

## Zur Selektivität prim., sek. und tert. Alkyl-Radikale in Additionsreaktionen

Bernd Giese\*, Gerhard Kretzschmar und Jürgen Meixner

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

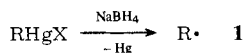
Eingegangen am 12. Dezember 1979

Bei der Reduktion von Alkylquecksilbersalzen **4** und **5** mit  $\text{NaBH}_4$  werden Alkyl-Radikale **1** als Zwischenstufen gebildet. Diese „Quecksilbermethode“ ermöglicht die Messung der Selektivität prim., sek. und tert. Radikale in Additionsreaktionen mit Alkenen **6**–**12**, weil die Addukt-Radikale **13**–**19** quantitativ zu den Produkten **20**–**26** abreagieren. Dimerisierung, Disproportionierung, Polymerisation, Sauerstoffefang und  $\beta$ -Bindungsbruch konkurrieren nicht merklich mit der Wasserstoffübertragung auf **13**–**19**. Die Messungen zeigen, daß die Alkyl-Radikale **1** nucleophile Eigenschaften besitzen und ihre Selektivität in der Reihe prim. < sek. < tert. Radikal zunimmt (Tab. 1). Wenn sterische Effekte keine wesentliche Rolle spielen, kann die Reaktivitäts- und Selektivitätsabstufung mittels der Theorie der Grenzoritalwechselwirkung beschrieben werden. Als Konsequenz dieser Theorie nimmt die Selektivität mit steigender Reaktivität zu.

### Selectivity of prim., sec. and tert. Alkyl Radicals in Addition Reactions

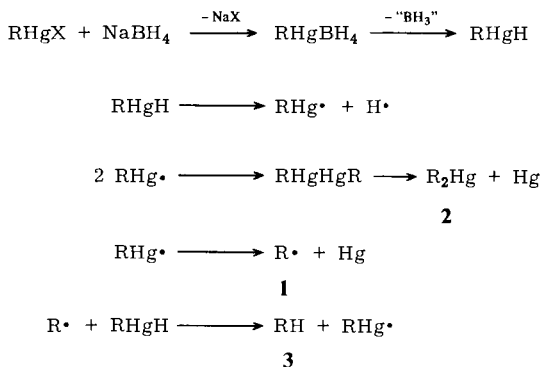
In reductions of alkylmercuric salts **4** and **5** with  $\text{NaBH}_4$  alkyl radicals **1** are formed as intermediates. The selectivity of prim., sec. and tert. radicals in addition reactions with alkenes **6**–**12** can be measured by this “mercury-method”, because adduct radicals **13**–**19** form products **20**–**26** quantitatively. Dimerization, disproportionation, polymerization, trapping of oxygen and  $\beta$ -bond cleavage don't compete with the hydrogen transfer to **13**–**19**. The measurements show, that alkyl radicals **1** are nucleophiles and that their selectivity increases in going from prim. to sec. and tert. radicals (Table 1). As long as steric effects are not important, reactivities and selectivities can be described by frontier molecular orbital theory. As a consequence of this theory selectivity increases with increasing reactivity.

Die Reduktion von Alkylquecksilbersalzen mit  $\text{NaBH}_4$  ist eine schonende Methode, um Alkyl-Radikale **1** zu generieren<sup>1)</sup>.



Die Radikalbildung läuft vermutlich über Alkylquecksilberhydride  $\text{RHgH}$  und Alkylquecksilber-Radikale  $\text{RHg} \cdot$  ab<sup>1,2)</sup>. Während die Hydride bislang noch nicht nachgewiesen werden konnten<sup>3)</sup>, treten die Metallorganyle  $\text{RHg} \cdot$  auch bei Umsetzung von Organoquecksilbersalzen mit anderen Reduktionsmitteln<sup>4)</sup> auf.

Die Radikale  $\text{RHg} \cdot$  reagieren entweder unter Dimerisierung und nachfolgender Disproportionierung zu den Dialkylquecksilberverbindungen **2** oder sie liefern die Alkyl-Radikale **1**. Die Konkurrenz zwischen Rekombination und homolytischem Kohlenstoff-Quecksilber-Bindungsbruch hängt dabei stark von den Reaktionsbedingungen ab<sup>5)</sup>. Ohne zugesetzte Radikalfänger reagieren die Alkyl-Radikale **1** in einer synthetisch wichtigen Reaktion<sup>6)</sup> zu den Kohlenwasserstoffen **3** ab, wobei die kettentragenden Radikale  $\text{RHg} \cdot$  zurückgebildet werden.

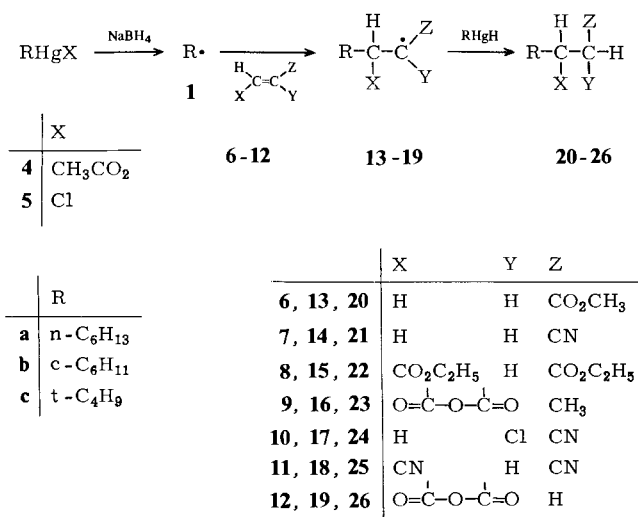


Führt man die Reduktion der Alkylquecksilbersalze mit  $\text{NaBH}_4$  in Gegenwart von z. B. Sauerstoff<sup>7)</sup>, Halogendonoren<sup>8)</sup> oder elektronenarmen Alkenen<sup>9)</sup> durch, dann gehen die Alkyl-Radikale **1** Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Halogen- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungsreaktionen ein. Kürzlich haben wir diese Quecksilbermethode benutzt, um die Selektivität von Alkyl-Radikalen im  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -Konkurrenzsystem zu bestimmen<sup>8)</sup>.

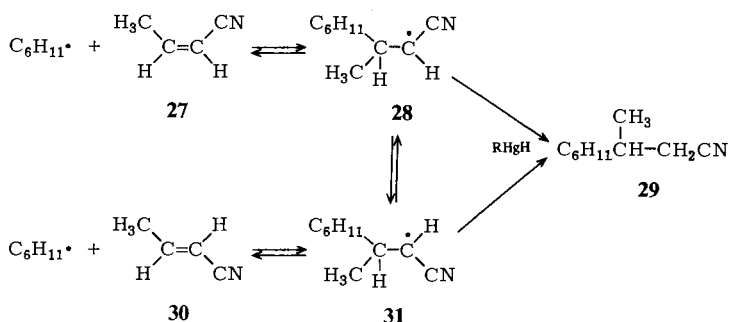
In der vorliegenden Arbeit soll nun gezeigt werden, daß auch die rel. Reaktivitäten von prim.-, sek.- und tert.-Radikalen in Additionen an Alkene mit der Quecksilbermethode gemessen werden können.

### Konkurrenzkinetische Methode

Die Alkyl-Radikale **1a–c** wurden aus den Alkylquecksilberacetaten **4a,b** bzw. Alkylquecksilberchloriden **5a–c** mit  $\text{NaBH}_4$  in Methylenechlorid erzeugt und von konkurrierenden Paaren der Alkene **6–12** zu den Addukt-Radikalen **13–19** abgefangen. Nachfolgende, quantitative Wasserstoff-Übertragung liefert aus den Addukt-Radikalen die Alkane **20–26**.



Durch Dimerisierung, Disproportionierung und Sauerstoff-Einfang von **13** – **19** entstandene Nebenprodukte waren gaschromatographisch nicht nachweisbar (Nachweisgrenze 2%). Auch konnte Polymerisation ausgeschlossen werden, weil die Menge an Wasserstoffeinfangsprodukt genau der Abnahme an Ausgangsalken entsprach. Die Umkehrung des radikalischen Additionsschrittes, d. h.  $\beta$ -Bindungsbruch der Addukt-Radikale trat als konkurrierende Reaktion zum Wasserstoffeinfang ebenfalls nicht ein. So lieferten *cis*-Crotononitril (**27**) und *trans*-Crotononitril (**30**) ohne Isomerisierung der Ausgangsalkene das Produkt **29**. Eine reversible Addition<sup>10)</sup> der Alkyl-Radikale sollte zur Äquilibrierung der unumgesetzten Crotononitrile<sup>11)</sup> führen. Aus dem Reaktionsumsatz und der Nachweisgrenze konnte geschlossen werden, daß die Wasserstoffabstraktion **28**  $\rightarrow$  **29** bzw. **31**  $\rightarrow$  **29** mindestens 100mal schneller als der  $\beta$ -Bindungsbruch **28**  $\rightarrow$  **27** bzw. **31**  $\rightarrow$  **30** abläuft. Bei der Umsetzung von Cyclohexyl-Radikalen mit Fumarester **8** wurde kein Cyclohexylacrylester gebildet. Demnach kann auch die Abspaltung einer  $\beta$ -ständigen Estergruppe in dieser Reaktion mit dem H-Einfang nicht konkurrieren.



Bei Additionen an Styrole traten in geringem Maße Dimerisations-, Disproportionierungs-, Sauerstoffeinfangs- und Polymerisationsprodukte auf<sup>9,12)</sup>. Diese Konkurrenzprodukte überwiegen mit Alkenen, die keine radikalstabilisierenden oder elektronenziehenden Substituenten tragen, so daß hier der Einsatz dieser Quecksilbermethode nicht mehr möglich ist.

Während die Addukt-Radikale **13** – **19** ausschließlich in die Produkte **20** – **26** übergeführt werden, erfolgt ihre Bildung nicht quantitativ. Dies hat mehrere Gründe:

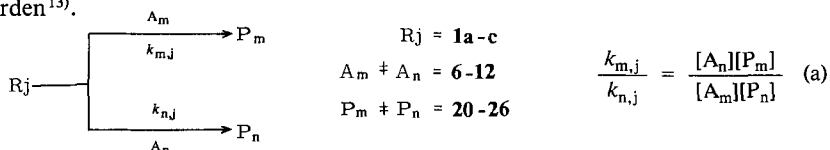
a) Die Umsetzung der Organoquecksilbersalze **4** bzw. **5** mit  $NaBH_4$  läuft vermutlich nicht ausschließlich über den Wasserstoffdonor  $RHgH$  bzw. das kettentragende Radikal  $RHg\cdot$  ab.

b) Konkurrierend zur Bildung des Alkyl-Radikals **1** setzt sich  $RHg\cdot$  unter Dimerisierung und nachfolgender Disproportionierung zum Dialkylquecksilber **2** um.

c) Die Alkyl-Radikale **1** gehen neben Additions- auch Wasserstoffeinfangsreaktionen sowie im geringen Umfang Dimerisierung und Disproportionierung ein<sup>9)</sup>.

So entstanden bei der Umsetzung von Cyclohexylquecksilberacetat (**4b**) mit Fumarester **8** und  $NaBH_4$  75% an Addukt **22**, 5.8% an Cyclohexan, 2.5% Dicyclohexylquecksilber und zu 90% metallisches Quecksilber. Die Abnahme des Fumaresters **8** entsprach genau der gebildeten Menge an Produkt **22**, so daß Polymerisation ausgeschlossen werden konnte. Der Anteil an Dimerisations-, Disproportionierungs- und Sauerstoffeinfangsprodukten lag unter 2%.

Die quantitative Umsetzung der Addukt-Radikale **13**–**19** in die Produkte **20**–**26** ermöglicht die Messung der Additionsgeschwindigkeiten. Arbeitet man mit einem so großen Überschuß von Alkenpaaren  $A_m/A_n$ , daß sich ihr Konzentrationsverhältnis während der Reaktion nur unwesentlich ändert, dann können die Konkurrenzkonstanten  $k_{m,j}/k_{n,j}$  der Radikale  $R_j$  gemäß Gl. (a) nach pseudoerster Ordnung bestimmt werden<sup>13)</sup>.



Wie in Abb. 1 für die Addition von Hexyl-Radikalen (**1a**) an Acrylonitril/Acrylsäure-methylester und Methylenmaleinsäureanhydrid/Acrylsäure-methylester gezeigt, wurde zur Bestimmung der Konkurrenzkonstanten das Konzentrationsverhältnis der Alkene variiert und gegen die gaschromatographisch ermittelten Produktverhältnisse aufgetragen. Aus den Steigungen der Geraden ergaben sich gemäß Gl. (a) die relativen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{rel}$  (Tab. 1).

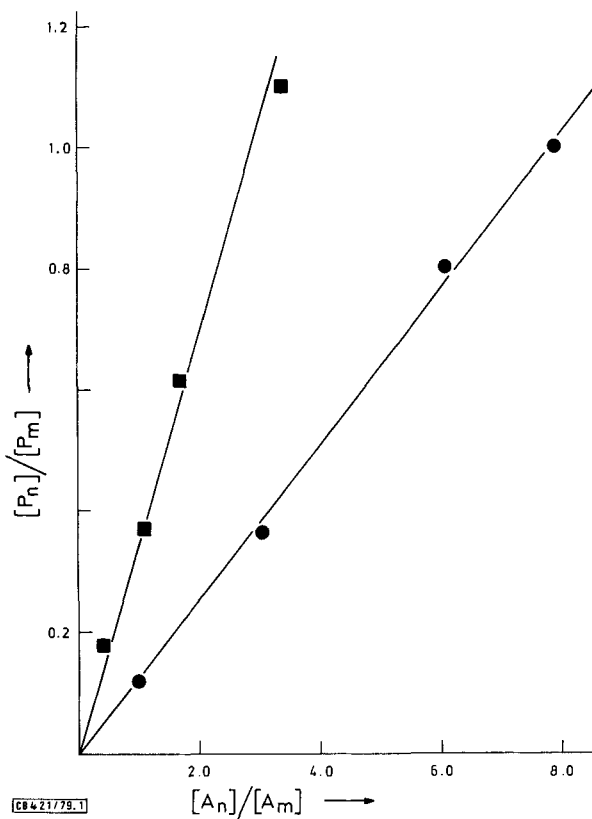


Abb. 1. Korrelation zwischen Alkenverhältnissen  $[A_n]/[A_m]$  und Produktverhältnissen  $[P_n]/[P_m]$  bei der Addition von Hexyl-Radikalen (**1a**) an Alkenpaare bei 295 K (■ = **6/7**, **20a/21a**; ● = **6/9**, **20a/23a**)

Tab. 1. Rel. Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{rel}$ ) für die Addition der Alkyl-Radikale **1a** – **c** an die Alkene **6** – **12** bei 295 K in Methylenchlorid (mittlerer Fehler  $\pm 10\%$ )

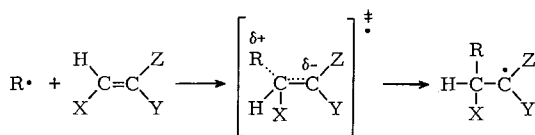
Alken	$n\text{-C}_6\text{H}_{13} \cdot$	$k_{rel}^{a)}$ $c\text{-C}_6\text{H}_{11} \cdot$	$t\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot$
<b>6</b>	$\equiv 1$	$\equiv 1$	$\equiv 1$
<b>7</b>	2.9	3.6	5.2
<b>8</b>	5.0	4.5	3.0
<b>9</b>	7.6	21	33
<b>10</b>	19	30	45
<b>11</b>	20	47	90
<b>12</b>	30	110	234

a) Die Meßwerte geben die rel. Geschwindigkeitskonstanten pro angegriffenes vinyliches Kohlenstoffatom an. Bei den Alkenen **6**, **7**, **9** und **10** wird das niedriger substituierte Kohlenstoffatom weit bevorzugt angegriffen<sup>9,14</sup>.

### Diskussion der Additions-geschwindigkeiten

Mit Ausnahme von Fumarester **8** zeigen die Daten der Tab. 1, daß eine Substituentenvariation an den Alkenen **6** – **12** einen um so größeren Effekt auf die rel. Additions-geschwindigkeit ausübt, je höher der Alkylierungsgrad der Radikale **1** ist. So steigt die Geschwindigkeit beim Übergang von Acrylsäure-methylester (**6**) zum Maleinsäureanhydrid (**12**) für das prim. Hexyl-Radikal (**1a**) um den Faktor 30, für das sek. Cyclohexyl-Radikal (**1b**) um 110 und für das tert. Butyl-Radikal (**1c**) um 234 an. Eine analoge Selektivitätszunahme in der Reihe prim. < sek. < tert. Radikal wurde ebenfalls bei Additionen an Styrole<sup>12</sup>) und protonierte Heteroaromaten beobachtet<sup>15</sup>).

Außerdem belegen die Meßwerte der Tab. 1 einmal mehr die nucleophilen Eigenschaften<sup>12</sup>) von Alkyl-Radikalen in Additionsreaktionen an Alkene, weil sich mit zunehmender Zahl und steigendem Elektronenzug der Akzeptorsubstituenten in **6** – **12** die Additions-geschwindigkeit erhöht. Gedeutet werden diese polaren Effekte durch das Auftreten von Partialladungen im Übergangszustand **32**.

**32**

Substituenten, die die Ladungen stabilisieren, erniedrigen den Übergangszustand **32**. Deswegen sollten elektronenziehende Substituenten am Alken und elektronenspendende Alkylsubstituenten am Radikal die Additions-geschwindigkeit erhöhen, solange sterische Effekte nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Die polaren Effekte der radikalischen Additionen können auch durch die Theorie der Grenzorbitalwechselwirkung<sup>16</sup>) beschrieben werden: Nach ihr läßt sich die Reaktivitätsabstufung aus der Wechselwirkung zwischen dem einfach besetzten SOMO des Radikals und dem unbesetzten LUMO sowie dem doppelt besetzten HOMO des Alkens abschätzen<sup>17</sup>). Weil beim Übergang vom Methyl-Radikal zu alkylierten Radikalen die SOMO-Energie ansteigt und beim Übergang von Ethen zu akzeptorsubstituierten Alke-

nen die LUMO- und HOMO-Energien absinken<sup>16)</sup>, dominiert in Additionen von Alkyl-Radikalen **1a** – **c** an Alkene **6** – **12** die SOMO/LUMO-Wechselwirkung (Abb. 2).

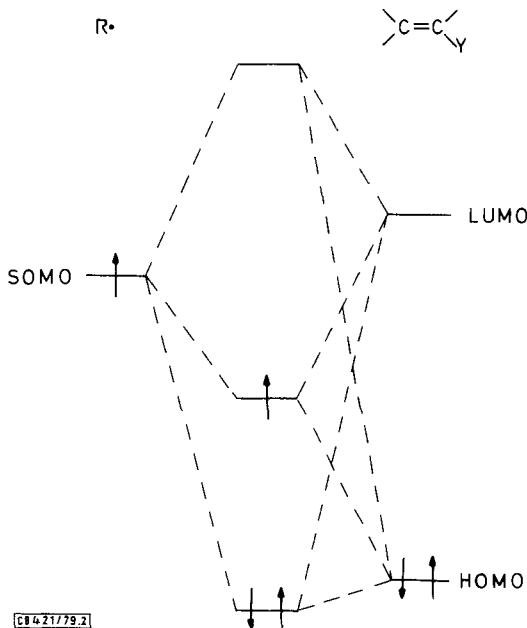


Abb. 2. Wechselwirkung zwischen dem SOMO eines nucleophilen Radikals mit dem LUMO sowie HOMO eines elektronenarmen Alkens

Je größer die Akzeptorwirkung des Alken- und die Donorwirkung des Radikalsubstituenten ist, desto kleiner wird der SOMO/LUMO-Energieunterschied. Damit vergrößert sich die Wechselwirkung zwischen den Grenzorbitalen und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Dies erklärt den Anstieg der Alkenreaktivitäten mit zunehmender Anzahl und Akzeptorwirkung der elektronenziehenden Substituenten am Alken (Tab. 1). Daß mit steigender Zahl von elektronenspendenden Alkylsubstituenten am Radikal die Additions geschwindigkeit ebenfalls wächst, haben kürzlich *Minisci*<sup>18)</sup> und *Roberts*<sup>19)</sup> gezeigt.

Mit abnehmendem Energieunterschied zwischen den Grenzorbitalen sollten nicht nur die Reaktivitäten sondern auch die Selektivitäten größer werden<sup>20)</sup>, weil die durch Substituentenvariation hervorgerufene Energieänderung der Grenzorbitale um so stärkeren Einfluß auf die Wechselwirkung ausübt, je größer die Orbitalwechselwirkung selbst ist<sup>16,20,21)</sup>. Dies erklärt die Selektivitätszunahme beim Übergang von prim. zu sek. und tert. Radikalen in Tab. 1. Die Konkurrenzkonstanten sind bei 295 K gemessen worden und liegen somit unterhalb der isoselektiven Temperatur radikalischer Additionen an Alkene<sup>12,20,22)</sup>.

Abweichungen müssen erwartet werden, wenn sterische Effekte eine größere Rolle spielen. Möglicherweise erklären sterische Effekte die Abnahme der Radikalselektivitäten **1a** > **1b** > **1c** im Fumarester/Acrylester-Konkurrenzs system. Die Reaktionsgeschwindigkeit tert. Radikale könnte beim Übergang vom Acrylester zum Fumarester

weniger als erwartet zunehmen, weil die zusätzliche Estergruppe den Angriff des tert. Radikals stärker behindert als den eines sek. oder prim. Radikals<sup>23)</sup>.

Spielen sterische Wechselwirkungen oder auch Stabilisierungen durch mesomere Effekte eine geringere Rolle als die durch Grenzorbitalwechselwirkung beschreibbaren polaren Effekte, dann nehmen bei radikalischen Additionen an Alkene die Selektivitäten mit steigenden Reaktivitäten zu, das Reaktivitäts-Selektivitätsprinzip<sup>20)</sup> kehrt sich völlig um.

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

## Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 527; <sup>1</sup>H-NMR: Varian A 60, Varian XL 100 (CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel und TMS als innerer Standard); GC: Perkin-Elmer Sigma 3.

*Synthese der Additionsprodukte 20–26:* Etwa 3 g der nach Literaturvorschrift<sup>9,24)</sup> hergestellten Organoquecksilbersalze **4a,b** bzw. **5a–c** und 1–5 Äquivalente der Alkene **6–12** wurden in 50–200 ml Methylenchlorid gelöst und rasch mit der 2–3 molaren Menge in 2 ml Wasser gelöstem NaBH<sub>4</sub> versetzt. Bei größeren Ansätzen empfiehlt sich Eiskühlung, weil die Reaktionen stark exotherm sind. Arbeiten unter Stickstoff brachte keine Ausbeutverbesserung. Nach 15 min wurde vom ausgefallenen Quecksilber abfiltriert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Einengen und Vakuumdestillation lieferte die analysenreinen Produkte **20–26**. Ausbeuten, physikalische Daten und Analysenwerte der neuen Substanzen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

*Quantitative Produktanalyse:* 100 mg (0.29 mmol) Cyclohexylquecksilberacetat (**4b**) und 110 mg (0.64 mmol) Fumarsäure-diethylester (**8**) wurden in 5 ml Methylenchlorid gelöst und mit 9.7 mg (0.097 mmol) n-Heptan sowie 50.7 mg (0.25 mmol) Adipinsäure-diethylester als Standards versetzt. Diese Lösung ließ man mit 30 mg (0.79 mmol) NaBH<sub>4</sub>, aufgenommen in 0.5 ml Wasser, 5 min bei Raumtemp. reagieren und filtrierte den Niederschlag über MgSO<sub>4</sub> ab. Die gaschromatographische Analyse zeigte, daß 0.22 mmol (75%) 2-Cyclohexylbutandisäure-diethylester (**22b**), 0.017 mmol (5.8%) Cyclohexan und 0.0073 mmol (2.5%) Dicyclohexylquecksilber gebildet wurden. Von dem eingesetzten Fumarester blieben 0.42 mmol unumgesetzt zurück. In einem fünffachen Ansatz wurden 264 mg (90%) an metallischem Quecksilber abfiltriert. Die Bildung von β-Cyclohexylacrylsäure-methylester konnte mit einer Nachweisgrenze von 0.5% ausgeschlossen werden.

*β-Bindungsbruch:* a) 200 mg (0.63 mmol) Cyclohexylquecksilberchlorid (**5b**), 2.00 g (29.8 mmol) *cis*-Crotononitril (**27**), das 0.018 mmol *trans*-Crotononitril (**30**) enthielt, und 13.0 mg (0.0765 mmol) 3-Cyclohexylpropansäure-methylester (Standard) wurden in 2 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Zugabe von 30 mg (0.79 mmol) NaBH<sub>4</sub>, aufgenommen in 0.5 ml Wasser, und 5 min Reaktion bei Raumtemp. filtrierte man den Niederschlag über MgSO<sub>4</sub> ab. Gaschromatographische Analyse der organischen Phase zeigte die Bildung von 0.21 mmol (33%) 3-Cyclohexylbutannitril (**29**). Die Menge an *trans*-Crotononitril (**30**) blieb mit 0.018 mmol konstant (Fehlergrenze ± 5%).

b) 200 mg (0.63 mmol) Cyclohexylquecksilberchlorid (**5b**), 2.00 g einer Mischung aus 29.4 mmol *trans*-Crotononitril (**30**) und 0.39 mmol *cis*-Crotononitril (**27**) wurden mit 12.0 mg (0.0706 mmol) 3-Cyclohexylpropansäure-methylester (Standard) in 2 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Zugabe von 30 mg (0.79 mmol) NaBH<sub>4</sub>, aufgenommen in 0.5 ml Wasser, und 5 min Reaktion bei Raumtemp. filtrierte man den Niederschlag über MgSO<sub>4</sub> ab. Gaschromatographische Analyse zeigte die Bildung von 0.23 mmol (37%) 3-Cyclohexylbutannitril (**29**). Die Menge an *cis*-Crotononitril (**27**) blieb mit 0.39 mmol konstant (Fehlergrenze ± 5%).

Tab. 2. Ausbeuten, Siedepunkte, einige IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und NMR-Daten( $\delta$ ) sowie Analysen der 1:1-Addukte

Verbindung	% Ausb.	Sdp. (Bad) K/mbar	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	2-H	3-H	Summenformel (Molmasse)	Analysen C H N
<b>22b</b> 2-Cyclohexyl- butandisäure- diethylester	68 75 a)	363/0.5	1730		2.95 (d)	3.3 (dq)	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (256.3)	Ber. 65.59 9.44 Gef. 65.32 9.67
<b>23a</b> 2-Hexyl-3- methylbutan- disäureanhydrid	46	370/0.5	1780/1850		2.75 (dt)	3.12 (dq)	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (198.3)	Ber. 66.64 9.15 Gef. 66.44 9.31
<b>23b</b> 2-Cyclohexyl-3- methylbutan- disäureanhydrid	51	410/0.5	1770/1840		2.93 (dd)	3.20 (dq)	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (196.2)	Ber. 67.35 8.22 Gef. 67.41 8.34
<b>23c</b> 2- <i>tert</i> -Butyl- 3-methylbutan- disäureanhydrid	58	360/0.5	1775/1850		2.95 (d)	3.30 (dq)	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ (170.2)	Ber. 63.51 8.29 Gef. 63.22 8.22
<b>24b</b> 2-Chlor-3- cyclohexyl- propannitril	48 73 a)	150/20		2250	4.45 (t)		$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ClN}$ (171.5)	Ber. 62.96 8.22 8.16 Gef. 62.94 8.22 8.25
<b>24c</b> 2-Chlor-4,4- dimethyl- pentannitril	52	110/27		2260	4.50 (dd)		$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ClN}$ (145.6)	Ber. 57.73 8.31 9.62 Gef. 57.75 8.39 9.97
<b>25a</b> 2-Hexyl- butandinitril	44	350/0.2		2230	2.5 - 3.1 (m)		$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (164.1)	Ber. 73.17 9.75 16.96 Gef. 72.95 9.66 17.07
<b>25b</b> 2-Cyclohexyl- butandinitril	75	370/0.2		2240	2.5 - 3.3 (m)		$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (162.1)	Ber. 74.03 8.70 17.27 Gef. 74.28 8.71 17.01
<b>25c</b> 2- <i>tert</i> -Butyl- butandinitril	58	420/0.2		2250	2.5 - 3.0 (m)		$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$ (136.2)	Ber. 70.55 8.88 20.57 Gef. 70.44 8.85 20.37

a) Gaschromatographische Ausbeuten.



*Konkurrenzkinetische Messungen:* 0.1 bis 0.6 mmol der Alkylquecksilberacetate **4a, b** bzw. Alkylquecksilberchloride **5a – c** und ein 20- bis 750molarer Überschuß von Mischungen aus Alkenen **6 – 12** wurden in 5 bis 40 ml Methylenchlorid gelöst. Bei  $295 \pm 2$  K versetzte man rasch mit 0.5 bis 2.0 ml einer wäßrigen Lösung, die einen 1.5- bis 10molaren Überschuß an  $\text{NaBH}_4$  gegenüber den Alkylquecksilbersalzen enthielt. Arbeiten unter Stickstoff war mit den Alkenen **6 – 12** nicht notwendig. Nach 2 bis 30 min wurde vom ausgefallenen Quecksilber über  $\text{MgSO}_4$  filtriert und mit Kenntnis der Flächenfaktoren die gaschromatographische Bestimmung der Produktzusammensetzung entweder direkt oder nach teilweisem Einengen der Lösung vorgenommen. Die durch Konzentrationsvariation der Alkene graphisch (Abb. 1) gemäß Gl. (a) bestimmten Konkurrenzkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

## Literatur

- 1) D. J. Pasto und J. A. Gontarz, J. Am. Chem. Soc. **91**, 719 (1969); G. A. Gray und W. R. Jackson, ebenda **91**, 6205 (1969); G. M. Whitesides und J. S. Filippo, ebenda **92**, 6611 (1970); C. L. Hill und G. M. Whitesides, ebenda **96**, 870 (1974); S. F. Zhiltsov, L. I. Kachaeva und G. G. Petukhov, Zh. Obshch. Khim. **40**, 2042 (1970) [Chem. Abstr. **74**, 53946x (1971)].
- 2) R. P. Quirk und R. E. Lea, Tetrahedron Lett. **1974**, 1925; R. P. Quirk und R. E. Lea, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5973 (1976).
- 3) Der Grundkörper  $\text{HgH}_2$  soll allerdings bei tiefen Temperaturen beobachtbar sein: E. Wiberg und W. Henle, Z. Naturforsch., Teil B **6**, 461 (1951).
- 4) R. E. Dessy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen und T. Chivers, J. Am. Chem. Soc. **88**, 460 (1966); C. Degrand und E. Laviron, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 2228; F. R. Jensen, J. J. Miller, S. J. Cristol und R. S. Beckley, J. Org. Chem. **37**, 4341 (1972); L. M. Sayre und F. R. Jensen, ebenda **44**, 228 (1979).
- 5) A. J. Bloodworth in The Chemistry of Mercury (C. A. McAuliffe), MacMillan, London 1977.
- 6) H. B. Henbest und B. Nicholls, J. Chem. Soc. **1959**, 227; F. G. Bordwell und M. L. Douglass, J. Am. Chem. Soc. **88**, 993 (1966); H. C. Brown und P. J. Geoghegan, J. Org. Chem. **35**, 1844 (1970).
- 7) R. P. Quirk, J. Org. Chem. **37**, 3554 (1972).
- 8) B. Giese, Angew. Chem. **88**, 159 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 173 (1976); B. Giese und K. Keller, Chem. Ber. **112**, 1743 (1979).
- 9) B. Giese und J. Meister, Chem. Ber. **110**, 2588 (1977); B. Giese und K. Heuck, ebenda **112**, 3759 (1979); B. Giese und W. Zwick, ebenda **112**, 3766 (1979).
- 10) C. Walling und W. Helmreich, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1144 (1959).
- 11) J. W. Crump, J. Org. Chem. **28**, 953 (1963).
- 12) B. Giese und J. Meister, Angew. Chem. **89**, 178 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 178 (1977).
- 13) R. Huisgen in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 1. Aufl., Bd. III/1, S. 99, Thieme, Stuttgart 1955; K. Schwetlik, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- 14) B. Giese und J. Meixner, Tetrahedron Lett. **1977**, 2779.
- 15) F. Minisci, Top. Curr. Chem. **62**, 1 (1976).
- 16) I. Flemming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, John Wiley, London 1976.
- 17) A. Citterio, F. Minisci, O. Porta und G. Sesana, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7960 (1977); J. Sorba, J. Fossey und D. Lefort, Bull. Soc. Chim. Fr. **1977**, 967; B. Giese und J. Meixner, Angew. Chem. **91**, 167 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 154 (1979).
- 18) T. Caronna, A. Citterio, M. Ghirardini und F. Minisci, Tetrahedron **33**, 793 (1977).
- 19) J. A. Baban und B. P. Roberts, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 373.
- 20) B. Giese, Angew. Chem. **89**, 162 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 125 (1977).
- 21) R. Sustmann, Pure Appl. Chem. **40**, 569 (1974); K. N. Houk, Acc. Chem. Res. **8**, 361 (1975).
- 22) J. P. Sloan, J. M. Teder und J. C. Walton, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1975**, 1846; A. G. Shostenko, V. E. Myshkin, N. P. Tarasova und V. Kim, Organic React. **15**, 308 (1978).
- 23) Vorversuche zeigen, daß ähnliche Effekte auch mit Crotonester auftreten.
- 24) M. S. Kharash und S. Swartz, J. Org. Chem. **3**, 405 (1939).