*-1.4- (1), *trans*-1.2- (3) und *cis*-1.4-Addukt (2). Aus *cis*-Dien werden unter gleichen Bedingungen zuerst nur *trans*-1.4- (1) und *cis*-1.2-Addukt (4) gebildet.

Tab. 1. Umsetzungen von *trans*- bzw. *cis*-Piperylen mit R<sub>3</sub>SnH im Molverhältnis 2 : 1, Produktbilanz in %

Versuchs-Nr.	Dien	R <sub>3</sub> SnH, R <sup>17)</sup>	Reaktionsbedingungen			<i>trans</i> -1.2-Addukt 3	<i>cis</i> -1.2-Addukt 4	<i>trans</i> -1.4-Addukt 1	<i>cis</i> -1.4-Addukt 2	<i>trans</i> - + <i>cis</i> -4.1-Add. 5 + 6	Stereospezifität [%] (aus 1.2-Addukt)
			Katalyse	Temp.	Stdn.						
1	<i>cis</i>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	UV	20°	110	(< 0.8) <sup>a)</sup>	32.4	67.6	(< 0.8) <sup>a)</sup>	nicht nachweisbar (< 0.2%)	> 97.6 <sup>b)</sup>
	<i>cis</i>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	UV	20°	300	1.9	31.1	66.0	1.0		94.2
2	<i>cis</i>	CH <sub>3</sub>	UV	20°	104	(< 1.0) <sup>a)</sup>	31.0	69.0	(< 0.8) <sup>a)</sup>	nicht nachweisbar (< 0.2%)	> 96.9 <sup>b)</sup>
	<i>cis</i>	CH <sub>3</sub>	UV	20°	344	1.5	30.8	67.7	(< 0.2) <sup>a)</sup>		95.4
3	<i>cis</i>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	UV	40°	18	(< 1.0) <sup>a)</sup>	32.7	67.3	(< 1.0) <sup>a)</sup>	nicht nachweisbar (< 0.2%)	> 97.0 <sup>b)</sup>
	<i>cis</i>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	UV	40°	37	1.7	33.5	63.8	1.0		95.2
4	<i>trans</i>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	UV	20°	44	41.3	(< 1.0)	39.7	19.0	nicht nachweisbar (< 0.2%)	> 97.6 <sup>b)</sup>
	<i>trans</i>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	UV	40°	8	43.2	(< 1.0)	40.3	16.5		> 97.7 <sup>b)</sup>
5	<i>cis</i>	CH <sub>3</sub>	AIBN	80°	60	5	24	56	9	6	82.8
7	<i>trans</i>	CH <sub>3</sub>	AIBN	80°	48	25	5	34	23	13	83.3

a) Es wurde kein Addukt gefunden; die maximale Fehlergrenze (in %) ist angegeben.

b) Minimalwerte durch Berücksichtigung der max. Fehlergrenze, siehe a).

Das Fehlen von *cis*-1.2-Addukten (4) bei Additionen an *trans*-Dien ebenso wie das Ausbleiben der Addukte 2 und 3 aus *cis*-Piperylen beweisen, daß keine Rotation in den intermediären Allylradikalen 9a – h stattfindet und bestätigen, daß keine nennenswerten Mengen an Dien isomerisiert werden (s. Abschnitt B). Die Allylradikale in Schema 2 sind somit als sehr konfigurationsstabil anzusehen (bzw. die Organozinnhydride sind derart rasche Radikalfänger, daß die in Anwesenheit von aliphatischen Thiolen beobachtete Rotation<sup>5)</sup> hier nicht zum Zuge kommt). Diese Feststellung dürfte von allgemeinerer Bedeutung für Allylradikale sein.

Die *cisoid*e Konformation des *cis*-Piperylens<sup>17)</sup> hat zumindest bei 20° und 40° (wie auch bei Thiol-Additionen<sup>5)</sup> gefunden) keinen Anteil am Geschehen, was aus dem Fehlen des *cis*-1.4-Adduktes (2) hervorgeht. Hingegen reagiert das *trans*-Dien sowohl aus der begünstigten *transoid*en Konformation (→ 1 + 3) wie auch aus der ungünstigeren *cisoid*en heraus, wie das Auftreten von *cis*-1.4-Addukt (2) (neben 3) beweist, s. Schema 2.

Als Maß für die Stereospezifität der Adduktbildung verwenden wir im folgenden den prozentualen Anteil des 1.2-Adduktes mit gleicher Konfiguration wie das Aus-

<sup>17)</sup> Sie ist, wie auch das *Stuart-Briegleb*-Modell zeigt, nur unter erheblicher Verdrehung möglich.

gangs-Dien an der Summe von *cis*- und *trans*-1.2-Addukten. Diese Stereospezifität ist sowohl für *trans*- als auch für *cis*-Piperylen im ersten Reaktionsabschnitt sehr hoch, bei 20° und 40° wahrscheinlich fast 100% (s. Nr. 1, 2 und 4 in Tab. 1)<sup>18)</sup>. Im weiteren Reaktionsverlauf sinkt die Stereospezifität etwas (Gründe hierfür werden in Abschnitt B erläutert), jedoch findet man selbst bei 80° nach 60 bzw. 48 Stdn. (siehe Nr. 6 und 7 in Tab. 1) noch Werte von etwa 83%.

Da zunächst nur *trans*-1.4- (1) und *cis*-1.2-Addukte (4) im Verhältnis von etwa 2:1 (Nr. 1–3 in Tab. 1) aus *cis*-Dien<sup>19)</sup> gebildet werden, folgt, daß in Schema 2 weitaus bevorzugt der Abfangschritt aus der radikalischen Grenzstruktur e (g kann wegen sterischer Hinderung hier außer Betracht bleiben, siehe oben) stattfindet und zwar etwa doppelt so gut wie aus f. Beim *trans*-Dien werden analog b und d bevorzugt abgefangen<sup>19)</sup>. Die zuvor genannten Grenzformeln (b, d, e, g) haben gemeinsam, daß die Doppelbindung zwischen C-2 und C-3 und das freie Elektron am C-4-Atom sitzt.

Die Abhängigkeit des 1.2-/1.4-Addukt-Verhältnisses von der Art des Organozinnhydrids<sup>20)</sup> bei Additionen an Piperylen (ebenso wie bei anderen Dienen) kann bisher weder durch sterische noch durch mesomere oder induktive Effekte noch durch Hyperkonjugation, die in analogen Fällen der Literatur häufig herangezogen werden<sup>7)</sup>, befriedigend erklärt werden.

Die Geschwindigkeit der Hydrostannierung wird von der Art des Zinnhydrids beeinflusst: (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH reagiert 4 bis 5 mal schneller als (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH. Aus Konkurrenzreaktionen von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnH mit Dien-Isomeren (bei 80°) ergab sich, daß (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH mit *cis*-Piperylen 1.33, mit *trans*-Piperylen nur 1.12 mal schneller reagiert als (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnH.

Bestimmend für die Geschwindigkeit ist ferner die Art des Diens. Während bei der Addition von Thiophenol in Gegenwart von O<sub>2</sub> an Piperylen das *cis*- und das *trans*-Isomere praktisch gleich schnell reagieren<sup>5)</sup>, verhalten sie sich gegenüber Organozinnhydriden stark unterschiedlich. Aus Konkurrenzreaktionen zwischen *cis*- und *trans*-Piperylen bei 80° fanden wir unter Berücksichtigung aller Addukte folgendes Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_{cis} : k_{trans} = 2.6 : 1 \text{ für } (\text{CH}_3)_3\text{SnH}$$

$$k_{cis} : k_{trans} = 2.9 : 1 \text{ für } (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$$

Das Verhältnis  $k_{cis} : k_{trans}$  ist also bei radikalischen Reaktionen eines Olefins selbst mit Partnern, die einander ähnlich sind, keine Konstante, sondern muß von Fall zu Fall neu bestimmt werden.

## B) Isomerisierung des Diens<sup>21)</sup>

Überschüssiges Piperylen aus den Versuchen des Abschnitts A erweist sich als teilweise isomerisiert, siehe Tab. 2. Ausgehend von *cis*-Piperylen fanden wir bei 20°

<sup>18)</sup> Selbst aromatische Thiole werden nicht so stereoselektiv wie aliphatische Organozinnhydride<sup>12)</sup> addiert.

<sup>19)</sup> Bei der Adduktbildung aus *trans*-Dien muß die Bildung von *trans*-1.2-Isomere 3 auch über Grenzform 9c berücksichtigt werden.

<sup>20)</sup> Z. B. 34–40: 60–66% bei (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH, 45–47: 53–55% bei (cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>SnH und 55–60: 40–45% bei (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH<sup>12)</sup>.

<sup>21)</sup> Außerdem werden auch fertige 1:1-Addukte isomerisiert, wobei *cis-trans*-Isomerisierungen und Stannylaustausch-Reaktionen ablaufen können. Diese, sowie deren Mechanismen, sollen Thema einer in Kürze erscheinenden Mitteilung sein: H.-J. Albert, W. P. Neumann und H.-P. Ritter, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

(Nr. 1) nur geringe Dien-Isomerisierung, wobei aber auch erst eine geringe Adduktmenge entsteht. Bei 80° erhält man (Nr. 6) nach kürzerer Zeit etwa 80–90proz. Umsetzung, aber auch stärkere Dien-Isomerisierung. Wird R<sub>3</sub>SnH im Überschuß eingesetzt (Nr. 8), so isomerisiert sich das Dien sogar bei 20° und sehr schnell, bevor eine nennenswerte Adduktbildung zu beobachten ist.

Nach längerer Reaktionsdauer (Nr. 9) liegt (ausgehend von *cis*-Piperylen) mehr *trans*-Dien vor, als dem thermodynamischen *cis-trans*-Gleichgewicht entspräche. Ursache ist, daß reines *cis*-Piperylen mit R<sub>3</sub>SnH weit schneller nach Schema 2 zum Addukt reagiert als das *trans*-Isomere, s. Abschnitt A.

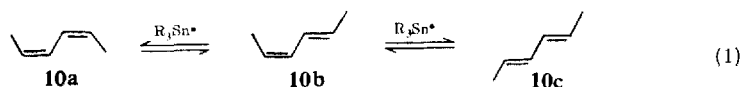
Aus dem gleichen Grunde kann aus überschüssigem *trans*-Piperylen erst gegen Ende der Additionsreaktion (z. B. Nr. 7), bei Mangel an R<sub>3</sub>SnH, in größerem Umfang das *cis*-Isomere entstehen.

Da die Radikalbildner allein (AIBN oder UV-Licht) selbst bei 80° keine Isomerisierung der Diene bewirken, muß das Stannylnadikal R<sub>3</sub>Sn• die Ursache hierfür sein. Seine Addition an eine >C=C<-Gruppe ist deshalb als reversibel anzusehen<sup>10,11</sup>.

Tab. 2. Isomerisierung der reinen Piperylen-Isomeren während der Umsetzung mit R<sub>3</sub>SnH

Vers. Nr.	inges. Dien	R <sub>3</sub> SnH, R =	Reaktionsbedingungen			Molverhältnis Dien: R <sub>3</sub> SnH	Anteil des <i>trans</i> -Isomeren
			Katalyse	Temp.	Stdn.		
1	<i>cis</i>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	UV	20°	110	2:1	0.6%
6	<i>cis</i>	CH <sub>3</sub>	AIBN	80°	60	2:1	31 %
8	<i>cis</i>	CH <sub>3</sub>	AIBN	20°	1/4	1:2	76 %
9	<i>cis</i>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	AIBN	80°	5	1:2	98 %
4	<i>trans</i>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	UV	20°	100	2:1	99.4%
7	<i>trans</i>	CH <sub>3</sub>	AIBN	80°	48	2:1	91 %

Ein radikalischer Angriff an C-1 und C-4 von Piperylen ist nach HMO-Betrachtungen<sup>15</sup> gleich wahrscheinlich. Die im darauffolgenden Abfangschritt gebildeten Addukte stammen jedoch zu 80–100% aus einem C-1-Angriff, s. Abschnitt A. Das deckt sich mit der gesicherten Beobachtung, daß endständige C=C-Gruppen viel rascher hydrostanniert werden als mittelständige<sup>8</sup>). Daß Stannylnadikale aber tatsächlich auch auf mittelständige Olefine rasch einwirken, konnten wir beim Hexadien-(2.4) zeigen, dessen reines 2-*cis*-4-*trans*-Isomeres **10b**<sup>22</sup>) durch (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH (Molverhältnis 2:1, Katalysator AIBN) bei 80° bereits völlig bis zum thermodynamischen Gleichgewicht mit **10a** und **10c** isomerisiert wird, ehe überhaupt Produkte der Addition nachweisbar sind, Gl. (1):



Demnach spielt die mittelständige C=C-Gruppe auch bei der raschen Isomerisierung des Piperylens, s. Tab. 2, eine wesentliche Rolle. Der Angriff an C-4 ist also leicht reversibel, Gl. (2):

<sup>22</sup>) Ohne R<sub>3</sub>SnH ist das Isomere **10b** unter sonst gleichen Bedingungen beständig.



Die Rotation **11a**  $\rightleftharpoons$  **11b** ist unbehindert, da sie nicht das konfigurationsstabile Allyl-System wie bei den Radikalen **9** betrifft, sondern die  $\sigma$ -Bindung zwischen C-3 und C-4. Daraus folgt, daß ein Angriff an C-4 weit stärker zur Isomerisierung des Diens beiträgt als an C-1.

Auffallend ist, daß die Isomerisierung des Diens besonders unter zwei Bedingungen hervortritt: einerseits, wenn die Organozinnhydrid-Konzentration gegen Null geht, weil dann die intermediären Allylradikale **9a–h** infolge fehlender Fängermoleküle Zeit zur Rotation haben<sup>10)</sup>, andererseits dann, wenn Zinnhydrid im Überschuß eingesetzt wird, wobei es zu beträchtlicher Dien-Isomerisierung (über die Radikale **11a**  $\rightleftharpoons$  **11b**) kommt, bevor überhaupt Adduktbildung einsetzt.

Es bleibt die Frage, warum Radikale vom Typ **11** soviel schlechter unter H-Abstraktion aus reichlich vorhandenem Organozinnhydrid zum Addukt abgefangen werden als Radikale vom Typ **9** mit dem Stannylrest am primären C-1. Für den Abfangschritt dürften nennenswerte sterische Behinderungen nicht bestehen, wie unsere Versuche mit dem weit stärker raumfüllenden  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{H}$ <sup>12)</sup> zeigen. Daraus folgt, daß die Radikale **11** selbst instabiler sind als die Radikale **9** und deshalb den Stannylrest schneller abspalten, womit der (bimolekulare) Abfangschritt seltener möglich wird. Grund hierfür dürfte die größere Neigung von C-4 sein, wieder in den  $\text{sp}^2$ -Zustand zurückzukehren. Nach dem Angriff des Stannylradikals ist C-4  $\text{sp}^3$ -hybridisiert (**11a**  $\rightleftharpoons$  **11b**), wobei Spannung zwischen den drei raumfüllenden Gruppen Methyl, Allyl und  $\text{R}_3\text{Sn}$  als sicher anzunehmen ist<sup>23)</sup>. Die Spannung in **11** wird am leichtesten behoben durch Spaltung der schwächsten Bindung, nämlich der C–Sn $\text{R}_3$ -Bindung<sup>25)</sup>. Die Bildung eines Radikals **11** muß also stärker endotherm und damit leichter reversibel sein als die eines Radikals **9**, selbst bei gleicher Aktivierungs-Enthalpie.

Wir danken den Herren Dr. R. Kaiser und Dr. W. Benz von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik für einige kombinierte gaschromatographische und massenspektrometrische Messungen, Frau B. Reinshagen für experimentelle Hilfe, Frau E. Sauerwein für IR-Analysen, Herrn A. Schöнке für Elementaranalysen, dem Hessischen Ministerium für Wirtschaft und Verkehr sowie der Knoll AG, Chemische Fabriken, für Sachbeihilfen. Wolfgang Kaiser und Hans-Peter Ritter danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung ihres Studiums.

## Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche mit Organozinnhydriden wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Luft mit Argon als Schutzgas ausgeführt. Bezüglich Einzelheiten vgl. frühere Mitteilungen dieser Reihe<sup>4)</sup>. — Zur qualitativen und quantitativen Erfassung der Reaktionsprodukte

<sup>23)</sup> Schon die drei Methylgruppen im Isobutan führen zu Spannung und Aufweitung des Tetraederwinkels auf  $111^\circ$ , was nach neueren Betrachtungen<sup>24)</sup> wesentlich ist für die leichte Abspaltung des H-Atoms und Ausbildung des planaren Radikals  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$ .

<sup>24)</sup> Übersicht: Ch. Rüchardt, Vortrag bei der GDCh-Hauptversammlung Hamburg, 19. 9. 1969; Angew. Chem. (im Druck).

<sup>25)</sup> Übersicht über Dissoziationsenergien von Bindungen am Sn-Atom siehe l. c.<sup>8)</sup>; dort S. 7.



wurden IR-Spektren, C,H-Analysen, Sn-Bestimmungen, Brechungsindices, Jod-Titrationen<sup>26)</sup>, Massenspektren<sup>27)</sup> und vor allem gaschromatographische Untersuchungen (GC) herangezogen. — IR-Spektren wurden mit den Perkin-Elmer-Geräten Modell 125 bzw. 137 aufgenommen. Für analytische und präparative GC-Trennungen benutzten wir den Autoprep 700 der Firma Varian Aerograph, für Kapillar-GC-Untersuchungen das Modell F 6/4 der Firma Perkin-Elmer, Überlingen. Quantitative Auswertungen (vor allem bei Kapillar-Aufnahmen) wurden mit Hilfe des Integrators D 24 (Perkin-Elmer) vorgenommen.

**Ausgangssubstanzen:** Organozinnhydride wurden aus den entsprechenden Halogeniden durch Reduktion mit  $R_2AlH$ <sup>28)</sup> oder  $LiAlH_4$ <sup>29)</sup> erhalten. Techn. Pentadien-(1.3) (Piperylen) zur Darstellung der reinen *cis-trans*-Isomeren sowie Hexadien-(2.4) waren Handelspräparate der Firma Fluka AG (Buchs SG, Schweiz). 1-Brom-penten-(2) (zur unabhängigen Synthese der 1.4-Addukte (**1** und **2**)) wurde über das Penten-(1)-ol-(3)<sup>30)</sup> mit  $PBr_3$  (in Gegenwart von Pyridin) dargestellt. Penten-(3)-ylbromid — zur 1.2-Addukt-Synthese (**3** und **4**) — konnte gemäß l. c.<sup>31)</sup> erhalten werden.

Reines *cis*-Piperylen wurde zunächst nach l. c.<sup>32)</sup> mittels Maleinsäureanhydrid gewonnen<sup>33)</sup>, *trans*-Piperylen mit Hilfe von  $SO_2$ <sup>34)</sup> über das cyclische Sulfon im Stahl-Autoklaven. Später gewannen wir die reinen Stereoisomeren des Piperylens mit jeweils 99—100proz. Reinheit direkt mittels präparativer GC aus dem techn. *cis-trans*-Gemisch (25% Polypropylenglykol 425 auf Chromosorb A, 6 m × 8 mm, 200 ccm  $H_2$ /Min., 20°, Einspritzmenge jeweils 0.3 ccm).

#### Hydrostannierungen von Pentadien-(1.3)

Sowohl techn. Piperylen als auch die reinen Stereoisomeren des Diens wurden mit verschiedenen Organozinnhydriden  $R_3SnH$  ( $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ ), in unterschiedlichen Molverhältnissen (2:1 und 1:2) und unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (UV/20°, UV/40°, AIBN/80°) umgesetzt.

a) **Unter UV-Bestrahlung:** In einem Y-Rohr aus Pyrex-Glas mit Schwanzhahn und Intensivkühler (Kühlflüssigkeit: Isopropylalkohol, —20°) wurden die Hydrostannierungen (von 10 bzw. 20 mMol der beiden Partner ohne Lösungsmittel) in einem Ultrathermostaten nach Höppler (mit Wasser als Badflüssigkeit) bei 20 bzw. 40° bestrahlt. Verwendet wurde hierzu ein 15 Watt-Hg-Niederdruckbrenner TNN 15/32 (Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau) mit fast 100proz. Strahlung bei 254 nm<sup>35)</sup>. Der Abstand Strahlungsquelle — Reaktionsgefäß betrug von Mitte zu Mitte ca. 4 cm.

b) **Mit AIBN bei 80°:** Da Piperylen bei ca. 40° siedet, mußte unter Druck gearbeitet werden. Trotz Glaseinsatz zeigten Umsetzungen im Stahl-Autoklaven (V2A, 175 ccm) weit mehr Nebenreaktionen (hauptsächlich unter Bildung von Di- und Polystannanen) als in den später nur noch verwendeten Glas-Druckbirnen (100 ccm). Eingesetzt wurden jeweils 100 bzw. 200 mMol der beiden Partner sowie 1—3 Mol-% AIBN. Nach jeweils ca. 8 Stdn. muß infolge AIBN-Zersetzung erneut Katalysator zugesetzt werden. UV- und AIBN-katalysierte

26) siehe l. c.<sup>12)</sup>; dort S. 30.

27) Massenspektren wurden (neben 2 Kapillar-GC-Aufnahmen) von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, gemacht. Sie dienen der Zuordnung der GC-Peaks zu den einzelnen Reaktionsprodukten<sup>1)</sup>.

28) W. P. Neumann und H. Niermann, Liebigs Ann. Chem. **653**, 164 (1962).

29) W. P. Neumann, Angew. Chem. **76**, 849 (1964).

30) H. Hunsdiecker, Chem. Ber. **80**, 137 (1947).

31) L. Crombie und S. Harper, J. chem. Soc. [London] **1950**, 1714.

32) R. L. Frank, R. D. Emmick und R. S. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2313 (1947).

33) Hierbei geht das *trans*-Isomere (also mehr als 75% des Diens) verloren.

34) D. Craig, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1006 (1943).

35) Bei früheren Untersuchungen setzten wir einen 300 Watt-Hg-Hochdruckbrenner (Typ S 81) derselben Firma ein mit kürzester Wellenlänge (aber geringer Intensität) bei 248 nm.

Versuche wurden anfänglich aufgrund des nötigen großen analytischen Aufwandes nur gegen Ende der Reaktion aufgearbeitet. Später war es möglich, mittels Kapillar-GC (50 m Polypropylenglykol, 15 Min. isotherm bei 40°,  $p = 0.5$  atü, dann 40–160° mit 2.5°/Min. bei  $p = 1.0$  atü, FID, N<sub>2</sub> als Trägergas) sämtliche Reaktionsprodukte aus Versuchen mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnH und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH zu jeder Zeit der Reaktion zu verfolgen.

c) Mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnH: Im Molverhältnis 2 : 1 bzw. 1 : 2 wird *Piperylen* mit dem *Hydrid* nach a) oder b) umgesetzt. Die Bildung der Addukte und die Dien-Isomerisierung werden durch Probeentnahmen (mit Kapillar-GC) verfolgt, siehe Nr. 2, 6, 7 und 8 in Tab. 1 und 2. Bei Aufarbeitung der Mischung können die entstandenen 1 : 1-Addukte (einschließlich Hexamethyl-distannan) im Bereich 53–63°/12 Torr (unter starkem Schäumen) destilliert werden. Die Reinausbeute an Addukten (*cis*- und *trans*-Isomere der 1.2-, 1.4- und 4.1-Addukte) sowie der Grad der Dien-Isomerisierung sind stark vom Molverhältnis und der Reaktionsdauer abhängig.

d) Mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH: In Analogie zu c) wurden Adduktbildung und *Piperylen*-Isomerisierung auch hier mittels Kapillar-GC verfolgt, siehe Nr. 1, 3, 4, 5 und 9 in Tab. 1 und 2. Siedebereich der 1 : 1-Isomeren 100–108°/10 Torr (unter starkem Schäumen).

e) Mit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH: *Piperylen* und *Hydrid* reagierten 25 Stdn. nach b) im Molverhältnis 2 : 1. Überschüssiges Dien wurde abgesaugt, wiederholte Fraktionierung der 1 : 1-Addukte bei 0.001 Torr ergab 86proz. Reinausbeute. Sdp.<sub>0.001</sub> 171–174°. Eine Auftrennung der Isomeren mittels GC ist wegen der hohen Siedepunkte nicht möglich.

#### Unabhängige Darstellung der 1 : 1-Addukte

a) *trans*- und *cis*-1-Trimethylstannyl-penten-(2) (**1** und **2**): Die Grignard-Lösung aus 30.75 g (0.21 Mol) 1-Brom-penten-(2)<sup>36</sup> und 10.45 g (0.45 Mol) *Magnesium* (in 150 ccm Äther bei 0–10°) hebert man von überschüssigem Mg ab und tropft 35.9 g (0.18 Mol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCl (gelöst in Äther) zu. Man läßt die Mischung mehrere Stdn. bei 20° stehen, hydrolysiert mit Eiswasser, äthert mehrmals aus und isoliert 37.5 g (77%) eines Gemisches von **1** und **2**. Sdp.<sub>12</sub> 53–57°.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Sn (232.9) Ber. C 41.25 H 7.79 Gef. C 41.02 H 7.76

Aus dem Gemisch (61% *trans*, 39% *cis*) konnten beide Isomere präparativ gaschromatographisch völlig rein erhalten werden (6 m × 8 mm, 25% Polypropylenglykol 425 auf Chromosorb A bei 130°). - IR-Absorptionen: *trans*-Verbindung bei 965/cm (C–H-Deformation, aus der Ebene heraus; sehr intensiv), 1185/cm (C–H-Deformation in Sn–CH<sub>3</sub>) und 1650/cm (C=C-Streckschwingung, *trans*); *cis*-Verbindung bei 1185/cm (wie oben) und 1635/cm (C=C-Streckschwingung, *cis*).

b) *trans*- und *cis*-1-Trimethylstannyl-penten-(3) (**3** und **4**): Zur abgeheberten Grignard-Lösung aus 13.5 g (90.5 mMol) *Penten*-(3)-ylbromid und 3.3 g (135 mMol) *Mg* (in 50 ccm Äther) tropft man 13.4 g (67 mMol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnCl (in Äther) und rührt 2 Stdn. bei 50°. Nach Hydrolyse isoliert man aus der ätherischen Phase 12.3 g (59%) **3** und **4** (GC-Trennbedingungen wie unter a); Verhältnis der Isomeren 72 : 28%. Sdp.<sub>12</sub> 55–58°.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Sn (232.9) Ber. C 41.25 H 7.79 Gef. C 40.93 H 7.72

c) *trans*- und *cis*-1-Triäthylstannyl-penten-(2) (**1** und **2**): Analog zu a) konnte aus 7.1 g *Mg*, 16.6 g 1-Brom-penten-(2) und 21.7 g (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnCl ein Gemisch von 11.1 g **1** und **2** erhalten

<sup>36</sup>) Im Gemisch mit 3-Brom-penten-(1); beide Verbindungen liefern wegen Allylumlagerung dieselbe Grignard-Verbindung<sup>37</sup>).

<sup>37</sup>) L. Keller, C. H. Tamm und T. Reichstein, *Helv. chim. Acta* **41**, 1633 (1958).

werden (Verhältnis der Isomeren 61 : 39%; GC-Trennbedingungen: 6 m × 8 mm, 20% Reoplex 400 auf Chromosorb A bei 130°). Sdp.<sub>10</sub> 100—105°, IR: wie unter a).

$C_{11}H_{24}Sn$  (275.0) Ber. C 48.08 H 8.79 Gef. C 47.95 H 8.78

d) *trans*- und *cis*-1-Triäthylstannyl-penten-(3) (**3** und **4**): Aus 13.5 g *Penten*-(3)-ylbromid, 3.3 g Mg und 16.15 g  $(C_2H_5)_3SnCl$  wurden in Analogie zu b) 11.8 g (47.5%) der beiden Isomeren (im Verhältnis 73 : 27%) isoliert. Sdp.<sub>10</sub> 103—107°. GC-Trennbedingungen wie unter c).

*Konkurrenzreaktionen:*  $(CH_3)_3SnH$  und  $(C_2H_5)_3SnH$  wurden gleichzeitig mit *Piperylen* im Mol-Verhältnis 1 : 1 bei 80° (mit AIBN) in einer Glasdruckflasche umgesetzt. Der Ablauf wurde durch GC mittels 50 m Polypropylenglykol-Kapillare verfolgt. Die Summe der Integrationswerte für Methyl- und Äthyl-Addukte wird jeweils 100% gleichgesetzt. Will man die molaren Mengen der Methyl- und Äthyl-Addukte miteinander vergleichen, so müssen die Flächenwerte der Äthyl-Addukte mit dem empirischen Faktor 0.78 multipliziert werden. Jetzt können Methyl- und Äthyl-Addukte gleichgesetzt (insgesamt 100%) und für jedes Addukt der Anteil in Mol-% errechnet werden. Daraus fanden wir bei 80° für  $(C_2H_5)_3SnH$  die Faktoren 1.33 für Reaktion mit *cis*- und 1.12 mit *trans*-*Piperylen*. Werden obige Konkurrenzreaktionen mit einem Gemisch von 50% *cis*- und 50% *trans*-*Piperylen* durchgeführt, so folgt aus den Zusammensetzungen der jeweiligen Adduktgemische (unter Berücksichtigung sämtlicher Addukte), daß *cis*-*Piperylen* etwa 2.7 mal schneller reagiert als das *trans*-Isomere. Im einzelnen ergab sich ein Faktor von 2.6 bei Umsetzung mit  $(CH_3)_3SnH$  und ein solcher von 2.9 mit  $(C_2H_5)_3SnH$ .

[462/69]