

Die Addition von Kohlenwasserstoffen an Olefine Eine neue synthetische Methode

Bernd Giese* und Jürgen Meister

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 18. Oktober 1976

Die Umsetzung der Alkylquecksilbersalze **7**, **10** und **11** mit NaBH_4 in Gegenwart der elektronenarmen Olefine **8a–k** liefert die Produkte **9**, **12** und **13** (s. Tab. 3 und 4). Ihre Ausbeuten sind von der Zugabeweise des NaBH_4 (s. Tab. 1), dem Verhältnis Olefin/Alkylquecksilbersalz (s. Tab. 1) und der Reaktionstemperatur (s. Tab. 2) abhängig. Für die Bildung **9**, **12** und **13**, die formal einer Anlagerung von Kohlenwasserstoffen RH an die Olefine **8** entspricht, wird ein Radikalkettenmechanismus wahrscheinlich gemacht (s. Gl. 2–6). Entscheidend für die Anwendbarkeit dieser neuen Synthesemethode ist die unterschiedliche Selektivität der Radikale R^\cdot und der Addukt-Radikale **1** in dem konkurrierenden Angriff auf das Wasserstoff-Atom von RHgH (**4**) und das β -ständige C-Atom der Olefine **8a–k** (Schema 2).

Addition of Alkanes to Olefins

A New Synthetic Method

The alkylmercuric salts **7**, **10**, and **11** react with NaBH_4 in the presence of the electron deficient olefins **8a–k** to form the products **9**, **12**, and **13**, respectively (tables 3 and 4). The yields depend on the addition mode of NaBH_4 (table 1), the ratio olefin/alkylmercuric salt (table 1), and the reaction temperature (table 2). A radical chain mechanism is proposed (equations 2–6) for the formation of the products **9**, **12**, and **13** which is a formal addition of the alkanes RH to the olefins **8**. The crucial point of this new synthesis is the different selectivity of the radical R^\cdot and the adduct radical **1** in the competing attack at the hydrogen of RHgH (**4**) and the β -carbon of the olefins **8a–k** (scheme 2).

Eine typische Reaktion von Alkyl-Radikalen ist ihr Angriff auf olefinische Doppelbindungen¹⁾. Die dabei entstehenden Addukt-Radikale **1** liefern je nach Struktur und Konzentration der Reaktionspartner unterschiedliche Produkte. Als präparativ wichtige Folgereaktion kann die Umsetzung mit weiterem Olefin zu polymeren Molekülen erfolgen. Sind jedoch reaktive Atom- oder Elektronen-Überträger vorhanden, dann läßt sich die Polymerisation zugunsten der Bildung von 1:1-Addukten **2** zurückdrängen.

So addieren sich viele halogenierte Kohlenwasserstoffe mit energiereichen Kohlenstoff-Halogenbindungen²⁾ in thermisch³⁾, photochemisch³⁾ oder durch Metallsalze⁴⁾ katalysierten Reaktionen an Olefine (Schema 1).

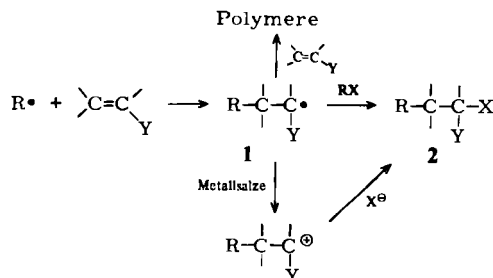
¹⁾ P. I. Abell in *Free Radicals (J. K. Kochi)*, Bd. II, S. 63, Wiley-Interscience, New York 1973.

²⁾ K. W. Egger und A. T. Cocks, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1516 (1973).

³⁾ C. Walling und E. S. Huyser, *Org. Reactions*, Bd. XIII, S. 91, John-Wiley, New York 1963.

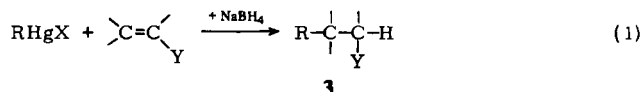
⁴⁾ F. Minisci, *Acc. Chem. Res.* **8**, 165 (1975).

Schema 1. Folgeprodukte der radikalischen Addition an Olefine

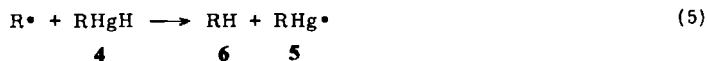
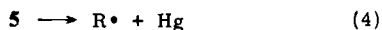
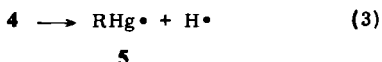
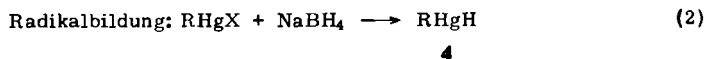


Eine Übertragung von Wasserstoffatomen auf die Addukt-Radikale **1** erfolgt dagegen nur, wenn die zu lösende C–H-Bindung durch geeignete Nachbargruppen geschwächt wird^{3, 5)}. Die Anlagerung von Kohlenwasserstoffen an elektronenarme Olefine war bislang nur über den Umweg der 1,4-Additionen von Magnesium-^{6a)}, Kupfer-^{6b)} oder Bor-Organen^{6c)} zu erreichen. In einigen Fällen hatte auch die Umsetzung von Alkylhalogeniden in Gegenwart eines Zn/Ag-Paares zu einer Kohlenwasserstoff-Addition an elektronenarme Olefine geführt^{6d)}.

Wir haben nun gefunden, daß die radikalische Anlagerung auch von unsubstituierten Kohlenwasserstoffen gelingt, wenn Alkylquecksilbersalze mit Natrium-tetrahydroborat in Gegenwart von Olefinen umgesetzt werden.



Als Radikalgenerator wirkt dabei das aus Organoquecksilbersalzen und NaBH₄ entstandene Alkylquecksilberhydrid (**4**), das als Vorstufe für **5** angesehen wird⁷⁾. Das Alkylquecksilber-Radikal **5** zerfällt mit Aktivierungsenthalpien von etwa 7 kcal/mol⁸⁾ zum kettenträgenden Radikal R' und metallischem Quecksilber.



⁵⁾ D. Elad in *Organic Photochemistry* (O. L. Chapman), Bd. II, S. 168, Marcel-Dekker, New York 1969.

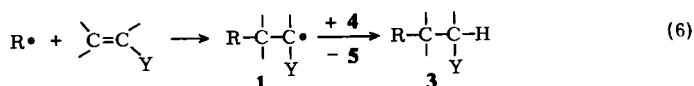
^{6a)} M. S. Kharasch und O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, 1. Aufl., Prentice-Hall, New York 1954. — ^{6b)} G. H. Posner, *Org. Reactions*, Bd. XIX, S. 1, John Wiley, New York 1972. — ^{6c)} H. C. Brown und E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3777 (1971). — ^{6d)} T. Caronna, A. Citterio, A. Clerici und R. Galli, *Org. Prep. Proc. Int.* **6**, 299 (1974).

⁷⁾ C. L. Hill und G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 870 (1974).

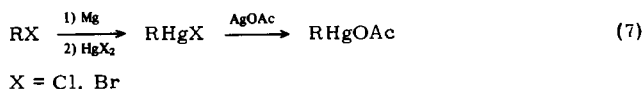
⁸⁾ H. L. Roberts in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (H. J. Emeleus und A. G. Sharpe), Bd. XI, S. 309, Academic Press, New York 1968.

Bei Abwesenheit anderer Radikalfänger überträgt **4** ein Wasserstoffatom auf dieses Alkyl-Radikal und führt in einer Radikalkettenreaktion zur Bildung der Kohlenwasserstoffe **6**⁹⁾.

Reaktive Radikalfänger konkurrieren erfolgreich mit dieser H-Abstraktion. So gelang es, die Radikale R[•] mit O₂, BrCCl₃ und CCl₄ zu den Alkoholen⁷⁾ und Halogeniden¹⁰⁾ umzusetzen. In intramolekularen Reaktionen konnten der Zerfall von Peroxiden induziert¹¹⁾ und Doppelbindungen angegriffen werden¹²⁾. Bei der von uns gefundenen Synthesemethode für die 1:1-Addukte **3** addieren sich die Alkyl-Radikale R[•] an das β-ständige C-Atom der Olefine. Die Addukt-Radikale **1** liefern dann unter H-Einfang aus **4** die Produkte **3**.

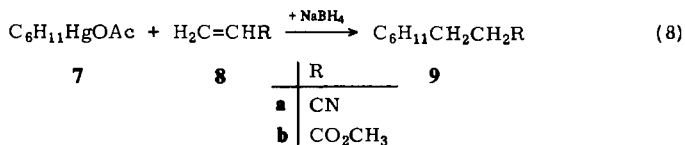


Die Synthese der Alkylquecksilbersalze erfolgte auf literaturbekanntem Wege durch Um-metallierung der Grignard-Verbindungen mit Quecksilberhalogeniden¹³⁾. Wegen der besseren Löslichkeit empfahl es sich, die Organoquecksilberhalogenide mit Silberacetat zu den Organoquecksilberacetaten umzusetzen¹⁴⁾.



A. Variation der Reaktionsbedingungen

Zur Ausarbeitung der präparativen Synthesemethode für **3** wurde Cyclohexylquecksilberacetat (**7**) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit äquimolaren Mengen NaBH₄ in Gegenwart von Acrylonitril (**8a**) bzw. Acrylsäure-methylester (**8b**) zu den Produkten **9a** bzw. **9b** umgesetzt.



Die Variation der Olefinkonzentration (s. Tab. 1) zeigt, daß in Ethanol als Lösungsmittel und bei rascher Zugabe von NaBH₄ 3-Cyclohexylpropionitril (**9a**) schon bei einem 3:1-Molverhältnis von Cyclohexylquecksilberacetat (**7**) zu Acrylonitril (**8a**) sein Ausbeutemaximum von etwa 60% erreicht. Weitere Erhöhung der Olefinkonzentration führte zu keiner weiteren Ausbeutesteigerung. Tropfte man dagegen verd. NaBH₄-Lösungen sehr langsam zum Gemisch aus **7** und **8a**, dann entstanden nur 5% des 1:1-

⁹⁾ H. C. Brown und P. Geoghegan, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1522 (1967).

¹⁰⁾ B. Giese, Angew. Chem. **88**, 159 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 173 (1976).

¹¹⁾ A. J. Bloodworth und G. S. Bylina, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1972**, 2433.

¹²⁾ V. M. A. Chambers, W. R. Jackson und G. W. Young, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 1275.

¹³⁾ G. E. Coates, Organo-Metallic Compounds, 2. Aufl., S. 73, Methuen, London 1960.

¹⁴⁾ M. C. Sneed und J. L. Maynard, J. Am. Chem. Soc. **44**, 2946 (1922).

Addukts **9a**. Die Reaktionstemperatur hatte im Vergleich zur Zugabeweise einen geringeren Einfluß auf die Produktzusammensetzung (s. Tab. 2).

Tab. 1. Umsetzungen von ethanolischen Lösungen von Cyclohexylquecksilberacetat (**7**) mit äquimolaren ethanolischen NaBH_4 -Lösungen in Gegenwart unterschiedlicher Konzentrationen an Acrylonitril (**8a**) bei 20°C

Molverhältnis 8a : 7	Zugabeweise der NaBH_4 -Lösungen	Ausb. 9a (%) ^{a)}
1 : 1	NaBH_4 -Lösung (600 mmol/Liter)	38
2 : 1	rasch zugeben	51
3 : 1		61
5 : 1		58
10 : 1		61
100 : 1 ^{b)}		59
3 : 1	NaBH_4 -Lösung (60.0 mmol/Liter) langsam zutropfen	5
3 : 1	NaBH_4 -Lösung (600 mmol/Liter) vorlegen	48

^{a)} Fehlergrenze $\pm 2\%$.

^{b)} Umsetzung im Olefin als Lösungsmittel.

Tab. 2. Umsetzung von Cyclohexylquecksilberacetat (**7**) mit Acrylsäure-methylester (**8b**) bei rascher Zugabe von ethanolischen NaBH_4 -Lösungen. Methode A: Ethanol als Lösungsmittel, Molverhältnis **8b** : **7** = 3 : 1. Methode B: ohne Lösungsmittel, Molverhältnis **8b** : **7** \approx 100 : 1

$T(^{\circ}\text{C})$	Methode A		Methode B 9b (%) ^{a, b)}
	9b (%) ^{a)}	Cyclohexan (%)	
-65	35	30	
-25	45	32	54
0	48	28	64
20	62	24	59
25	53	26	49
45	49	29	30

^{a)} Fehlergrenzen $\pm 2\%$.

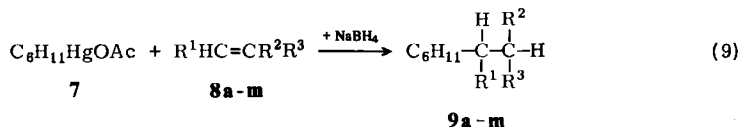
^{b)} Anteil an Cyclohexan $< 1\%$.

Bei Variation der Reaktionstemperatur von -65 über $+20$ bis $+45^{\circ}\text{C}$ änderte sich in Ethanol als Lösungsmittel die Ausbeute an **9b** von 35 über 60 bis 49%, der Cyclohexananteil blieb nahezu konstant. Arbeitete man im Olefin **8b** als Lösungsmittel (Methode B), so wurde das Ausbeutemaximum an **9b** mit 64% bei 0°C erreicht; Cyclohexan war unter diesen Bedingungen nicht nachweisbar.

B. Variation der Olefine

Um den Einfluß der Olefine auf die Ausbeute an 1:1-Addukten zu untersuchen, wurden die 13 Olefine **8a** – **m** bei 20°C mit Cyclohexylquecksilberacetat (**7**) in Gegenwart von NaBH_4 umgesetzt.

Die Daten in Tab. 3 zeigen, daß die Ausbeuten an **9** entscheidend von der Konstitution der Olefine **8** abhängen. Nur wenn die Olefine elektronenziehende Gruppen tragen, werden die 1:1-Addukte als Hauptprodukte gebildet. Dabei können als Olefinsubstituenten neben Nitril-, Ester-, Keton- und Aldehydgruppen auch Chlor- und Phenylreste eingesetzt werden. Der radikalische Angriff erfolgte jeweils an den endständigen CH₂-Gruppen, wie die ¹H-NMR-Spektren der Produkte zeigten. Waren die endständigen C-Atome der Olefine durch Alkyl- oder Estergruppen substituiert (**8i–k**), dann wurde eine Ausbeuteverringerung beobachtet, die jedoch durch Arbeiten im Olefin (Methode C) zum Teil wettgemacht werden konnte (s. Tab. 3).



Tab. 3. Umsetzung von Cyclohexylquecksilberacetat (**7**) mit äquimolaren Mengen an NaBH₄ in Gegenwart der Olefine **8a–m** bei 20°C. Methode A: Ethanol als Lösungsmittel für **7** und NaBH₄; Methode B: Olefin als Lösungsmittel für **7**, NaBH₄ gelöst in Ethanol; Methode C: Olefin als Lösungsmittel für **7**, NaBH₄ gelöst in Wasser

	R ¹	R ²	R ³	Ausb. an 9 (%) ^{a)}		
				Methode A	Methode B	Methode C
8, 9a	H	H	CN	61	58	31
b	H	H	CO ₂ CH ₃	62	59	
c	H	H	COCH ₃	28		70
d	H	H	CHO	27		
e	H	H	C ₆ H ₅	45		
f	H	CH ₃	CN	50	39	
g	H	CH ₃	CO ₂ CH ₃	84	51	31
h	H	Cl	Cl	27		
i	CH ₃	H	CN	<2	36	53
j	CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	3	9	24
k	CO ₂ CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	34		
l	H	H	C ₆ H ₁₃	<2		2
m	H	H	OC ₂ H ₅	<2		

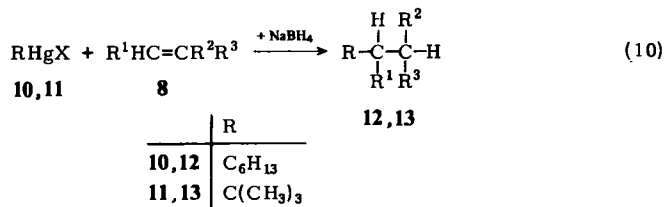
^{a)} Fehlergrenze ±2%.

C. Variation der Alkyl-Radikale

Der Struktureinfluß der Radikale auf die Ausbeuten der 1:1-Addukte wurde anhand je eines prim., sek. und tert. Radikals untersucht. Hierfür wurden die entsprechenden Organoquecksilbersalze mit äquimolaren Mengen NaBH₄ in Gegenwart von je 5 unterschiedlichen Olefinen umgesetzt (Tab. 4).

Die Ausbeuten der 1:1-Addukte **9**, **12** und **13**, die durch Primärangriff an endständige CH₂-Gruppen der elektronenarmen Olefine **8** gebildet wurden, zeigten sich nur wenig davon abhängig, ob ein prim., sek. oder tert. Radikal eingesetzt wurde. Mit dem in

β -Stellung methylierten Olefin **8j** verringerten sich dagegen die Adduktausbeuten mit steigender Raumerfüllung der Radikale von 49% (Hexyl-Radikal) über 24% (Cyclohexyl-Radikal) auf <1% (*tert*-Butyl-Radikal).



Tab. 4. Umsetzung der Organoquecksilbersalze **10**, **7** und **11** mit äquimolaren Mengen NaBH₄ in Gegenwart der-Olefine **8** bei 20°C

Olefin	12 (%) ^{b)} (R = n-C ₆ H ₁₃)	Ausbeuten ^{a)} 9 (%) ^{c)} (R = c-C ₆ H ₁₁)	13 (%) ^{d)} (R = C(CH ₃) ₃)
8b	64	62	83
c	51	70	69
e	20	45	15
g	31	84	83
j	49	24	<1 ^{e)}

^{a)} Fehlergrenze $\pm 2\%$.

^{b)} Methode C der Tab. 3.

^{c)} S. Tab. 3.

^{d)} *tert*-Butylquecksilberchlorid in Methanol, NaBH₄ in Ethanol.

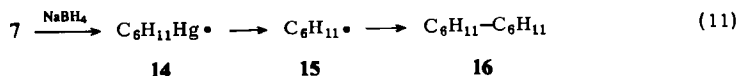
^{e)} Auch im Olefin als Lösungsmittel konnte die Bildung von **13j** nicht nachgewiesen werden.

D. Nebenprodukte

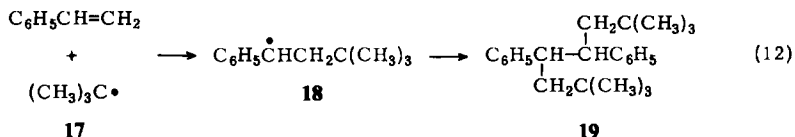
Bei der Umsetzung der Alkylquecksilbersalze RHgX mit NaBH₄ und den Olefinen **8b–k** in verdünnter Lösung entstanden als unerwünschte Nebenprodukte die Kohlenwasserstoffe RH (**6**) durch H-Einfang der primär erzeugten Radikale R[•]. Am Beispiel der Umsetzung von Cyclohexyl-Radikalen mit Acrylonitril konnte gezeigt werden, daß sich der Anteil des Kohlenwasserstoffs Cyclohexan weitgehend zurückdrängen ließ, wenn im Olefin als Lösungsmittel gearbeitet wurde (s. Tab. 2).

Polymerisationsprodukte traten nur bei sehr langsamer Zugabe von verdünnten NaBH₄-Lösungen zu den Alkylquecksilbersalz/Olefin-Gemischen auf. So ließ sich aus Styrol und Cyclohexylquecksilberacetat (**7**) polymeres Material mit einer mittleren Molekülmasse von 7000 isolieren.

Das Dimerisierungsprodukt **16** der aus **7** erhaltenen Cyclohexyl-Radikale (**15**) konnte gaschromatographisch identifiziert werden.



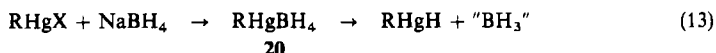
Auch ließen sich die Rekombinationsprodukte der Addukt-Radikale 1 nachweisen. So entstanden aus den Addukten 18 der *tert*-Butyl-Radikale (17) an Styrol die Dimeren 19 als Nebenprodukte. Weder mit Hexyl- noch mit Cyclohexyl-Radikalen konnten die entsprechenden Rekombinationsprodukte gaschromatographisch beobachtet werden.



E. Diskussion des Reaktionsmechanismus

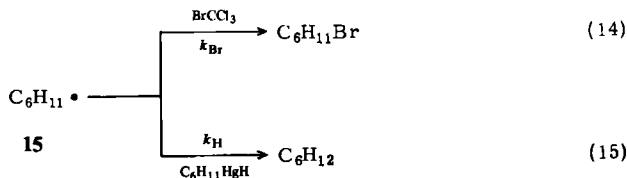
Entscheidende Bedeutung für die Bildung der 1:1-Addukte 3 kommt der H-Übertragung durch die Organoquecksilberhydride 4 auf die Addukt-Radikale 1 zu.

Möglicherweise werden die Organoquecksilberhydride 4 nicht direkt aus RHgX , sondern aus dem Borhydrid 20 gebildet¹⁵⁾.



Unwahrscheinlich ist es dagegen, daß analog der Enthalogenerung von Alkylhalogeniden¹⁶⁾ das BH_4^- -Anion die Funktion des H-Überträgers ausübt, weil bei der Umsetzung von Organoquecksilbersalzen mit NaBH_4 , LiAlH_4 und $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$ bzw. ihren Deuteriden der gleiche H/D-Isotopeneffekt von 1.8 beobachtet wurde¹⁷⁾. Dies spricht für das Auftreten eines gemeinsamen H-Donors (RHgH), auch wenn in Gegenwart unterschiedlicher Metallhydride gearbeitet wird.

Um die Aktivierungsenthalpie der H-Übertragung abzuschätzen, wurde die Umsetzung von Cyclohexylquecksilberacetat (7) mit NaBH_4 in Gegenwart von BrCCl_3 durchgeführt. Die Cyclohexyl-Radikale (15) bildeten in diesem Konkurrenzsystem Cyclohexylbromid und Cyclohexan.



Die genaue Bestimmung der Konkurrenzkonstanten $k_{\text{Br}}/k_{\text{H}}$ z. B. nach Gl. (16) war nicht möglich, weil die während des Experiments sich ändernde Konzentration des H-Überträgers RHgH nicht bestimmbar ist. Unter der Annahme, daß bei gleicher Arbeitsweise die Konzentrationsverhältnisse der Abfänger $\text{BrCCl}_3/\text{RHgH}$ in unterschiedlichen Experimenten von vergleichbarer Größe sind, können die Differenzen der Aktivierungsenthalpien zwischen der Br- und der H-Abstraktion nach Gl. (17) grob abgeschätzt werden. Diese Vereinfachung scheint gerechtfertigt zu sein, weil bei Variation des $\text{BrCCl}_3/\text{C}_6\text{H}_{11}\text{HgOAc}$ -Verhältnisses von 10:5 auf 10:1 das Ausbeuteverhältnis Cyclohexylbromid zu Cyclohexan um den Faktor 4.6 anstieg.

¹⁵⁾ S. F. Zhil'tsov, L. I. Kachaeva und G. G. Petukhov, J. Org. Chem. USSR 1971, 2028.

¹⁶⁾ J. T. Groves und K. W. Lea, J. Am. Chem. Soc. 96, 6527 (1974).

¹⁷⁾ R. P. Quirk und R. E. Lea, J. Am. Chem. Soc. 98, 5973 (1976).

$$1g \frac{k_{Br}}{k_H} = 1g \frac{[RBr][RHgH]}{[RH][BrCCl_3]} = \frac{\Delta I_H^\ddagger - \Delta I_{Br}^\ddagger}{2.303 \cdot R \cdot T} - \frac{\Delta S_H^\ddagger - \Delta S_{Br}^\ddagger}{2.303 \cdot R} \quad (16)$$

$$\left(1g \frac{[RBr]}{[RH]} \right)_{T_2} - \left(1g \frac{[RBr]}{[RH]} \right)_{T_1} \approx \frac{\Delta H_H^\ddagger - \Delta H_{Br}^\ddagger}{2.303 \cdot R (T_2 - T_1)} \quad (17)$$

Die Abb. zeigt, daß sich bei der Umsetzung von Cyclohexylquecksilberacetat (7) mit $NaBH_4$ in Gegenwart von $BrCCl_3$ zwischen -40 und $+25^\circ C$ eine Gerade ergibt, wenn $1g[C_6H_{11}Br]/[C_6H_{12}]$ gegen $1/T$ aufgetragen wird. Aus ihrer Steigung kann nach Gl. (17) abgeschätzt werden, daß der H-Einfang aus $RHgH$ mit etwa 2 kcal/mol niedrigeren Aktivierungsenthalpien erfolgt als die Br-Abstraktion aus $BrCCl_3$. Aus Reaktivitäts-¹⁸⁾ und Selektivitätsmessungen¹⁰⁾ wurde die Aktivierungsenthalpie der Br-Übertragung auf Cyclohexyl-Radikale zu 7 kcal/mol bestimmt, so daß der H-Einfang aus Organoquecksilberhydriden Aktivierungsenthalpien von etwa 5 kcal/mol erfordert. Daß die Größenordnung der Aktivierungsenthalpien durch diese Abschätzung annähernd richtig wiedergegeben wird, zeigt die nahezu temperaturunabhängige Ausbeute an Cyclohexan, wenn zwischen -60 und $+45^\circ C$ der H-Einfang der Cyclohexyl-Radikale mit dem Angriff auf Acrylsäure-methylester konkurriert (s. Tab. 2). Weil Alkyl-Radikale Aktivierungsenthalpien von etwa $3-4 \text{ kcal/mol}$ beim Angriff auf elektronenarme Olefine¹⁹⁾ überwinden müssen, besitzt deswegen auch die H-Abstraktion aus Organoquecksilberhydriden Aktivierungsenthalpien von ungefähr $3-4 \text{ kcal/mol}$. Mit $3-5 \text{ kcal/mol}$ sind Alkylquecksilberhydride somit ähnlich gute H-Überträger auf Alkyl-Radikale wie Mercaptane²⁰⁾.

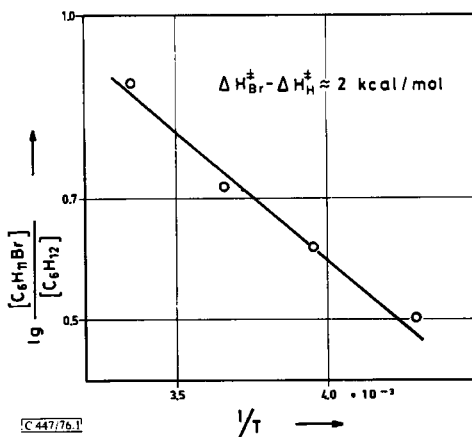


Abb.: Abschätzung der Unterschiede für die H-Übertragung im System $C_6H_{11}HgOAc/NaBH_4$ und der Br-Abstraktion aus $BrCCl_3$ durch Cyclohexyl-Radikale

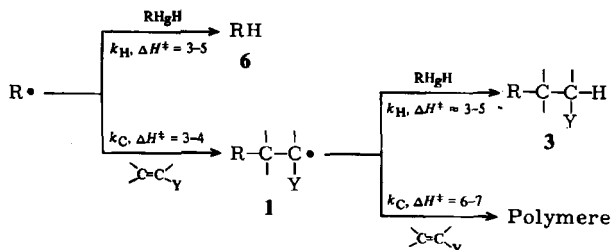
¹⁸⁾ J. Currie, H. Sidebottom und J. Tedder, *Int. J. Chem. Kinet.* **6**, 481 (1974).

¹⁹⁾ P. I. Abell in *Comprehensive Chemical Kinetics* (C. H. Bamford und C. F. H. Tipper), Bd. XVIII, S. 111, Elsevier Publishers, Amsterdam 1976.

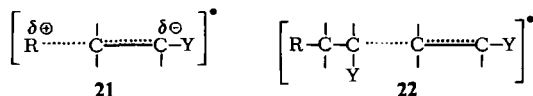
²⁰⁾ G. Greig und J. C. Thynne, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 379 (1966).

Die gewünschten 1:1-Addukte **3** können nur dann als Hauptprodukte entstehen, wenn die Bildung der Kohlenwasserstoffe RH und der Telomeren bzw. Polymeren untergeordnet ist. Hierfür muß in den Konkurrenzreaktionen zwischen H-Einfang aus den Alkylquecksilberhydriden und Angriff auf die Olefine das primär gebildete Radikal R' bevorzugt mit der C=C-Doppelbindung, dagegen das Addukt-Radikal **1** überwiegend mit dem H-Donor reagieren (s. Schema 2).

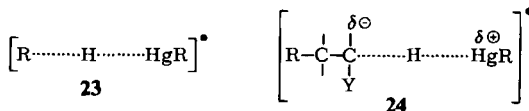
Schema 2. Konkurrenz zwischen H-Einfang und Olefin-Addition der Radikale R' und **1** (Aktivierungsenthalpien in kcal/mol)



Ein einheitlicher Reaktionsablauf zugunsten der 1:1-Addukte ist nur zu erwarten, wenn die Selektivitäten ($\lg k_H/k_C$) der Radikale R' und der Addukt-Radikale **1** sehr unterschiedlich sind. Die Alkyl-Radikale R' reagieren als Elektronendonator-Radikale²¹⁾ mit den elektronenarmen Doppelbindungen in **8a-k** an dem zum elektronenziehenden Substituenten β -ständigen C-Atom. Ihre Aktivierungsenthalpien betragen dabei nur 3–4 kcal/mol¹⁹⁾, weil der Übergangszustand **21** durch polare Effekte²²⁾ abgesenkt wird. Dagegen erfordert der Angriff der elektronenärmeren Addukt-Radikale **1** an die ebenfalls elektronenarmen Olefine **8a-k** Aktivierungsenthalpien von etwa 6–7 kcal/mol²³⁾. Der Übergangszustand **22** erfährt keine energetische Stabilisierung durch polare Effekte.



Genau entgegengesetzten Einfluß haben die polaren Effekte bei der H-Übertragung auf R' und **1**. Im Vergleich zum Übergangszustand **23** (H-Einfang von R') treten in **24** (H-Einfang von **1**) energiegünstige polare Effekte auf. Die mögliche Reaktivitätsminderung durch die stabilisierenden Substituenten Y in den Addukt-Radikalen **1** sollte deswegen durch Absenkung des Übergangszustands **24** kompensiert werden.



²¹⁾ B. Giese und J. Meister, *Angew. Chem.* **89**, 178 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 178 (1977).

²²⁾ G. A. Russel in *Free Radicals (J. K. Kochi)*, Bd. I, S. 275, John Wiley, New York 1973.

²³⁾ J. Ulbricht in *Polymer Handbook (J. Brandrup und E. H. Immergut)*, S. 57, Interscience Publishers, New York 1966.

Die H-Übertragung von Alkylquecksilberhydriden auf Alkyl-Radikale besitzt mit etwa 3–5 kcal/mol ähnlich hohe Aktivierungsenthalpien wie der Angriff von R' auf Olefine **8a–k** (3–4 kcal/mol). Arbeitet man in überschüssigem Olefin, dann kann der H-Einfang R' völlig unterdrückt werden (s. Tab. 2). Dagegen erfordert der Angriff der Addukt-Radikale **1** auf die elektronenarmen Olefine **8a–k** mit 6–7 kcal/mol²³⁾ Aktivierungsenthalpien, die um 1–4 kcal/mol höher liegen als der H-Einfang. Bei rascher Vereinigung der Reaktionspartner können deswegen mit den Olefinen **8a–k** die 1:1-Addukte als Hauptprodukte entstehen (s. Tab. 1, 3 und 4). Nur wenn durch sehr langsame NaBH₄-Zugabe die Konzentration an H-Donor in der Lösung sehr niedrig gehalten wird, tritt die Polymerisation in den Vordergrund. So gelang es, Styrol bei 20°C zu Polystyrol mit einer mittleren Molekülmasse von 7000 umzusetzen (s. Abschnitt D). Steigt die Aktivierungsenthalpie des radikalischen Angriffs auf die Olefine entweder durch Erhöhung der sterischen oder Verringerung der polaren Effekte, dann sinkt der Anteil an Additionsprodukten **3**. So konnte, wohl wegen der sterischen Abstoßung zwischen dem sperrigen *tert*-Butyl-Radikal und der β -Methyl-Gruppe des Olefins, mit Crotonester **8j** kein 1:1-Addukt gefaßt werden (s. Tab. 4). Eine ebenso drastische Ausbeuteverringerung wurde bei der Umsetzung des Cyclohexyl-Radikals mit elektronenreichen Olefinen beobachtet: Mit 1-Octen (**8l**) entstand das Produkt **9l** nur in 2proz. Ausbeute.

Aus **7** und dem Enolether **8m** konnte ein 1:1-Addukt gaschromatographisch nicht mehr nachgewiesen werden (s. Tab. 3). Dieses offensichtliche Versagen der Synthesemethode mit elektronenreichen Olefinen liegt darin begründet, daß beim Übergang von elektronenarmen Olefinen (**8a–k**) zu elektronenreichen Olefinen (**8l, m**) die Aktivierungsenthalpien für den Olefin-Angriff durch die Alkyl-Radikale von 3–4 auf 6–7 kcal/mol ansteigen¹⁹⁾. Damit geht die unterschiedliche Selektivität der aus den Alkylquecksilbersalzen entstehenden Radikale R' und den Addukt-Radikalen **1** verloren (s. Schema 2). Die unterschiedliche Selektivität von R' und **1** im Konkurrenzsystem zwischen dem Angriff am Wasserstoff-Atom des Hydrids bzw. am Kohlenstoff-Atom des Olefins ist somit die entscheidende Voraussetzung für eine hohe Ausbeute an 1:1-Addukten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

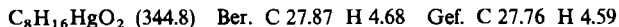
¹H-NMR-Spektren: CDCl₃-Lösung, Varian A-60, Tetramethylsilan als innerer Standard ($\delta_{\text{TMS}} = 0.00$ ppm). — IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektralphotometer 457. — Gaschromatographie: Perkin-Elmer Gaschromatograph F 20 mit den Säulen SE-30, 15% und Carbowax, 4%.

Ausgangssubstanzen: Cyclohexylquecksilberacetat¹⁴⁾ (**7**) und *tert*-Butylquecksilberchlorid²⁴⁾ (**11**, X = Cl) wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Als Olefine konnten die Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt werden; die zugesetzten Radikalinhibitoren brauchten nicht entfernt zu werden.

Hexylquecksilberacetat (**10**, X = OAc): Zu der aus 165 g (1.00 mol) Hexylbromid und 24.3 g (1.00 mol) Magnesium in 1.5 l Ether hergestellten und vom Niederschlag abfiltrierten Grignard-Lösung wurden portionsweise 313 g (1.20 mol) HgCl₂ gegeben. Nach Abklingen der exothermen

²⁴⁾ M. S. Kharash und S. Swartz, J. Org. Chem. 3, 405 (1938).

Reaktion wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt und sodann mit 2 N HCl schwach angesäuert. Nach Abnutschen, Waschen mit heißem Wasser und Trocknen erhielt man 307 g (94%) rohes Hexylquecksilberchlorid als farblose Kristalle. 106 g (330 mmol) dieses nicht weiter gereinigten Chlorids wurden mit 56.3 g (330 mmol) Silberacetat in 500 ml Methanol bei 20°C im Dunkeln 1 d gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Silberchlorids, Einengen der Mutterlauge und Umkristallisieren aus Methanol 76.6 g (68%), farblose Kristalle, Schmp. 49–50°C.



1. *Variation der Reaktionsbedingungen:* Zur Bestimmung der in Tab. 1 und 2 zusammengefaßten Ausbeuten an **9a** und **b** wurden jeweils 1.02 g (3.0 mmol) Cyclohexylquecksilberacetat (**7**) mit 20 ml Acrylonitril (**8a**) oder Acrylsäure-methylester (**8b**) bzw. 20 ml ethanolischer Lösung, die 3.0–30.0 mmol Acrylonitril oder Acrylsäure-methylester enthielten, unter Stickstoff versetzt. Nun wurden rasch 114 mg (3.0 mmol) NaBH_4 , gelöst in 5 ml Ethanol oder 5 ml Wasser, zugegeben oder langsam 114 mg (3.0 mmol) NaBH_4 in 50 ml Ethanol zugetropft. Nach Abfiltrieren des momentan ausfallenden Quecksilbers wurden die Ausbeuten der 1:1-Addukte **9a, b** entweder direkt oder nach Einengen, Lösen in Chloroform und Ausschütteln der Borsäure-derivate mit 2 N NaOH gaschromatographisch bestimmt.

2. *Variation der Olefine und Radikale:* Die Umsetzung der Alkylquecksilbersalze **7, 10** und **11** mit den Olefinen **8a–m** wurde nach den Methoden A, B und C durchgeführt.

Methode A: 3.0 mmol der Alkylquecksilbersalze und 9.0 mmol der Olefine wurden in 20 ml Ethanol gelöst (das schwerlösliche *tert*-Butylquecksilberchlorid konnte nur aufgeschlemmt werden; als Reaktionsmedium eignete sich hier Methanol) und mit 114 mg (3.0 mmol) NaBH_4 in 5 ml Ethanol rasch versetzt.

Methode B: 3.0 mmol der Alkylquecksilbersalze wurden mit 20 ml der Olefine versetzt und mit 114 mg (3.0 mmol) NaBH_4 in 5 ml Ethanol rasch versetzt.

Methode C: Analog Methode B, wobei das NaBH_4 in 5 ml Wasser gelöst war (heterogene Arbeitsweise).

Die Produktausbeuten der Tab. 3 und 4 wurden, wie unter 1. beschrieben, gaschromatographisch bestimmt. Zur Isolierung der 1:1-Addukte führte man die Umsetzungen in 10facher Menge unter Eiskühlung durch: Nach Beendigung der NaBH_4 -Zugabe wurde vom ausgefallenen Quecksilber abfiltriert, die Lösungen wurden eingeeengt und die Rückstände in Chloroform aufgenommen. Aus der mit 2 N NaOH und Wasser gewaschenen Chloroform-Phase konnten die 1:1-Addukte z. B. durch Destillation rein isoliert werden. Die präparativen Ausbeuten unterscheiden sich von den gaschromatographisch bestimmten nur unwesentlich. Die physikalischen Daten und Elementaranalysen der nicht literaturbekanntesten 1:1-Addukte sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu Dubletts aufgespaltenen CCH_3 -Signale der 1:1-Addukte an 2-Methylacrylonitril bzw. 2-Methylacrylsäure-methylester ($d\delta = 1.20\text{--}1.29$ ppm, $J_{\text{H,CH}_3} = 6.5\text{--}6.9$ Hz) und Crotononitril bzw. Crotonsäure-methylester ($d\delta = 0.92\text{--}1.01$ ppm, $J_{\text{H,CH}_3} = 5.9\text{--}6.3$ Hz) zeigen, daß in den isolierten Produkten mit einer Nachweisgrenze von 2% das angegriffene Alkyl-Radikal in β -Stellung zum elektronenziehenden Substituenten sitzt.

3. Nebenprodukte

Polystyrol: 10.3 g (30 mmol) Cyclohexylquecksilberacetat (**7**) wurden in 250 ml unter N_2 i. Vak. frisch destilliertem, polymerenfreiem Styrol gelöst und mit 1.14 g (30 mmol) NaBH_4 in 30 ml Wasser innerhalb 1 h versetzt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Quecksilbers und weitgehendem Abdestillieren überschüssigen Styrols i. Vak. bei 20°C wurde das zurückbleibende Öl in 1.0 Liter Methanol gegeben, der Niederschlag in Benzol gelöst und nochmals aus 1.0 Liter Methanol

Tab. 5. Physikalische Daten und analytische Werte der 1:1-Addukte

	Verbindung	Sdp./Torr (°C)	$\nu_{C=O}$, $\nu_{C=N}$ NaCl (cm ⁻¹)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	X
9c	4-Cyclohexyl-2-butanon	89 – 90/15	1720	C ₁₀ H ₁₈ O (154,2)	Ber. 77,87 Gef. 77,65	11,76 11,46	
f	3-Cyclohexyl-2-methyl- propionitril	64 – 65/0,4	2240	C ₁₀ H ₁₇ N (151,2)	Ber. 79,41 Gef. 79,47	11,33 11,21	9,26 9,01
g	3-Cyclohexyl-2-methyl- propionsäure-methylester	79 – 80/0,4	1735	C ₁₁ H ₂₀ O ₂ (184,3)	Ber. 71,69 Gef. 71,60	10,94 11,03	
h	2-Cyclohexyl-1,1-dichlor- ethan	65 – 66/0,2		C ₈ H ₁₄ Cl ₂ (181,1)	Ber. 53,05 Gef. 52,96	7,78 7,77	39,16 39,05
i	3-Cyclohexylbutyro- nitril	93 – 94/2,5	2240	C ₁₀ H ₁₇ N (151,2)	Ber. 79,41 Gef. 79,45	11,33 11,55	9,26 9,17
j	3-Cyclohexylbuttersäure- methylester	98 – 99/5	1730	C ₁₁ H ₂₀ O ₂ (184,3)	Ber. 71,69 Gef. 71,79	10,94 10,73	
k	2-Cyclohexylbernstein- säure-dimethylester	103/0,2	1727, 1735	C ₁₂ H ₂₀ O ₄ (228,3)	Ber. 63,13 Gef. 63,12	8,83 8,53	
13c	5,5-Dimethyl-2-hexanon	49/30	1710	C ₈ H ₁₆ O (128,2)	Ber. 74,94 Gef. 74,93	12,57 12,25	
g	2,4,4-Trimethylvalerian- säure-methylester	41 – 42/15	1735	C ₉ H ₁₈ O ₂ (158,2)	Ber. 68,27 Gef. 68,25	11,38 11,40	

umgefällt. Es ließen sich 1.4 g Polystyrol isolieren, dessen mittlere Molekülmasse durch Viskosimetrie²⁵⁾ zu 7000 bestimmt wurde. Dies entspricht einem Polymerisationsgrad von 70–80.

Bicyclohexyl (16): 1.03 g (3.0 mmol) Cyclohexylquecksilberacetat in 20 ml Ethanol wurden bei -40°C mit 114 mg (3.0 mmol) NaBH_4 in 5 ml Ethanol rasch vereinigt. Die gaschromatographische Analyse zeigte das Auftreten von etwa 2–3% 16.

2,2,7,7-Tetramethyl-4,5-diphenyloctan (19): 11.7 g (40 mmol) *tert*-Butylquecksilberchlorid (11, X = Cl) und 12.5 g (120 mmol) Styrol in 100 ml Methanol wurden mit 1.52 g (40 mmol) NaBH_4 in 50 ml Ethanol rasch vereinigt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Quecksilbers und Einengen der Lösung nahm man das zurückbleibende Öl in Chloroform auf. Zweimaliges Ausschütteln mit 2 N NaOH, Waschen mit Wasser und Destillieren lieferte 610 mg (11.5%) des literaturbekannten²⁶⁾ 1:1-Addukts 13e, das bei 135°C Badtemp./15 Torr siedete.

Aus der zwischen 160 und 190°C Badtemp./15 Torr siedenden Fraktion kristallisierten beim Stehenlassen 95 mg (1.5%) farblose Kristalle, die die gleiche Retentionszeit im Gaschromatogramm wie eine authent. Probe von 19 besaßen²⁷⁾. – MS (70 eV): $M^+ m/e = 322$, $-C_5H_{11}$ 251; $M^+ / 2$ 161, $-C_4H_9$ 105.

4. *Aktivierungsenthalpie der H-Übertragung*: Zur Abschätzung der Aktivierungsenthalpie der H-Übertragung ließ man Cyclohexylquecksilberacetat (7) mit NaBH_4 in Gegenwart von BrCCl_3 reagieren. Vorversuche zeigten, daß bei der Umsetzung von 10 mmol BrCCl_3 mit 5.0 mmol bzw. 1.0 mmol 7, gelöst in 100 ml Methanol, unter Zusatz von 5.0 bzw. 1.0 mmol NaBH_4 in 10 ml Ethanol das Verhältnis Cyclohexylbromid/Cyclohexan um den Faktor 4.6 stieg. Zur Ermittlung der in der Abb. eingetragenen Daten wurden 990 mg (5.0 mmol) BrCCl_3 und 1.70 g (5.0 mmol) 7 in 100 ml Methanol mit 190 mg (5.0 mmol) NaBH_4 in 20 ml Ethanol bei -40 , -20 , 0 und 25°C (Temperaturkonstanz $\pm 1^{\circ}\text{C}$) rasch vereinigt. Nach Abfiltrieren des Quecksilbers wurden Cyclohexylbromid und Cyclohexan auf einer Carbowax-Säule, 4%, 2 m, bei 50°C quantitativ bestimmt.

²⁵⁾ Herrn Dr. M. Hallensleben danken wir für die Durchführung der Molekülmassebestimmung.

²⁶⁾ E. Berliner und F. Berliner, J. Am. Chem. Soc. **72**, 222 (1950).

²⁷⁾ Herrn Prof. Ch. Rüchardt danken wir für die Überlassung einer Probe des Kohlenwasserstoffes 19.