

Radikalische Addition an cyclische Derivate der Maleinsäure

Bernd Giese* und Gerhard Kretzschmar

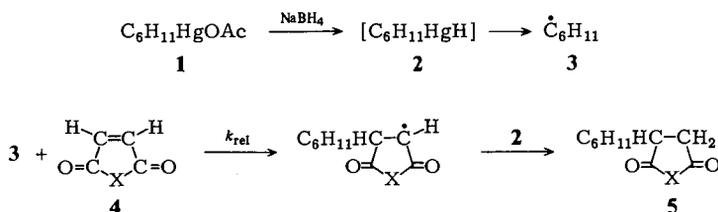
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 21. Dezember 1981

Radical Addition to Cyclic Derivatives of Maleic Acid

Reactions of cyclohexylmercury acetate (**1**) with NaBH₄ in the presence of cyclic alkenes **4** yield the products **5** in high yields (Tab. 1). The main step of the reaction sequence is the addition of a cyclohexyl radical to the alkene **4**. The rate of the addition increases with increasing electron withdrawing ability of X (Tab. 1).

Fumarester reagiert in 1,3-dipolaren Cycloadditionen¹⁾ und Diels-Alder-Reaktionen²⁾ deutlich schneller als Maleinester. Die geringere Reaktivität der *cis*-Verbindung kann auf die abstoßende Wechselwirkung der Estergruppen zurückgeführt werden, die eine coplanare Anordnung des π-Systems verhindert. Hierfür spricht, daß Maleinsäureanhydrid erheblich rascher Cycloadditionen eingeht als Maleinester²⁾. Alkyl-Radikale addieren sich ebenfalls schneller an Fumarester als an Maleinester³⁾. Welche Reaktivität die planaren Cyclopentendione **4** in radikalischen Additionen besitzen, ist Gegenstand dieser Untersuchung.



Tab. 1. Auf Maleinsäure-diethylester ($k_{\text{rel}} \equiv 1.0$) bezogene rel. Geschwindigkeitskonstanten der Addition von Cyclohexyl-Radikalen (**3**) an Cyclopentendione **4** (Reaktionstemperatur 20°C) sowie Ausbeuten an H-Einfangsprodukten **5**

Alken	X	$k_{\text{rel}}^{\text{a)}$	Ausbeute an 5 (%)
Fumarsäure-diethylester		9.0	
4a	C(CH ₃) ₂	12	98
4b	NCH ₃	50	94
4c	NH	55	71
4d	NC ₆ H ₅	95	86
4e	S	285	85
4f	O	295	55

a) Mittlerer Fehler ± 10%.

Die rel. Geschwindigkeitskonstanten des Cyclohexyl-Radikals ließen sich nach der kürzlich beschriebenen konkurrenzkinetischen Methode durch Umsetzung des Cyclohexylquecksilbersalzes **1** mit NaBH_4 in Gegenwart von paarweise eingesetzten Alkenen **4** bestimmen⁴⁾. Dabei entstanden in z. T. hohen Ausbeuten die H-Einfangsprodukte **5**⁵⁾.

Die rel. Geschwindigkeitskonstanten in Tab. 1 zeigen, daß die Cyclopentendione **4** deutlich reaktiver sind als Maleinsäure-diethylester. Dabei reagiert das cyclische Alken **4a** ähnlich schnell wie der ebenfalls planar gebaute Fumarsäure-diethylester. Ein Großteil dieses Effektes beruht demnach auf der Einebnung des π -Systems.

Einen weiteren Einfluß übt die Gruppe X in den Alkenen **4** aus. Wenn X von CR_2 über NR und S zum O variiert wird, steigt die Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 25 (Tab. 1). Dies läßt sich mit der zunehmenden Elektronegativität des Ringatoms erklären, die den Angriff des nucleophilen Alkyl-Radikals erleichtert.

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

Experimenteller Teil

Folgende Geräte wurden verwendet: IR-Spektren: Perkin-Elmer 125. – Gaschromatographie: Perkin-Elmer Sigma 3, Carlo-Erba FTV 2150 mit SE-30 und Silicon OV-11 Säulen. – Schmelzpunkte: Apparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi.

Synthese der Additionsprodukte 5a–f: 4.46 g (13.0 mmol) Cyclohexylquecksilberacetat (**1**) und 10.0 mmol der Alkene **4a–f** wurden in 40 ml Methylenchlorid gelöst und rasch mit 750 mg (20 mmol) in 2 ml H_2O gelöstem NaBH_4 versetzt. Bei größeren Ansätzen empfiehlt sich Eiskühlung, weil die Reaktionen stark exotherm sind. Nach 5–10 min wurde vom ausgefallenen Quecksilber abfiltriert und mit MgSO_4 getrocknet. Einengen und Vakuumdestillation bzw. Umkristallisation lieferte die analysenreinen Produkte **5a–f** in Ausbeuten, die in Tab. 1 zusammengestellt sind. Die physikalischen und analytischen Daten der erstmals synthetisierten Produkte stehen in Tab. 2.

Tab. 2. Analytische und physikalische Daten der Additionsprodukte **5**

Verbindung	Schmp. (°C) $\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	N
5a 4-Cyclohexyl-2,2-dimethyl-1,3-cyclopentandion	40–41	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208.3)	Ber. 74.96	9.68	
	1725/1770		Gef. 75.19	9.89	
5b 2-Cyclohexyl-N-methylsuccinimid	48–49	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (195.3)	Ber. 67.66	8.77	7.17
	1700/1765		Gef. 67.86	8.98	7.24
5e 2-Cyclohexylbutandisäurethioanhydrid	(100/0.02) ^{a)}	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (198.3)	Ber. 60.57	7.12	
	1710		Gef. 60.75	7.17	
5f 2-Cyclohexylbutandisäureanhydrid	36–37	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (182.2)	Ber. 65.93	7.69	
	1770/1859		Gef. 66.11	7.73	

^{a)} Sdp./Druck.

Konkurrenzkinetische Messungen: 70 mg (0.20 mmol) Cyclohexylquecksilberacetat und ein mindestens 10molarer Überschuß aus Mischungen von den Alkenen **4a–f** mit Fumarodinitril

wurden in 5–10 ml Methylenchlorid gelöst. Bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ versetzte man rasch mit einer Lösung von 30 mg (0.80 mmol) NaBH_4 in 0.5 ml H_2O . Nach 5 min wurde vom ausgefallenen Quecksilber über MgSO_4 abfiltriert und nach teilweisem Einengen der Lösung die Produktzusammensetzung gaschromatographisch bestimmt. Gemäß dem analytischen Ausdruck für Reaktionen pseudoerster Ordnung⁴⁾ ließen sich die rel. Geschwindigkeitskonstanten der Tab. 1 graphisch ermitteln.

¹⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 742 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 633 (1963).

²⁾ J. Sauer, *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 16 (1967).

³⁾ B. Giese und J. Meixner, *Angew. Chem.* **92**, 215 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 206 (1980).

⁴⁾ B. Giese, G. Kretzschmar und J. Meixner, *Chem. Ber.* **113**, 2787 (1980).

⁵⁾ B. Giese und J. Meixner, *Chem. Ber.* **110**, 2588 (1977).

[443/81]

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Dr. Helmut Grünewald), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach (Bergstraße).