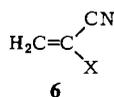
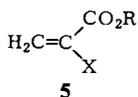
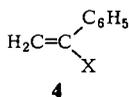


In den Styrolen **2** macht sich der Substituenteneffekt wegen der Abschwächung durch die Phenylgruppe nur geringfügig bemerkbar.

Wir haben deswegen untersucht, welchen Einfluß Substituenten X ausüben, die direkt mit den olefinischen Kohlenstoffatomen der Styrole **4**, Acrylester **5** und Acrylonitrile **6** verknüpft sind.

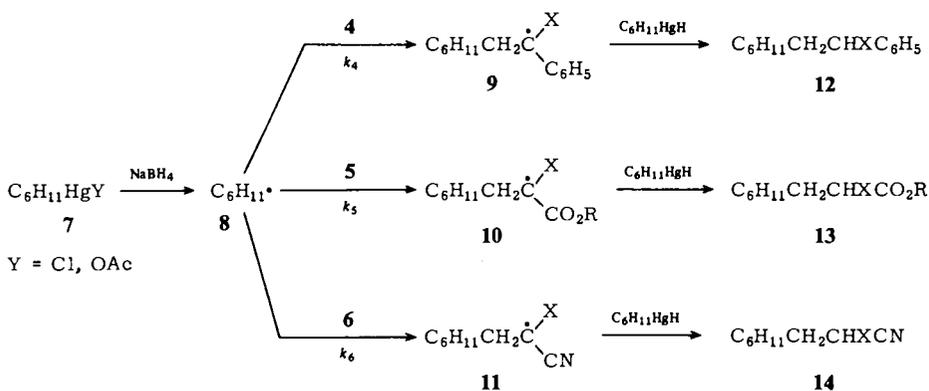


R = CH₃, C₂H₅

X	X	X
a Morpholino	f CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	k SeC ₆ H ₅
b OCH ₃	g H	l Cl
c OC ₂ H ₅	h C ₆ H ₅	m CO ₂ C ₂ H ₅
d C(CH ₃) ₃	i SC(CH ₃) ₃	n CN
e CH ₃	j CH ₂ Cl	

Meßmethode und Meßergebnisse

Der Einfluß der Substituenten X auf die Geschwindigkeit der Addition von Cyclohexyl-Radikalen an die Alkene **4** – **6** wurde mit der an anderer Stelle^{7b)} ausführlich beschriebenen „Quecksilbermethode“ gemessen. Hierzu erzeugt man durch Reduktion von Cyclohexylquecksilberacetat (**7**, Y = OAc) mit NaBH₄ das Cyclohexyl-Radikal (**8**), das sich mit den Geschwindigkeitskonstanten k_4 , k_5 und k_6 an die paarweise eingesetzten Alkene **4**, **5** und **6** addiert. Die Addukt-Radikale **9**, **10** und **11** reagierten praktisch quantitativ zu den H-Einfangsprodukten **12**, **13** und **14** ab, wobei möglicherweise C₆H₁₁HgH der H-Donor ist^{7,8)}.



Beim Arbeiten nach pseudo-erster Ordnung (mindestens 20-facher Überschuß der Alkenpaare gegenüber dem Radikalbildner **7**) können die Konkurrenzkonstanten aus

den gaschromatographisch bestimmten Verhältnissen der Produkte **12**, **13** und **14** sowie den Einwaagen der Alkene **4**, **5** und **6** gemäß Gl. (1) bestimmt werden.

$$\frac{k_4}{k_5} = \frac{[5][12]}{[4][13]} \quad (1)$$

Mit den Alkenen **4e**, **4h**, **4m** und **4n** sowie **6c** und **6d** entstanden neben den H-Einfangsprodukten **12** bzw. **14** in geringen Mengen O₂-Einfangsprodukte, deren Bildung nur durch völligen Sauerstoffausschluß unterdrückt werden kann.

Die nach Gl. (1) bestimmten rel. Geschwindigkeitskonstanten für den Angriff des Cyclohexyl-Radikals (**8**) an die Styrole **4**, Acrylester **5** und Acrylonitrile **6** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Rel. Geschwindigkeitskonstanten (mittlerer Fehler $\pm 10\%$) der Addition des Cyclohexyl-Radikals (**8**) an die durch X substituierten Styrole **4** (k_4), Acrylsäureester **5** (k_5) und Acrylonitrile **6** (k_6) in CH₂Cl₂ bei 293 K

	X	σ	k_4	k_5	k_6
a	Morpholino	-0.66 ^{a)}			2.5
b	OCH ₃	-0.27		0.16	
c	OC ₂ H ₅	-0.24			0.5
d	C(CH ₃) ₃	-0.20			0.9
e	CH ₃	-0.17	0.14	0.75	2.0
f	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	-0.07		1.4 ^{b)}	
g	H	0.00	0.15	$\equiv 1.0$	3.6
h	C ₆ H ₅	0.01	0.51	6.4 ^{b)}	66
i	SC(CH ₃) ₃	0.03		5.6	
j	CH ₂ Cl	0.12		7.7	
k	SeC ₆ H ₅	0.13		9.9	34
l	Cl	0.23		12	31
m	CO ₂ C ₂ H ₅	0.46	6.4	41 ^{b)}	310
n	CN	0.70	66	310 ^{b)}	

a) σ -Wert von NH₂. - b) Es wurde der Ethylester eingesetzt.

Diskussion

Die Daten in Tab. 1 zeigen, daß Substituenten X an dem nicht angegriffenen vinyli-schen Kohlenstoffatom der Alkene **4**, **5** und **6** die Additionsgeschwindigkeit des Cyclohexyl-Radikals (**8**) stark beeinflussen. So ruft der Ersatz einer OCH₃-Gruppe durch einen CN-Substituenten in den Acrylsäureestern **5** eine Geschwindigkeitserhöhung von fast 2000 hervor. Dabei lassen sich die rel. Reaktivitäten (log k) in den meisten Fällen befriedigend mit den Hammettschen σ -Werten beschreiben, wie das Beispiel der Acrylsäureester in Abb. 1 zeigt.

Die aus den linearen Korrelationen erhaltenen Hammettschen ρ -Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Größe der ρ -Werte von 3.1 bis 3.8 belegt eindrucksvoll den Einfluß polarer Effekte auf die Additionsgeschwindigkeit, und das positive Vorzeichen der ρ -Werte ist Ausdruck für die nucleophilen Eigenschaften des Cyclohexyl-Radikals. Dabei nimmt

der Substituenteneinfluß mit steigender Reaktivität der Alkene zu. Während der ρ -Wert für Styrol 3.1 beträgt, besitzt das 24 mal reaktivere Acrylonitril einen ρ -Wert von 3.8. Dieser zunehmende Substituenteneinfluß mit steigender Reaktivität scheint typisch für den nucleophilen Angriff von Alkyl-Radikalen an reaktive C–C-Doppelbindungen zu sein⁷⁾ und wird auch in Reaktionen mit Heteroaromaten gefunden³⁾. Eine Umkehrung des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips⁹⁾ tritt nicht nur bei Variation der Alkene, sondern auch beim Vergleich unterschiedlich substituierter Radikale auf. So nehmen in Additionsreaktionen an Alkene die Selektivität^{7b)} und die Reaktivität^{3,10)} von Radikalen zu, wenn von prim. über sek. zu tert. Radikalen übergegangen wird. Gedeutet wurde dieses Versagen des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips mit Hilfe der Theorie der Grenzorbitalwechselwirkung^{4,7)}.

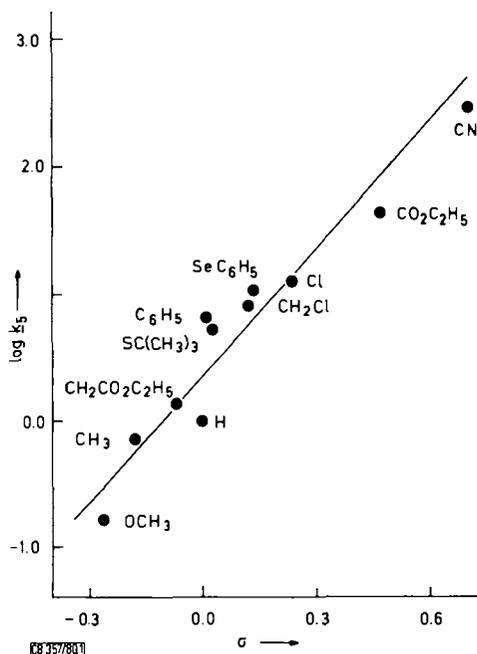


Abb. 1. Korrelation zwischen der Reaktivität des Cyclohexyl-Radikals ($\log k_5$) und den σ -Werten der Alkensubstituenten X in 5 bei 293 K (Lösungsmittel: CH_2Cl_2)

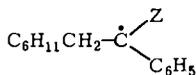
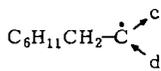
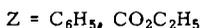
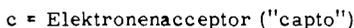
Tab. 2. Hammettsche ρ -Werte und rel. Geschwindigkeitskonstanten k_{H} ($\text{X} = \text{H}$) für die Addition des Cyclohexyl-Radikals (8) an Styrole 4, Acrylsäureester 5 und Acrylonitril 6 in CH_2Cl_2 bei 293 K

Alken	ρ	$r^{\text{a)}$	k_{H}
4	3.1	0.98	0.15
5	3.2	0.97	$\cong 1.0$
6	3.8	0.91 ^{b)}	3.6

a) Korrelationskoeffizient der Hammett-Beziehung. – b) Berechnet ohne den Morpholin substituenten.

Erstaunlich gering ist der Einfluß von radikalstabilisierenden Phenylsubstituenten: Estersubstituierte Alkene reagieren gut 5 – 10mal rascher mit Cyclohexyl-Radikalen als die entsprechenden phenylsubstituierten Alkene. Dabei weichen die Reaktivitäten der phenylsubstituierten Alkene **4h** und **5h**, die in die Benzyl-Radikale **15** übergehen, nur geringfügig von der linearen Korrelation mit den σ -Werten ab. Allein das Phenylacrylonitril **6h** reagiert 10mal rascher als vom σ -Wert her erwartet wird (s. Tab. 1). Die Zunahme der Additions geschwindigkeit k_h/k_g (Ersatz eines Wasserstoffs durch eine Phenylgruppe) vom Styrol ($k_{4h}/k_{4g} = 3.4$) über Acrylester ($k_{5h}/k_{5g} = 6.4$) zum Acrylonitril ($k_{6h}/k_{6g} = 18$) beruht vermutlich nicht nur auf dem Anstieg der ρ -Werte, sondern auch auf der besseren koplanaren Anordnung der Substituenten im Phenylacrylonitril (**6h**) als im Diphenylethen (**4h**).

Auch die von *Viehe*¹¹⁾ kürzlich beschriebene Stabilisierung von Radikalen **16** durch Kombination von elektronenanziehenden und elektronenspendenden Substituenten am Radikalzentrum (capto-dativer Substituenteneffekt) führt nur im Morpholinoacrylonitril **6a** zu einer deutlichen Geschwindigkeitserhöhung der Alkene (s. Tab. 1).

**15****16**

Dieser geringe Einfluß radikalstabilisierender Substituenten auf die Geschwindigkeit der Radikalbildung kann als Indiz für einen frühen Übergangszustand der radikalischen Addition an Alkene angesehen werden.

Von untergeordneter Bedeutung ist ebenfalls der sterische Einfluß der Substituenten X in den Alkenen **4–6**. So läßt sich die Verringerung der rel. Geschwindigkeitskonstanten von 3.6 über 2.0 auf 0.9 bei Vergrößerung der Substituenten von X = H über X = CH₃ auf X = C(CH₃)₃ in den Acrylonitrilen **6** weitgehend mit der Änderung der Hammettschen σ -Konstanten beschreiben (s. Tab. 1). Dieser sehr kleine sterische Effekt von Substituenten am nicht angegriffenen vinyli schen Kohlenstoffatom weist ebenfalls auf den frühen Übergangszustand der Reaktion hin.

Schlußfolgerung

Bei Additionen von Alkyl-Radikalen an Alkene üben Substituenten am nicht angegriffenen vinyli schen Kohlenstoffatom der Alkene im wesentlichen polare Effekte aus. Radikalstabilisierende Substituenten führen nur in wenigen Fällen zu einer Geschwindigkeitserhöhung. Sterische Effekte spielen eine weit untergeordnete Rolle.

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

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian A 60, Varian XL 100 (CDCl₃ als Lösungsmittel und TMS als innerer Standard); GC: Perkin-Elmer Sigma 3, Carlo Erba FTV 2150.

Ausgangssubstanzen: Die Cyclohexylquecksilbersalze und die nicht handelsüblichen Alkene wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Die Acrylester **5i** und **5k** sowie die Acrylonitrile **6d** und **6k** wurden uns freundlicherweise von Herrn Dr. Z. Janousek zur Verfügung gestellt.

Synthesen der Addukte 12–14: 3.0–10.0 g (9.4–31 mmol) Cyclohexylquecksilberchlorid (7, Y = Cl) und ein 1–20 molarer Überschuß der Alkene **4–6** wurden in 200 ml Methylenchlorid gelöst. Bei 273–293 K versetzte man mit einem 2–3 molaren Überschuß an NaBH₄, das in wenig Wasser suspendiert war. Innerhalb von 10–30 min fiel metallisches Quecksilber aus, das über MgSO₄ abfiltriert wurde. Destillation und gegebenenfalls Chromatographie lieferte die Produkte **12–14** in Ausbeuten, die in Tab. 3 zusammengestellt sind. Die analytischen Daten der erstmals hergestellten Verbindungen zeigt Tab. 4.

Tab. 3. Ausbeuten der Addukte **12–14**, hergestellt durch Reduktion von Cyclohexylquecksilberchlorid (7, Y = Cl) in Gegenwart der Alkene **4–6**

	Addukte	% Ausb.		Addukte	% Ausb.
12e	1-Cyclohexyl-2-phenylpropan	25	13k	3-Cyclohexyl-2-(phenylseleno)propionsäuremethylester	47
12g	1-Cyclohexyl-2-phenylethan	39 ^{a)}	13l	2-Chlor-3-cyclohexylpropionsäuremethylester	71
12h	2-Cyclohexyl-1,1-diphenylethan	12	13m	2-(Cyclohexylmethyl)-malonsäure-diethylester	20
12m	3-Cyclohexyl-2-phenylpropionsäure-ethylester	57	13n	2-Cyan-3-cyclohexylpropionsäure-ethylester	18
12n	3-Cyclohexyl-2-phenylpropionitril	50	14a	3-Cyclohexyl-2-morpholinopropionitril	11 ^{a)}
13b	3-Cyclohexyl-2-methoxypropionsäuremethylester	14	14c	3-Cyclohexyl-2-ethoxypropionitril	12
13e	3-Cyclohexyl-2-methylpropionsäuremethylester	31 ^{a)}	14d	2- <i>tert</i> -Butyl-3-cyclohexylpropionitril	20
13f	2-(Cyclohexylmethyl)butandisäure-diethylester	49	14e	3-Cyclohexyl-2-methylpropionitril	24 (51) ^{a)}
13g	3-Cyclohexylpropionsäuremethylester	37 (78) ^{a)}	14g	3-Cyclohexylpropionitril	32
13i	2- <i>tert</i> -Butylthio-3-cyclohexylpropionsäuremethylester	30	14i	2- <i>tert</i> -Butylthio-3-cyclohexylpropionitril	48
13j	2-Chlormethyl-3-cyclohexylpropionsäuremethylester	48	14k	3-Cyclohexyl-2-(phenylseleno)propionitril	37
			14l	2-Chlor-3-cyclohexylpropionitril	48 (73) ^{a)}

^{a)} Die Ausbeute wurde gaschromatographisch bestimmt.

Bestimmung der rel. Geschwindigkeitskonstanten: 50–200 mg (0.15–0.58 mmol) Cyclohexylquecksilberacetat (7, Y = OAc) wurden zusammen mit einem 10 bis 1000 molaren Überschuß aus Mischungen der Alkene **4–6** in 10–30 ml Methylenchlorid aufgenommen. Zu dieser Lösung gab man bei 293 K 0.5–2.0 ml einer wäßrigen Lösung, die einen 1.5–10 molaren Überschuß an NaBH₄ enthielt. Wenn in Vorversuchen Sauerstoffeffang nachgewiesen wurde, mußte unter N₂

gearbeitet werden. Nach 5–30 min filtrierte man über $MgSO_4$ ab und bestimmte nach Ermittlung der Flächenfaktoren das Verhältnis aus den Produkten **12**–**14** durch Gaschromatographie. Aus den so ermittelten Produktverhältnissen und den Mengen der eingewogenen Alkene **4**–**6** wurden nach Gl. (1) die rel. Geschwindigkeitskonstanten der Tab. 1 errechnet.

Tab. 4. Siedepunkte, Analysen und NMR-Daten (δ bzw. Hz) der Addukte **12**–**14**

Verb.	Sdp. (Bad) K/mbar	2-H $J_{2,3}$	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
12e	340/0.1	2.51–3.20 (m)	$C_{15}H_{22}$ (202.3)	Ber.	89.04	10.96
				Gef.	88.89	10.67
12h	390/0.3	4.06 (t) 8.0	$C_{20}H_{24}$ (264.4)	Ber.	90.85	9.15
				Gef.	90.69	9.23
12m	380/0.1	3.68 (t) 8.0	$C_{17}H_{24}O_2$ (260.4)	Ber.	78.42	9.29
				Gef.	78.29	9.27
12n	410/0.1	3.78 ^{a)}	$C_{15}H_{19}N$ (213.3)	Ber.	84.45	6.56
				Gef.	84.11	6.60
13b	325/0.1	3.89 (t) 6.5	$C_{11}H_{20}O_3$ (200.3)	Ber.	65.96	10.06
				Gef.	66.42	10.32
13f	390/0.1		$C_{15}H_{26}O_4$ (270.4)	Ber.	66.79	9.69
				Gef.	66.55	9.84
13i	390/0.2	3.45 ^{a)}	$C_{14}H_{26}O_2S$ (258.4)	Ber.	65.07	10.14
				Gef.	65.47	9.76
13j	380/0.1	2.51–3.01 (m)	$C_{11}H_{19}ClO_2$ (218.7)	Ber.	60.40	8.88
				Gef.	60.26	8.99
13k	430/0.1	3.81 (t) 7.0	$C_{16}H_{22}O_2Se$ (325.3)	Ber.	59.07	6.82
				Gef.	59.01	6.59
13l	420/20	4.35 (t) 7.0	$C_{10}H_{11}ClO_2$ (204.7)	Ber.	58.68	8.37
				Gef.	58.60	8.32
14a	341–342 (Schmp.)	2.55 (t) 7.0	$C_{13}H_{22}N_2O$ (222.3)	Ber.	70.23	9.97
				Gef.	68.97	9.66
14c	330/0.1	4.18 (t) 7.5	$C_{11}H_{19}NO$ (181.3)	Ber.	72.88	10.56
				Gef.	72.46	10.41
14d	307–308 (Schmp.)	2.26 (t) 8.5	$C_{13}H_{23}N$ (193.3)	Ber.	80.76	11.99
				Gef.	80.74	11.99
14k	430/0.1	3.71 (t) 8.0	$C_{15}H_{19}NSe$ (292.3)	Ber.	61.64	6.55
				Gef.	61.25	6.66
14l	420/20	4.43 (t) 7.5	$C_9H_{14}ClN$ (171.5)	Ber.	62.96	8.22
				Gef.	62.94	8.22

^{a)} X-Teil eines ABX-Spektrums.

¹⁾ J. M. Tedder und J. C. Walton, *Acc. Chem. Res.* **9**, 183 (1976).

²⁾ B. Giese und J. Meister, *Angew. Chem.* **89**, 178 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 178 (1977).

³⁾ T. Caronna, A. Citterio, M. Ghirardini und F. Minisci, *Tetrahedron* **33**, 793 (1977); A. Citterio, F. Minisci, A. Anoldi, R. Pagano, A. Parravicini und O. Porta, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, 519.

⁴⁾ F. Minisci, *Top. Curr. Chem.* **62**, 1 (1976); A. Citterio, F. Minisci, O. Porta und G. Sesana, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7960 (1977).

- 5) *I. Fleming*, *Frontier Orbitals and Organic Reactions*, Wiley, New York 1976.
- 6) *J. Sorba, J. Fossey und D. Lefort*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, 967.
- 7) ^{7a)} *B. Giese und J. Meixner*, *Angew. Chem.* **91**, 167 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 154 (1979). – ^{7b)} *B. Giese, G. Kretzschmar und J. Meixner*, *Chem. Ber.* **113**, 2787 (1980).
- 8) *F. G. Bordwell und M. L. Douglass*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 993 (1966); *D. J. Pasto und J. A. Gontarz*, ebenda **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**, 53946 x (1971)]; *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).
- 9) *B. Giese*, *Angew. Chem.* **89**, 162 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 125 (1977); *A. Pross*, *Adv. Phys. Org. Chem.* **14**, 69 (1977).
- 10) *J. A. Baban und B. P. Roberts*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 373.
- 11) *H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella und Z. Janousek*, *Angew. Chem.* **91**, 982 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 917 (1979).

[357/80]