

# CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

117. JAHRGANG · HEFT 11 · SEITE 3175 – 3330

Dieses Heft wurde am 5. November 1984 ausgegeben.

---

## Radikalkettenreaktionen mit Maleinsäureanhydriden – Zur kontrathermodynamischen Stereoselektivität

*Bernd Giese\** und *Gerhard Kretzschmar*

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

Eingegangen am 25. November 1983

---

Die Reaktion von Cyclohexylquecksilberchlorid mit  $\text{NaBH}_4$  und den Alkenen **1a–g** liefert in einer Radikalkettenreaktion die Produkte **3**, **4** und **6** in 60- bis 84proz. Ausbeuten (s. Tab. 1). Wegen der sterischen Effekte der Substituenten **Z** erfolgt der Angriff der Radikale zu mindestens 97% am unsubstituierten C-Atom der Maleinsäureanhydride **1c–g**. Allein das Fluormaleinsäureanhydrid **1b** wird bevorzugt am substituierten C-Atom durch Cyclohexyl-Radikale angegriffen. Die Ursache für diese umgekehrte Regioselektivität liegt in der geringen Raumerfüllung und dem elektronenspendenden Effekt des Fluoratoms. Die H-Übertragung auf die Radikale **2** erfolgt überwiegend von der *anti*-Seite (s. Abb. 1), so daß die thermodynamisch instabileren *cis*-Verbindungen **3** als Hauptprodukte entstehen. Diese „kontrathermodynamische“ Stereoselektivität liegt zwischen 2.3 und 19 (s. Tab. 1).

### Radical Chain Reactions with Maleic Anhydrides – Contrathermodynamic Stereoselectivity

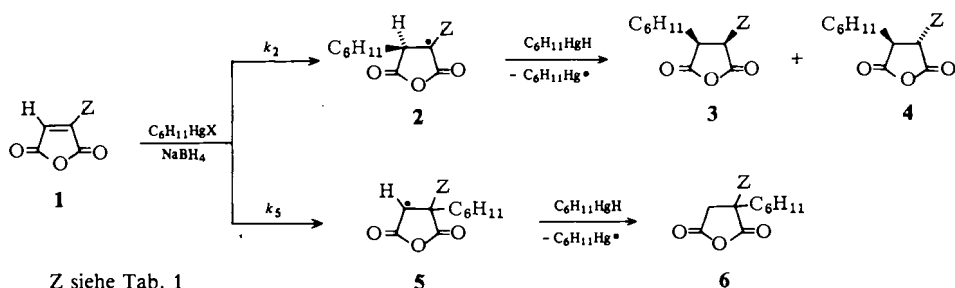
The reactions of cyclohexylmercuric chloride with  $\text{NaBH}_4$  and alkenes **1a–g** yield 60–84% of products **3**, **4** and **6** in a radical chain process (table 1). Caused by steric effects of substituents **Z** at least 97% of the radical attack occurs at the unsubstituted carbon atom of maleic anhydrides **1c–g**. Only fluoromaleic anhydride **1b** is attacked by cyclohexyl radicals predominantly at the substituted carbon atom, because fluorine is a tiny, electron releasing substituent. Radicals **2** are trapped predominantly from the *anti*-direction by the H-donor (figure 1), yielding *cis*-compounds **3** as main products. This „contrathermodynamic“ stereoselectivity ranges between 2.3 and 19 (table 1).

---

Chem. Ber. 117, 3175–3182 (1984)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1984  
0009–2940/84/1111–3175 \$ 02.50/0

Die Reduktion von Alkylquecksilbersalzen mit  $\text{NaBH}_4$  in Gegenwart elektronenarmer Alkene führt in einer Radikalkettenreaktion zu den Produkten der CC-Verknüpfung<sup>1)</sup>. Diese „Quecksilbermethode“ hat Anwendung in der präparativen, organischen Chemie gefunden<sup>2)</sup> und zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der radikalischen Addition an Alkene beigetragen<sup>3)</sup>. Eine Substanzklasse, an der die Substituenteneinflüsse auf die Selektivität der Radikalreaktionen gut studiert werden können, sind die Maleinsäureanhydride **1**. Sie reagieren mit den aus Cyclohexylquecksilbersalzen und Natriumborhydrid erzeugten Cyclohexyl-Radikalen zu den Addukt-Radikalen **2** bzw. **5**, die von  $\text{RHgH}$  zu den Produkten **3 + 4** bzw. **6** abgefangen werden.



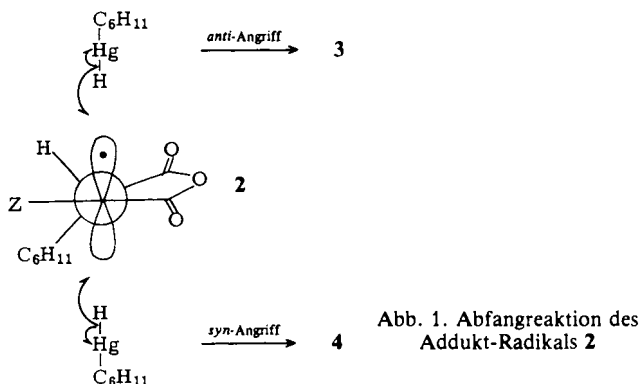
Tab. 1. Synthese der Bernsteinsäureanhydride **3**, **4** und **6** durch Umsetzung der Maleinsäureanhydride **1** und Cyclohexylquecksilberchlorid mit  $\text{NaBH}_4$  sowie rel. Geschwindigkeiten  $k_2$  und  $k_5$  für den Angriff von Cyclohexyl-Radikalen an **1**

Z	Ausb. an <b>3 + 4 + 6</b> (%)	Regioselektivität ( <b>3 + 4</b> ): <b>6</b>	Stereoselektivität <b>3</b> : <b>4</b>	Rel. Reaktivität <sup>a)</sup> (20 °C) $k_2$ $k_5$
<b>a</b>	H	62		150      150
<b>b</b>	F	70	37:63	32      55
<b>c</b>	OAc	75	>98 <sup>b)</sup>	20
<b>d</b>	$\text{CH}_3$	84	97:3	30      0.94
<b>e</b>	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{H}_{11}$	82	>98 <sup>b)</sup>	11
<b>f</b>	<i>t</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	83	>98 <sup>b)</sup>	10
<b>g</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	60	>98 <sup>b)</sup>	440

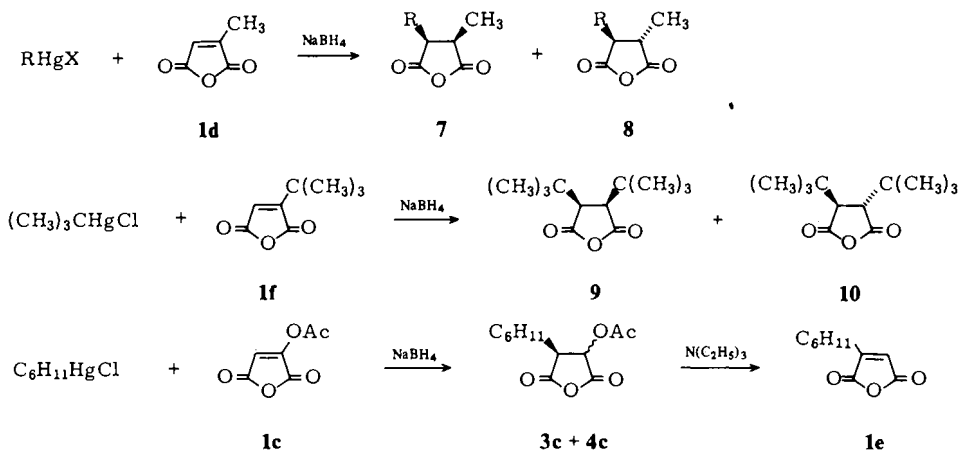
a) Bezogen auf Acrylsäure-methylester  $\equiv 1.0$ ; mittlerer Fehler  $\pm 10\%$ . – b) Das Regioisomere **6** konnte nicht nachgewiesen werden.

Wie Tab. 1 zeigt, betragen die Gesamtausbeuten der Radikalkettenreaktionen 60 bis 84%, wobei die thermodynamisch instabileren *cis*-Produkte **3** bevorzugt vor den *trans*-Isomeren **4** gebildet wurden. Die Strukturzuordnung erfolgte NMR-spektroskopisch anhand der Kopplungskonstanten, die für die *cis*-ständigen, geminalen H-Atome der Bernsteinsäureanhydride **3** jeweils 1.5 – 3.0 Hz größer waren als für die *trans*-ständigen H-Atome in **4**<sup>4)</sup>. Die *cis*-Isomeren **3d** und **3f** konnten durch Umkristallisation aus den Mischungen abgetrennt werden. Die *trans*-Produkte **4e – g** entstanden durch Isomerisierung mit Triethylamin bei 20 °C.

Die bevorzugte Bildung der *cis*-Isomeren **3** zeigt, daß nicht die Stabilität der Produkte, sondern die unterschiedliche Abschirmung des Radikalzentrums gegenüber dem angreifenden H-Donor für die Stereoselektivität entscheidend ist.



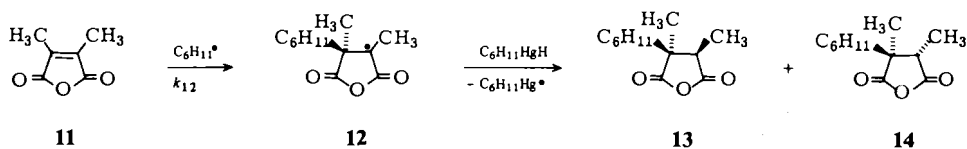
Wie an Hand der Newman-Projektion in Abb. 1 deutlich wird, ist im  $\pi$ -Radikal **2** die Stereoselektivität noch nicht festgelegt. Erst die Abfangreaktion entscheidet über das Verhältnis der Produkte **3** und **4**. Die H-Übertragung erfolgt entweder *anti* oder *syn* zur Cyclohexylgruppe des Radikals. Je nach Substituent Z am Radikalzentrum liegt der *anti/syn*-Geschwindigkeitsunterschied zwischen 2,3 (Z = F) und 19 (Z = *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). Die Reaktion des Radikals **2** wird also durch sterische Effekte gelenkt. Dabei entsteht bevorzugt das gespanntere *cis*-Isomere **3**, weil bei der Reaktion ein H-Atom übertragen wird. Daß für diesen „kontrathermodynamischen“ Ablauf der radikalischen H-Übertragung sterische Effekte entscheidend sind, hatten wir schon bei der Umsetzung unterschiedlicher Alkylquecksilbersalze RHgX mit Methylmaleinsäureanhydrid (**1d**) belegt<sup>5</sup>. Mit steigender Raumerfüllung des Restes R steigt das *cis*:*trans*-Verhältnis der Produkte **7** und **8** von 43:57 (R = CH<sub>3</sub>) über 62:38 (R = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) und 89:11 (R = *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) auf 94:6 (R = *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>5</sup> an.



Allerdings verringert sich die Stereoselektivität wieder, wenn zwei *tert*-Butylgruppen in Bernsteinsäureanhydrid eingeführt werden. So lieferte die Reaktion von *tert*-Butylquecksilberchlorid mit *tert*-Butylmaleinsäureanhydrid (**1f**) die *cis*- und *trans*-Produkte **9** und **10** nur noch im Verhältnis 60:40 (Gesamtausb. 93%). Augenscheinlich spürt die *tert*-Butylgruppe am radikalischen C-Atom den sterischen Effekt der benachbarten *tert*-Butylgruppe im Übergangszustand der *anti*-Wasserstoffübertragung. Dabei ist nicht auszuschließen, daß schon im Grundzustand diese Wechselwirkung zu einer Abbeugung am Radikalzentrum führt.

Das nicht literaturbekannte Cyclohexylmaleinsäureanhydrid (**1e**) wurde durch Eliminierung mit Triethylamin aus dem Gemisch der Produkte **3c** und **4c** synthetisiert.

Das Verhältnis der Produkte (**3** + **4**):**6** spiegelt die Regioselektivität der radikalischen Addition an die Maleinsäureanhydride **1** wider, weil elektrophile Radikale vom Typ **2** bzw. **5** quantitativ von RHgH abgefangen werden<sup>6</sup>). Die Daten in Tab. 1 zeigen, daß Cyclohexyl-Radikale bevorzugt die niedriger substituierten C-Atome der Maleinsäureanhydride **1c**–**g** angreifen. Mit Methylmaleinsäureanhydrid betrug die Regioselektivität 97:3. Diese Selektivität beruht nicht darauf, daß die größere Stabilität des methylsubstituierten Radikalzentrums in **2d** ihre Bildungsgeschwindigkeit erhöht. Vielmehr senkt eine Methylgruppe die Reaktivität des Maleinsäureanhydrids ab. Das *tert*-Radikal **2d** wird fünfmal langsamer gebildet als das *sek.* Radikal **2a** ( $k_{2d} = 30$ ;  $k_{2a} = 150$ ). Die zweite Methylgruppe im Dimethylmaleinsäureanhydrid (**11**) verringert die Bildungsgeschwindigkeit des *tert.* Radikals **12** sogar um den Faktor 130 ( $k_{2d} = 30$ ;  $k_{12} = 0.23$ ). Dies zeigt, daß nicht der radikalstabilisierende Effekt der Substituenten, sondern die Abschirmung der angegriffenen, olefinischen C-Atome für die Regioselektivität entscheidend ist.



Ein Substituent am nicht angegriffenen C-Atom des Alkens ( $\beta$ -Substituent)<sup>3)</sup> übt im wesentlichen polare Effekte auf die Geschwindigkeit der radikalischen Addition aus<sup>3)</sup>. Deswegen verlangsamt eine  $\beta$ -Methylgruppe den Angriff des Cyclohexyl-Radikals in **1d** um den Faktor 5 ( $k_{2d}$ :  $k_{2a}$ ) und in **11** um den Faktor 4 ( $k_{12}$ :  $k_{5d}$ ). Methylgruppen am angegriffenen C-Atom ( $\alpha$ -Substituenten)<sup>3)</sup> wirken zusätzlich zu den polaren durch ihre sterischen Effekte<sup>3)</sup>. Die  $\alpha$ -Methylgruppe verkleinert die Angriffsgeschwindigkeit um den Faktor 160 ( $k_{5d}$ :  $k_{5a}$ ) bzw. 130 ( $k_{12}$ :  $k_{2d}$ ).

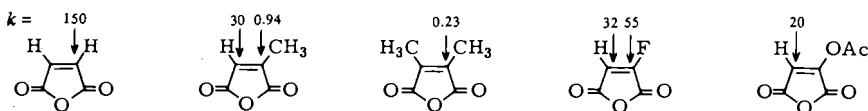
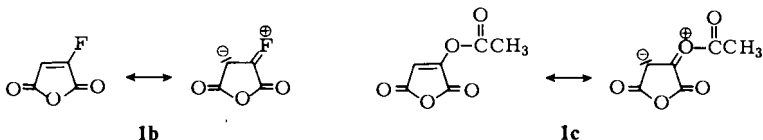


Abb. 2. Rel. Geschwindigkeitskonstanten  $k$  des Cyclohexyl-Radikals (20°C), bezogen auf Acrylsäure-methylester  $\equiv 1.0$

Die Regioselektivität gibt den Unterschied der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Effekte wieder. Er beträgt für die Methylgruppe in Maleinsäureanhydriden etwa 32 ( $k_{2d} : k_{5d}$ ) und hat seine Hauptursache im sterischen  $\alpha$ -Effekt des Methylsubstituenten<sup>3,7)</sup>. Dies erklärt auch die absinkende Regioselektivität, wenn das wesentlich kleinere Fluoratom<sup>8)</sup> in Maleinsäureanhydrid eingeführt wird. Beim Angriff von Cyclohexyl-Radikalen an Fluormaleinsäureanhydrid (**1b**) kehrt sich die Selektivität sogar um ( $k_{2b} = 32; k_{5b} = 55$ ). Dies entspricht der Vorhersage von *Salem* und *Koutecký*<sup>9)</sup> und hat eine Analogie im bevorzugten Angriff von Methyl-Radikalen am difluorierten C-Atom des 1,1,2-Trifluorethylens<sup>10)</sup>.

Im Bild der Grenzorbitaltheorie<sup>3,11)</sup> läßt sich der bevorzugte Angriff nucleophiler Radikale am fluorsubstituierten C-Atom mit einer Vergrößerung der  $\alpha$ -ständigen Orbitalkoeffizienten im LUMO des Alkens deuten, weil Fluor ein mesomer elektronenspendender Substituent ist<sup>12)</sup>. Dies zeigen die Geschwindigkeitskonstanten der Tab. 1 bzw. der Abb. 2. Ein  $\beta$ -Fluorsubstituent ( $k_{2b} = 32$ ) verringert die Reaktivität gegenüber nucleophilen Cyclohexyl-Radikalen in ähnlicher Weise wie eine  $\beta$ -Methylgruppe ( $k_{2d} = 30$ ). Interessanterweise wirkt auch die Acetoxygruppe in **1c** als Elektronendonator. Sie verlangsamt die Reaktion des Maleinsäureanhydrids um den Faktor 7.5 ( $k_{2c} = 20$ ), obwohl Vinylacetat etwas schneller reagiert als Ethylen<sup>3,13)</sup>. Das größere Gewicht des elektronenspendenden mesomeren Effektes gegenüber dem induktiven Elektronenzug von F und OAc liegt wohl an der Anhydridgruppierung, die zwitterionische Grenzformeln von **1b** und **1c** begünstigt.



Wie erwartet, verringert die Variation der  $\beta$ -Alkylsubstituenten von  $\text{CH}_3$  über  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$  nach  $t\text{-C}_4\text{H}_9$  nur geringfügig die Additionsgeschwindigkeit von Cyclohexyl-Radikalen ( $k_{2d} = 30; k_{2e} = 11; k_{2f} = 10$ ). Wegen des unsymmetrischen Übergangszustandes bei der Addition nucleophiler Radikale an Alkene<sup>3)</sup> macht sich die Raumerfüllung des Substituenten am nicht angegriffenen C-Atom eines Alkens nur unwesentlich in der Reaktivität bemerkbar<sup>3,7)</sup>.

Der  $\beta$ -Phenylsubstituent in **1g** führt ähnlich wie in der Serie der substituierten Acrylsäureester<sup>3)</sup> zu einer Geschwindigkeitsvergrößerung nur um den Faktor 3 ( $k_{2g} = 440$ ). Die Stabilität des entstehenden Benzyl-Radikals ist somit im Übergangszustand der Additionsreaktion noch nicht sichtbar.

**Fazit:** Stereoselektivität, Regioselektivität und Reaktivität der einzelnen Radikalschritte werden nicht von der Stabilität der entstehenden Radikale oder Produkte gelenkt. Dieser „kontrathermodynamische“ Ablauf könnte Anwendung bei der gezielten Synthese von *cis*-substituierten Ringsystemen finden.

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

## Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 125. –  $^1\text{H-NMR}$ : Varian XL-100, Bruker WM-300 ( $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel und TMS als innerer Standard). –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Varian XL-100 ( $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel und TMS als innerer Standard). –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$  als Lösungsmittel und  $\text{C}_6\text{F}_6$  als innerer Standard). – MS: Varian MAT 311 A. – Gaschromatographie: Perkin-Elmer Sigma 3 mit Silicon OV-11, Apiezon L und Dexsil 300 Säulen.

*Umsetzung der Alkylquecksilbersalze mit Maleinsäureanhydriden 1a–g und 11*: Cyclohexylquecksilberchlorid bzw. *tert*-Butylquecksilberchlorid und die Maleinsäureanhydride **1a–g** und **11** wurden in 1:1- bis 2:1-Molverhältnissen in Dichlormethan aufgenommen (10–20proz. Lösungen) und mit einer 1.5molaren Menge (bezogen auf das Alkylquecksilberchlorid) einer gesättigten, wäßrigen Lösung von  $\text{NaBH}_4$  bei 0–5 °C versetzt. Nach 5–20 min wurde mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und i. Vak. destilliert. Kristallisation oder Destillation im Kugelrohrföfen lieferte die analysenreinen Produktgemische aus **3 + 4 + 6** bzw. **9 + 10**.

1) *2-Cyclohexylbutandisäureanhydrid (3a)*: Ausb. s. Tab. 1. Die physikalischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein<sup>14)</sup>.

2) *2-Cyclohexyl-3-fluorbutandisäureanhydrid (3b + 4b) und 2-Cyclohexyl-2-fluorbutandisäureanhydrid (6b)*: Ausb. und Isomerenverhältnis s. Tab. 1. Sdp. 100 °C Badtemp./0.1 Torr. – IR (Film): 1880, 1800  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5.42$  (dd,  $J_{\text{H,F}} = 50$  Hz,  $J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz; 1H in **4b**), 5.58 (dd,  $J_{\text{H,F}} = 50$  Hz,  $J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 1H in **3b**). –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -37.2$  (dd,  $J_{\text{H,F}} = 50$  und 32 Hz, 1F in **4b**), –29 (dd,  $J_{\text{H,F}} = 50$  und 24 Hz, 1F in **3b**), 7.2 (dt,  $J_{\text{H,F}} = 18$  und 11 Hz, 1F in **6b**). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 37.3$  (dt,  $J_{\text{C,F}} = 26$  Hz, C-3 in **6b**), 50.7 (dd,  $J_{\text{C,F}} = 19$  Hz, C-2 in **3b**), 53.0 (dd,  $J_{\text{C,F}} = 19$  Hz, C-2 in **4b**), 85.6 (dd,  $J_{\text{C,F}} = 202$  Hz, C-3 in **3b**), 86.6 (dd,  $J_{\text{C,F}} = 198$  Hz, C-3 in **4b**), 97.6 (d,  $J_{\text{C,F}} = 192$  Hz, C-2 in **6b**).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{FO}_3$  (200.2) Ber. C 59.99 H 6.55 Gef. C 59.98 H 6.69

3) *2-Acetoxy-3-cyclohexylbutandisäureanhydrid (3c + 4c)*: Ausb. und Isomerenverhältnis s. Tab. 1. Sdp. 150 °C Badtemp./0.01 Torr. – IR (Film): 1875, 1800, 1760  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.13$  (s, 3H in **4c**), 2.21 (s, 3H in **3c**), 3.05 (m, 1H in **4c**), 3.23 (dd,  $J = 9.5$  und 2.0 Hz, 1H in **3c**), 5.51 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1H in **4c**), 5.90 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H in **3c**).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5$  (240.3) Ber. C 59.98 H 6.71 Gef. C 59.68 H 6.97

4) *2-Cyclohexyl-3-methylbutandisäureanhydrid (3d + 4d) und 2-Cyclohexyl-2-methylbutandisäureanhydrid (6d)*: Ausb. und Isomerenverhältnis s. Tab. 1. Umkristallisation aus Petrolether lieferte die *cis*-Verbindung **3d**: Schmp. 72–73 °C. – IR (KBr): 1840, 1770  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.34$  (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 2.93 (dd,  $J = 9.5$  und 3.5 Hz, 1H), 3.24 (dq,  $J = 9.5$  und 7.0 Hz, 1H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 9.29$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 38.76 (d, 3-C), 50.23 (d, 2-C).

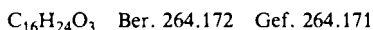
Die spektroskopischen Daten für **4d** und **6d** wurden der Mischung entnommen:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.44$  (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H in **4d**), 1.48 (s, 3H in **6d**), 2.66 (dd, 6.5 und 4.5 Hz, 1H in **4d**), 2.59 (d,  $J = 19$  Hz, 1H in **6d**), 2.93 (d,  $J = 19$  Hz, 1H in **6d**). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 16.72$  (q,  $\text{CH}_3$  in **4d**), 22.3 (q,  $\text{CH}_3$  in **6d**), 38.03 (d, C-3 in **4d**), 53.85 (d, C-2 in **4d**).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (196.3) Ber. C 67.35 H 8.22 Gef. C 67.41 H 8.34

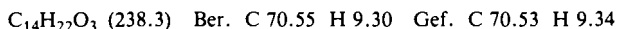
5) *2,3-Dicyclohexylbutandisäureanhydrid (3e + 4e)*: Ausb. und Isomerenverhältnis s. Tab. 1. Sdp. 160 °C (Badtemp.)/0.01 Torr. Aus der Isomerenmischung wurden die spektroskopischen Daten für **3e** entnommen: IR (KBr): 1845, 1770  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.7$ –2.4 (m, 22H), 2.88 (mc, 2H).

Isomerisierung von 265 mg (1.0 mmol) einer 80:20-Mischung aus **3e** und **4e** mit 100 mg (0.99 mmol) Triethylamin in 3 ml Dichlormethan lieferte nach 8 h bei 20 °C und Umkristallisation aus

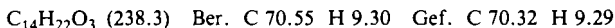
Petrolether 200 mg (75%) des reinen *trans*-Isomeren **4e**: Schmp. 60–61 °C. – IR (KBr): 1845, 1770  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.7\text{--}2.1$  (m, 22H), 2.74 (d,  $J = 3.5$  Hz, 2H). Diese schon in der Literatur<sup>15)</sup> ohne stereochemische Zuordnung beschriebene Substanz widersetzt sich der Elementaranalyse. Die Molmasse wurde massenspektrometrisch bestimmt.



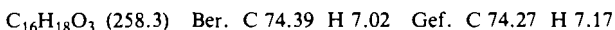
6) *2-tert-Butyl-3-cyclohexylbutandisäureanhydrid* (**3f** + **4f**): Ausb. und Isomerenverhältnis in Tab. 1. Umkristallisation lieferte das *cis*-Isomere **3f**: Schmp. 97–98 °C. – IR (KBr): 1840, 1770  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.8\text{--}2.1$  (m, 11H), 1.22 (s, 9H), 2.9–3.1 (m, 2H).



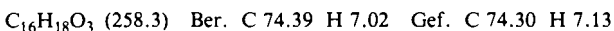
Isomerisierung von 370 mg (1.55 mmol) der *cis*-Verbindung **3f** mit 200 mg (1.98 mmol) Triethylamin in 3 ml Dichlormethan lieferte nach 8 h bei 20 °C und Umkristallisation aus Petrolether 320 mg (86%) des *trans*-Isomeren **4f**: Schmp. 88–89 °C. – IR (KBr): 1840, 1770  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : 0.9–2.0 (m, 11H), 1.05 (s, 9H), 2.56 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 2.76 (dd,  $J = 4.0$  und 2.6 Hz, 1H).



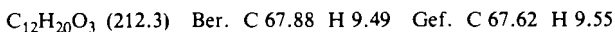
7) *2-Cyclohexyl-3-phenylbutandisäureanhydrid* (**3g** + **4g**): Ausb. und Isomerenverhältnis s. Tab. 1. Aus der Isomerenmischung wurden die spektroskopischen Daten für **3g** entnommen: IR (KBr): 1860, 1790  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : 3.0–3.4 (m, 1H), 4.46 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H).



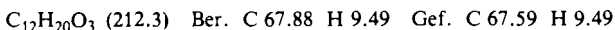
Isomerisierung von 520 mg (2.01 mmol) des 73:27-Gemisches aus **3g** und **4g** mit 2.0 g (19.8 mmol) Triethylamin in 2 ml Dichlormethan lieferte nach 8 h bei 20 °C und Umkristallisation aus Petrolether 350 mg (67%) der *trans*-Verbindung **4g**: Schmp. 101–102 °C. – IR (KBr): 1860, 1790  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.16$  (dd,  $J = 6.5$  und 4.5 Hz, 1H), 4.08 (d,  $J = 6.5$  Hz, 1H).



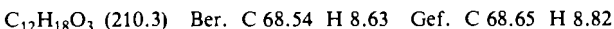
8) *2,3-Di-tert-butylbutandisäureanhydrid* (**9** + **10**): Ausb. 93% eines 60:40-Gemisches aus **9** und **10**. Sdp. 80 °C Badtemp./0.02 Torr. Aus diesem Gemisch wurden die spektroskopischen Daten für **9** entnommen: IR (Film): 1860, 1780  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.25$  (s, 18H), 3.05 (s, 2H).



Isomerisierung von 440 mg (2.07 mmol) des 60:40-Isomerengemisches aus **9** und **10** mit 1.0 g (9.9 mmol) Triethylamin in 5 ml Petrolether lieferte nach 2 h bei 20 °C und Umkristallisation aus Petrolether 350 mg (80%) der *trans*-Verbindung **10**: Schmp. 114 °C. – IR: 1860, 1780  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : 1.05 (s, 18H), 2.60 (s, 2H).



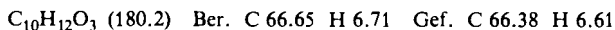
9) *2-Cyclohexyl-2,3-dimethylbutandisäureanhydrid* (**13** + **14**): Ausb. 55% eines 87:25-Gemisches aus **13** und **14**. Sdp. 115 °C Badtemp./0.5 Torr. – IR (Film): 1840, 1770  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.27$  (s, 6H von **14**), 1.28 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3H von **14**), 1.30 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3H von **13**), 1.38 (s, 6H von **13**), 2.90 (q,  $J = 7.5$  Hz, 1H von **13**), 3.04 (q,  $J = 7.5$  Hz, 1H von **14**).



210 mg (1.0 mmol) eines 75:25-Gemisches aus **13** und **14** isomerisierten bei Zugabe von 100 mg (0.99 mmol) Triethylamin in 5 ml Ether innerhalb von 24 h bei 20 °C ohne Substanzverlust zu einem 30:70-Gemisch aus **13** und **14**.

*Cyclohexylmaleinsäureanhydrid* (**1e**): 3.00 g (12.5 mmol) eines 94:6-Gemisches der 2-Acetoxy-3-cyclohexylbutandisäureanhydride (**3c** und **4c**) erhitze man 20 min mit 2.50 g (25 mmol) Triethylamin in 30 ml Aceton zum Sieden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 30 ml Dichlormethan aufgenommen, mit 10 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-

lösung und 10 ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Abdestillieren des Lösungsmittels und Destillation im Kugelrohrföfen bei  $110^\circ\text{C}$  Badtemp./0.1 Torr lieferten 1.06 g (47%) an Cyclohexylmaleinsäureanhydrid. Schmp.  $37.0-37.5^\circ\text{C}$ . – IR (KBr): 3120, 1840, 1780,  $1640\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.7-3.2$  (m, 11H), 6.50 (d,  $J = 1.5\text{ Hz}$ , 1H).



Fluormaleinsäureanhydrid (**1b**) und Phenylmaleinsäureanhydrid (**1g**) wurden uns von Frau Prof. C. Schneider/Köln zur Verfügung gestellt. Die Synthese von Acetoxymaleinsäureanhydrid (**1e**)<sup>16</sup> und tert-Butylmaleinsäureanhydrid (**1f**)<sup>17</sup> erfolgte nach Literaturvorschrift.

**Konkurrenzkinetische Messungen:** Die konkurrenzkinetischen Messungen wurden, wie kürzlich<sup>6</sup>) beschrieben, mit dem gut löslichen Cyclohexylquecksilberacetat durchgeführt. Dabei wurden 70 mg (0.2 mmol) Cyclohexylquecksilberacetat und ein mindestens 10molarer Überschuß aus Mischungen von **1a–g** bzw. **11** mit den Alkenen Acrylsäure-methylester, Acrylonitril,  $\alpha$ -Chloracrylonitril und Fumarodinitril in 5–10 ml Dichlormethan gelöst. Bei  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  versetzte man rasch mit einer Lösung von 30 mg (0.80 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 0.5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Nach 5 min wurde vom ausgefallenen Quecksilber über  $\text{MgSO}_4$  abfiltriert und nach teilweisem Einengen der Lösung die Produktzusammensetzung gaschromatographisch bestimmt. Gemäß dem analytischen Ausdruck für Reaktionen pseudoerster Ordnung ließen sich durch Variation der Alkenmischungen die Konkurrenzkonstanten graphisch ermitteln und in die rel. Geschwindigkeitskonstanten der Tab. 1 umrechnen.

- 1) B. Giese und J. Meister, Chem. Ber. **110**, 2558 (1977).
- 2) A. P. Kozikowski, T. R. Nieduzak und J. Scripko, Organometallics **1**, 657 (1982); S. Danishefsky, S. Chackalamannil und B. J. Uang, J. Org. Chem. **47**, 2231 (1982); J. Barluenga, J. Lopez-Prado, P. J. Campos und G. Asensio, Tetrahedron **39**, 2863 (1983).
- 3) B. Giese, Angew. Chem. **95**, 771 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 753 (1983).
- 4) L. E. Erickson, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1867 (1965).
- 5) B. Giese und J. Meixner, Tetrahedron Lett. **1977**, 2783.
- 6) B. Giese, G. Kretzschmar und J. Meixner, Chem. Ber. **113**, 2787 (1980).
- 7) B. Giese und S. Lachhein, Angew. Chem. **93**, 1016 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 967 (1981).
- 8) C. Hansch und A. J. Leo, Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, Wiley, New York 1979.
- 9) V. Boniacić-Koutecký, J. Koutecký und L. Salem, J. Am. Chem. Soc. **99**, 842 (1977).
- 10) J. M. Tedder und J. C. Walton, Tetrahedron **36**, 701 (1980).
- 11) I. Fleming, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 12) F. Bernardi, A. Mangini, N. D. Epiotis, J. R. Larson und S. Shaik, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7465 (1977); E. R. Vorpapel, J. Streitwieser und S. D. Alexandros, J. Am. Chem. Soc. **103**, 3777 (1981).
- 13) B. Giese und G. Kretzschmar, Chem. Ber. **116**, 3267 (1983).
- 14) W. S. Johnson, R. P. Linstead und R. R. Whetstone, J. Chem. Soc. **1950**, 2219.
- 15) A. R. Murray und T. W. J. Taylor, J. Chem. Soc. **1937**, 1450.
- 16) A. Wohl und C. Österlin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 1686 (1929).
- 17) S. R. Jensen und J. Munch-Petersen, Acta Chem. Scand. **21**, 1963 (1967).

[377/83]