

Umpolungsreaktionen mit dem Malonyl-Radikal

Bernd Giese*, Hans Horler und Michael Leising

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

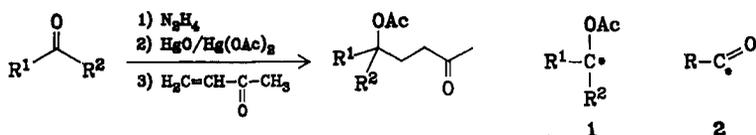
Eingegangen am 3. Juni 1985

Das Malonyl-Radikal **3** läßt sich aus Chlor- oder Brommalonester mit Tributylzinnhydrid in einer Radikalkettenreaktion erzeugen. Dieses Radikal reagiert mit Enolethern **6** zu den Additionsprodukten **7** oder den Substitutionsprodukten **10**. Bei der Bildung von **7** werden die Adduktradikale **12** durch Zinnhydrid, bei der Bildung von **10** durch den Brommalonester abgefangen. Anschließende HBr-Abspaltung liefert die Substitutionsprodukte **10**. Konkurrenzkinetische Messungen mit den substituierten Styrolen **14** zeigen, daß das Malonyl-Radikal **3** elektrophile Eigenschaften besitzt. So reagiert es mit dem Enamin **14f** 23mal rascher als mit dem estersubstituierten Alken **14b** (Tab. 1).

Reaction with Umpolung of the Malonyl Radical

The malonyl radical **3** can be generated from chloro- or bromomalonate in a radical chain reaction. This radical reacts with enol ethers **6** to addition products **7** or substitution products **10**. During the formation of **7** the adduct radicals **12** are trapped by tin hydride whereas the formation of **10** occurs via bromine abstraction from bromomalonate. Succeeding HBr elimination gives the substitution products **10**. Kinetic experiments with substituted styrenes show that malonyl radical **3** is an electrophile. It reacts 23 times faster with enamine **14f** than with the ester-substituted alkene **14b** (Table 1).

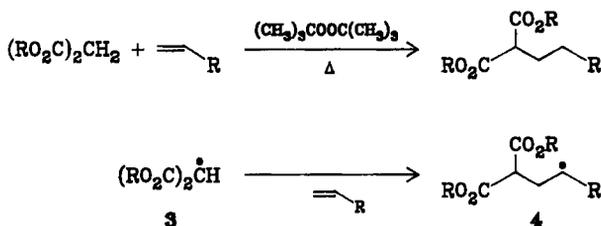
Seit einigen Jahren findet die Radikalchemie zum Aufbau des CC-Bindungsgerüsts von Zielmolekülen durch intramolekulare und intermolekulare Additionsreaktionen breite Anwendung¹⁾. Diese Synthesen zeichnen sich durch ihre milden Reaktionsbedingungen, ihre kurzen Reaktionszeiten und ihre hohen Chemoselektivitäten aus. Ein weiteres Merkmal liegt darin, daß über radikalische CC-Bindungsbildungen Produkte leicht zugänglich gemacht werden können, die aus der Sicht der Ionenchemie die Produkte der Reaktivitätsumpolung²⁾ sind. So ist in Carbonylverbindungen das Carbonylkohlenstoffatom ein Akzeptoratom, das bevorzugt mit Nucleophilen reagiert, während das CH-acide β -Kohlenstoffatom als Anion und damit als Donoratom in Synthesen fungiert.



Für Radikalreaktionen ist beim Einsatz von Carbonylverbindungen die umgekehrte Reaktionsweise in Synthesen typisch. Erzeugt man ein Radikalzentrum am Carbonylkohlenstoffatom, dann erhält man nucleophile Radikale, während ein Radikalzentrum benachbart zur

Carbonylgruppe elektrophile Eigenschaften besitzt³⁾. So ist mit Ketonen die Verknüpfung des Carbonylkohlenstoffatoms mit elektronenarmen Alkenen („Michael-Systemen“) möglich⁴⁾, weil das intermediär durchlaufende Radikal **1** nucleophil ist^{3,5)}. Auch die durch H-Abstraktionen aus Aldehyden erzeugten Acyl-Radikale **2** sind Nucleophile und addieren sich rasch an elektronenarme heterocyclische Salze^{6a)} und Alkene^{6b)}.

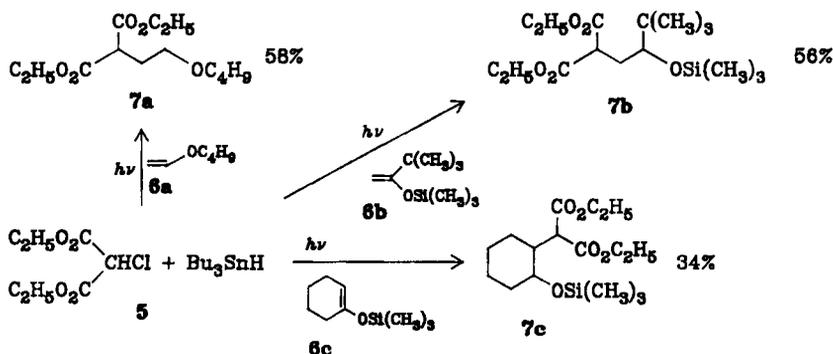
Die elektrophilen Eigenschaften von carbonylsubstituierten Radikalen zeigen die Additionen von Malonsäureestern an 1-Alkene⁷⁾, die keine elektronenziehenden Substituenten tragen. Diese Reaktionen werden thermisch mit Radikalinitiatoren gestartet, wobei Malonyl-Radikale **3** durchlaufen werden. Um die Radikalkette aufrecht zu halten, muß man hierbei mit einem großen Überschuß an Malonester arbeiten, damit die H-Einfangreaktion durch das Adduktradikal **4** schneller abläuft als die Oligomerisierung und die Radikalrekombination bzw. Disproportionierung. Außerdem benötigen diese Synthesen recht hohe Temperaturen, so daß die präparative Anwendung dieser Methode stark begrenzt ist.



Wir haben nun beobachtet, daß mit Bu_3SnH als H-Donor und Chlor- bzw. Brommalonester als Quelle für die Malonyl-Radikale⁸⁾ diese Umsetzungen unter milden Bedingungen durchgeführt werden können, wobei sich insbesondere die elektronenreichen Enoether als Alkene für die CC-Verknüpfungsreaktionen eignen.

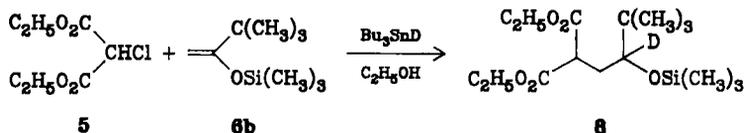
A. Synthesen

Bei der Umsetzung des Chlormalonesters **5** mit den Enoethern **6** in Gegenwart von Bu_3SnH entstanden bei Bestrahlung die CC-Verknüpfungsprodukte **7** in 30–60proz. Ausbeuten.

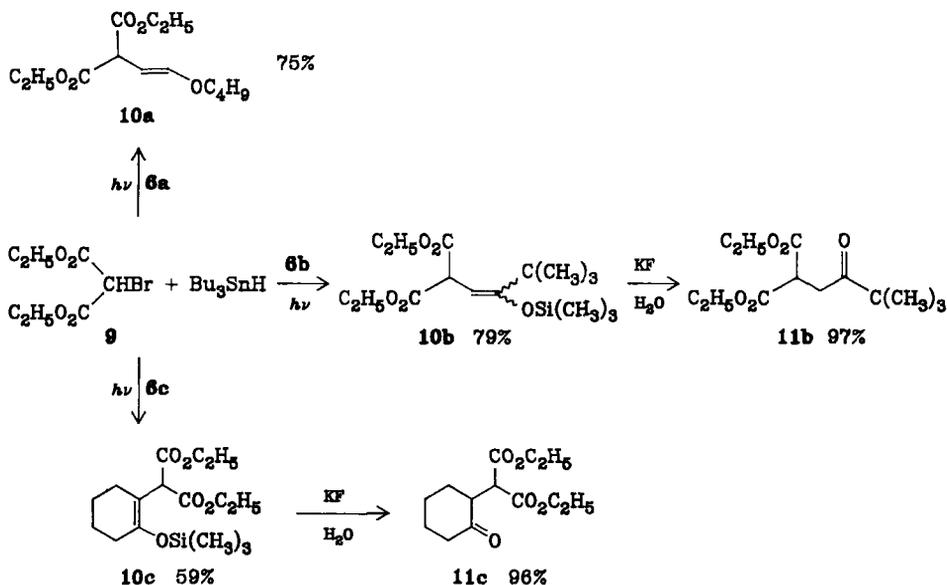


Daß diese Synthesen nach einem Radikalkettenmechanismus³⁾ ablaufen, zeigt die Umsetzung des Chlormalonesters **5** mit dem Enoether **6b** und Bu_3SnD in

Ethanol. Hierbei entstand das deuterierte Produkt **8** (95% D-Einbau). Beim Auftreten von Anionen würde durch Protonabstraktion aus Ethanol die undeuterierte Verbindung **7b** entstehen. Kationische Zwischenstufen hätten durch Reaktion mit Ethanol zu Acetalen geführt.

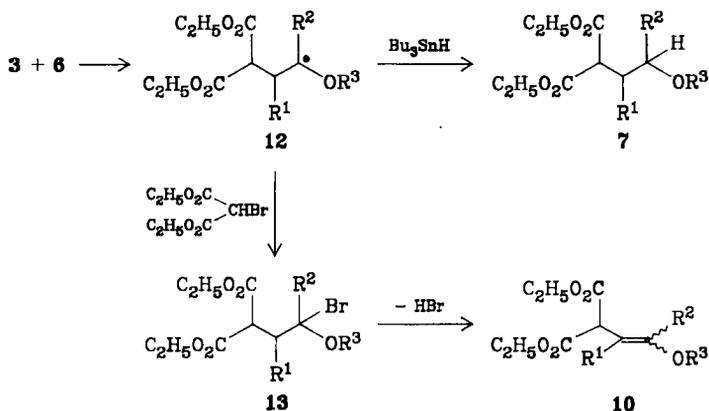


Einen anderen Verlauf nimmt die Reaktion, wenn man anstelle des Chlormalonesters **5** den Brommalonester **9** einsetzt. Anstelle der Additionsprodukte **7** entstanden mit **9** die Substitutionsprodukte **10**, von denen die Silylenolether **10b,c** nahezu quantitativ mit Kaliumfluorid in die Ketone **11b,c** umgewandelt werden konnten.



Daß die Reaktion mit Brommalonester ebenfalls nach einem Radikalmechanismus abläuft, zeigten Umsetzungen, bei denen Bu_3SnH vorgelegt und der Brommalonester langsam zutropft wurde. Dabei entstanden die H-Einfangprodukte **7** in Ausbeuten, die den Umsetzungen mit Chlormalonester entsprechen. Vermutlich treten also auch mit Brommalonester Malonyl-Radikale **3** auf, die sich an die Enolether **6** zu den Adduktradikalen **12** anlagern. Diese Adduktradikale können vom H-Donor zu den Additionsprodukten abgefangen werden. Ist die Konzentration von Bu_3SnH zu niedrig, dann erfolgt Bromabstraktion aus dem Brommalonester. Dies führt zu dem labilen Zwischenprodukt **13**, das unter HBr-Eliminierung die Substitutionsprodukte **10** liefert.

Bei der Bildung der Substitutionsprodukte **10** spielt das Zinnhydrid demnach nur die Rolle eines Säurefängers. Deswegen ließen sich die photochemischen Substitutionsreaktionen mit Brommalonester auch durchführen, wenn man Tributylzinnhydrid durch Triethylamin ersetzte. Unter diesen Bedingungen entstanden die Enoether **10 a, b** bzw. **c** in Ausbeuten von 72, 85 bzw. 84%. Wurde die Reaktionslösung nicht bestrahlt, dann unterblieb die CC-Bindungsbildung.



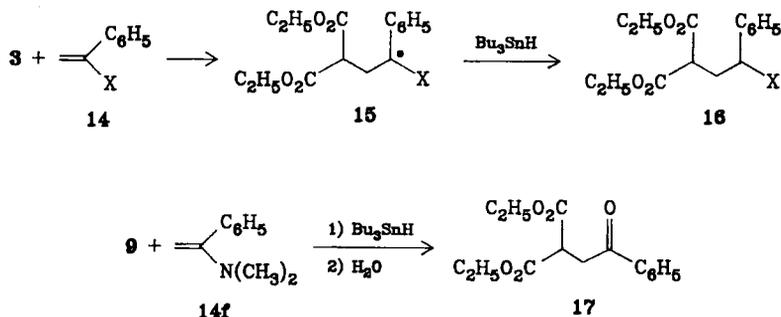
B. Konkurrenzkinetische Experimente

Um nachzuweisen, daß das Malonyl-Radikal elektrophile Eigenschaften besitzt, wurde der Substituenteneinfluß am Alken **14** auf die Additions geschwindigkeit bestimmt. Zur Durchführung der Konkurrenzkinetischen Messungen wählte man einen so großen Alkenüberschuß, daß nach pseudo-erster Ordnung ausgewertet werden konnte. Diese Methode hatte sich zur Bestimmung der polaren Effekte von Alkyl-Radikalen schon bewährt⁹⁾.

Die Radikale wurden aus Brommalonester **9** mit Bu_3SnH in siedendem Toluol erzeugt, wobei α, α' -Azoisobutyronitril als Kettenstarter diente. Die Malonyl-Radikale fing man mit Paaren der Alkene **14** zu den Adduktradikalen **15** ab, die von Bu_3SnH in die Produkte **16** übergeführt wurden. Bromefang trat beim Einsatz des Enamins auf, so daß Umsetzungen mit **14f** nach wäßriger Aufarbeitung das Keton **17** lieferten. In der Reaktion mit dem Enoether **14e** zeigt das Gaschromatogramm die Bildung von 1–2% eines Nebenproduktes an, das ebenfalls aus dem Bromefangprodukt entstanden sein könnte. In den Konkurrenzkinetischen Experimenten erfolgte die quantitative Analyse der Produktzusammensetzung gaschromatographisch.

Die Daten der Tab. 1 zeigen, daß bei der Addition des Malonyl-Radikals **3** an die Styrole **14** der Ersatz der Estergruppe durch den Dimethylamino-Substituenten einen geschwindigkeitserhöhenden Effekt von 23 besitzt (110°C). Dagegen verringert sich mit Cyclohexyl-Radikalen beim Übergang der Estergruppe zum Methylsubstituenten die Geschwindigkeit um den Faktor 42 (20°C). Dies zeigt, daß im Gegensatz zum nucleophilen Cyclohexyl-Radikal das Malonyl-Radikal elektrophile Eigenschaften besitzt¹⁰⁾. Die Wechselwirkung zwischen dem SOMO des Ra-

dikals und dem HOMO des Alkens wird zum dominierenden Effekt^{3,10}, weil die elektronenziehenden Estergruppen die SOMO-Energie des Radikals absenken.



Tab. 1. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten des Malonyl-Radikals **3** (110°C) und des Cyclohexyl-Radikals (20°C) mit den Styrolderivaten **14**, sowie Ausbeuten der CC-Verknüpfung des Brommalonesters mit **14**

	Alken 14 X	Rel. Additions- geschwindigkeit ^{a)} $\text{HC}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$		Ausbeuten mit Brommalonester (%)
a	CN		440	
b	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	1.0	42	26
c	C_6H_5	3.5	3.6	45
d	CH_3	3.7	1.0	48
e	OCH_3	2.7		45
f	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	23		16 ^{c)}

^{a)} Mittlerer Fehler $\pm 5\%$. — ^{b)} Lit.³⁾. — ^{c)} Ausb. an Keton **17**.

Daß beim Einsatz des Enamins **14f** in der Synthese das CC-Verknüpfungsprodukt nur zu 16% gebildet wurde, liegt wohl an der Labilität der Enamine. Die konkurrenzkinetischen Messungen wurden in verdünnten Lösungen mit kurzen Reaktionszeiten durchgeführt, so daß eine Zersetzung weitgehend zurückgedrängt werden konnte. Wie bei den Messungen pseudo-erster Ordnung üblich, wurden die Konzentrationsverhältnisse der Alkene zur Bestimmung der rel. Geschwindigkeitskonstanten variiert. Dies führte auch mit (Dimethylamino)styrol bei der Auftragung gegen die Produktverhältnisse zu Geraden, die durch den Nullpunkt gingen.

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

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 125. — ¹H-NMR: Varian XL-100, Bruker WM-300 (CDCl_3 als Lösungsmittel und TMS als innerer Standard). — MS: Varian MAT 311A, Varian CH-4B, Kopplung über Watson-Biemann-Separator. — Gaschromatographie: Perkin-Elmer Sigma 3 mit SE 30 (15%) und Carbowax 20 M (10%) Säulen.

1) Synthese der Additionsprodukte

A) Mit *Chlormalonester*: Zu 584 mg (3.00 mmol) Chlormalonsäure-diethylester (**5**), 3.00 mmol des Enolethers **6** in 45 ml THF wurden unter N₂ und Bestrahlen mit einer 125 W-Photolampe innerhalb von 5 min 1.16 g (4.00 mmol) Tributylzinnhydrid, gelöst in 6 ml THF, getropft. Nach 30 min wurde i. Vak. eingeengt, der Rückstand in 20 ml Ether aufgenommen, mit 3 ml einer gesättigten, wäßrigen Kaliumfluoridlösung versetzt und 30 min gerührt. Filtrieren über MgSO₄, Einengen und Destillation im Kugelrohr lieferte die Produkte, die nach Chromatographie an Kieselgel (Pentan:Ether = 2–10:1) und anschließender Destillation analysenrein waren.

(2-*Butoxyethyl*)malonsäure-diethylester (**7a**): Ausb. 445 mg (58%). Sdp. 145–148°C (Ofentemperatur/15 Torr). – IR (Film): 1060 (C–O), 1740 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 0.90 (t, 3H, J = 7.3 Hz), 1.25 (t, 6H, J = 7.1 Hz), 1.35 (mc, 2H), 1.49 (mc, 2H), 2.16 (mc, 2H), 3.44 (t, 2H, J = 6.1 Hz), 3.55 (t, 1H, J = 7.3 Hz), 3.89 (t, 2H, J = 6.5 Hz), 4.20 (q, 4H, J = 7.1 Hz).

C₁₃H₂₄O₅ (260.3) Ber. C 59.98 H 9.29 Gef. C 59.99 H 9.35

[3,3-*Dimethyl-2-(trimethylsilyloxy)butyl*]malonsäure-diethylester (**7b**): Ausb. 559 mg (56%). Sdp. 138–140°C (Ofentemperatur/15 Torr). – IR (Film): 840, 870, 1250 (C–Si), 1740 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 0.13 (s, 9H), 0.88 (s, 9H), 1.27, 1.29 (2t, 6H, J = 7.1 Hz), 1.77 (ddd, 1H, J = 3.1, 11, 14 Hz), 2.18 (ddd, 1H, J = 1.8, 12, 14 Hz), 3.29 (dd, 1H, J = 1.8, 11 Hz), 3.52 (dd, 1H, J = 3.1, 12 Hz), 4.19–4.29 (m, 4H).

C₁₆H₃₂O₅Si (332.5) Ber. C 57.80 H 9.70 Gef. C 57.86 H 9.63

Löste man den Enolether **6b** und den Chlormalonsäure-diethylester (**5**) in THF, das 15 mmol Ethanol enthielt, und führte die Reaktion mit Tributylzinndeuterid durch, so wurden 465 mg (47%) des deuterierten Produktes **8** erhalten. Das NMR-Spektrum der deuterierten Verbindung **8** unterschied sich von dem undeuterierten Produkt **7b** in den folgenden Signalen: ¹H-NMR: δ = 1.76 (dd, 1H, J = 3.1, 14 Hz), 2.17 (dd, 1H, J = 12, 14 Hz); im NMR-Spektrum von **8** war bei δ = 3.29 keine Absorption festzustellen. – MS (70 eV): m/z = 318 (10%, M⁺ – CH₃), 288 (8, M – OC₂H₅), 276 (100, M⁺ – C₂H₅), 230 (8, C₁₀H₁₆DO₄Si⁺), 202 (56, C₉H₁₆DO₃Si⁺), 75 (5, HOSi(CH₃)₂⁺), 73 (16, Si(CH₃)₃⁺). Aus dem Massenverhältnis 276:275 wurde ein D-Einbau von 95% bestimmt.

[2-(*Trimethylsilyloxy*)cyclohexyl]malonsäure-diethylester (**7c**): Ausb. 337 mg (34%). Sdp. 135–138°C (Ofentemperatur/0.08 Torr). – IR (Film): 840, 880, 1250 (C–Si), 1740 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 0.06, 0.10 (2s, 9H), 1.19–2.25 (m, 16H), 3.43 (d, 1H, J = 11 Hz), 4.12–4.27 (m, 4H).

C₁₆H₃₀O₅Si (330.5) Ber. C 58.15 H 9.15 Gef. C 58.20 H 9.35

B) Mit *Brommalonester*: Zu 10.0 mmol eines Enolethers **6** und 757 mg (2.60 mmol) Tributylzinnhydrid in 30 ml THF tropfte man unter N₂ und Bestrahlen mit einer 125 W-Photolampe innerhalb von 20 min eine Lösung aus 478 mg (2.00 mmol) Brommalonsäure-diethylester zu. Nach weiteren 30 min wurde das überschüssige Alken und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 15 ml Ether aufgenommen, mit 2 ml gesättigter, wäßriger Kaliumfluoridlösung versetzt und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Filtrieren über MgSO₄, Einengen und Destillieren lieferte die Produkte **7**, die nach Chromatographie an Kieselgel (Pentan:Ether = 2–10:1) und anschließender Destillation analysenrein waren. **7a**: 52% Ausb.; **7b**: 54% Ausb.; **7c**: 37% Ausb.

2) Synthese der Substitutionsprodukte

A) Mit Tributylzinnhydrid: Zu 717 mg (3.00 mmol) Brommalonsäure-diethylester und 15 mmol des Enolethers **6**, gelöst in 45 ml THF, wurden innerhalb von 5 min unter Bestrahlung mit einer 125 W-Photolampe 1.16 g (4.00 mmol) Tributylzinnhydrid in 6 ml THF zugetropft. Nach 30 min destillierte man das Lösungsmittel und das überschüssige Alken ab, nahm den Rückstand in 20 ml Ether auf und rührte 30 min mit 3 ml einer gesättigten, wäßrigen Kaliumfluoridlösung. Filtrieren über $MgSO_4$ und Destillation lieferte Rohprodukte, die nach Chromatographie (Pentan:Ether = 5:1) und Destillation analysenrein waren.

(2-Butoxyethyl)malonsäure-diethylester (**10a**): Ausb. 581 mg (75%). Sdp. 68–70°C (Ofentemperatur/0.07 Torr). — IR (Film): 1035, 1250 (C—O), 1660 (C=C), 1735 cm^{-1} (C=O). — 1H -NMR für *trans*-**10a**: δ = 0.93 (t, 3H, J = 7.3 Hz), 1.27 (t, 6H, J = 7.1 Hz), 1.19–1.73 (m, 4H), 3.73 (t, 2H, J = 6.5 Hz), 3.84 (d, 1H, J = 10 Hz), 4.22 (q, 4H, J = 7.1 Hz), 4.96 (dd, 1H, J = 13 Hz). — 1H -NMR für *cis*-**10a**: δ = 0.92 (t, 3H, J = 7.3 Hz), 1.27 (t, 6H, J = 7.1 Hz), 1.20–1.69 (m, 4H), 3.79 (t, 2H, J = 6.5 Hz), 4.20 (q, 4H, J = 7.1 Hz), 4.53 (d, 1H, J = 9.1 Hz), 4.70 (dd, 1H, J = 6.0, 9.1 Hz), 6.22 (d, 1H, J = 6.0 Hz). Das *trans*:*cis*-Isomerenverhältnis betrug 53:47.

$C_{13}H_{22}O_5$ (258.3) Ber. C 60.45 H 8.58 Gef. C 60.25 H 8.53

[3,3-Dimethyl-2-(trimethylsilyloxy)-1-butenyl]malonsäure-diethylester (**10b**): Ausb. 784 mg (79%). Sdp. 74–76°C (Ofentemperatur/0.05 Torr). — IR (Film): 850 (C—Si), 1030 (C—O), 1250 (C—Si), 1650 (C=C), 1735 cm^{-1} (C=O). — 1H -NMR: δ = 0.13, 0.26 (2s, 9H), 0.87, 1.08 (2s, 9H), 1.26 (t, 6H, J = 7.1 Hz), 4.19 (q, 4H, J = 7.1 Hz), 4.26 (d, 1H, 10 Hz), 4.91 (d, 1H, 10 Hz).

[2-(Trimethylsilyloxy)-1-cyclohexen-1-yl]malonsäure-diethylester (**10c**): Ausb. 581 mg (59%). Sdp. 133–135°C (Ofentemperatur/0.05 Torr). — IR (Film): 850, 1250 (C—Si), 1660 (C=C), 1740 cm^{-1} (C=O). — 1H -NMR: δ = 0.15 (s, 9H), 1.24 (t, 6H, J = 7.1 Hz), 1.37–2.17 (m, 8H), 4.09–4.27 (m, 5H).

$C_{16}H_{28}O_5Si$ (328.5) Ber. C 58.51 H 8.59 Gef. C 58.41 H 8.56

B) Mit Triethylamin: 478 mg (2.00) Brommalonsäure-diethylester und 10 ml eines Alkens **6**, gelöst in 30 ml THF, wurden unter Bestrahlung mit einer 125 W-Photolampe erhitzt. Nach Siedebeginn versetzte man mit 260 mg (2.6 mmol) Triethylamin und filtrierte den Niederschlag nach 1 h ab. Einengen der Reaktionslösung und Destillation des Rückstandes im Kugelrohr lieferte die Reaktionsprodukte: **10a**: 72% Ausb.; **10b**: 85% Ausb.; **10c**: 84% Ausb.

C) Solvolyse der Silylenolether **10b, c**: 0.30 mmol der Silylenolether **10b, c** wurden 1 h bei Raumtemp. in 5 ml mit Kaliumfluorid gesättigtem Aceton gerührt. Einengen der Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in 10 ml Diethylether, Filtration und Destillation lieferte die Reaktionsprodukte **11b** bzw. **11c** in 97 bzw. 96% Ausb.

Die Ketone **11** ließen sich auch ohne Isolierung der Silylenolether aus den Alkenen **6** in einer Eintopfreaktion erhalten. Dabei nahm man nach Umsetzung mit Brommalonester den Rückstand in Aceton auf, sättigte die Lösung mit Kaliumfluorid und arbeitete nach 1 h wie oben beschrieben auf. In diesen mehrstufigen Eintopfsynthesen entstanden die Ketone **11b** bzw. **11c** aus den Alkenen **6b** bzw. **6c** in 80 bzw. 65% Ausb.

3) Synthesen mit Styrolderivaten **14**: Zu einer siedenden Lösung von 720 mg (3.0 mmol) Brommalonsäure-diethylester und 30 mmol des Styrolderivates **14** in 20 ml Toluol wurden innerhalb von 5 min 1.2 g (4.0 mmol) Tributylzinnhydrid und 25 mg (0.15 mmol) α, α' -

Azoisobutyronitril, gelöst in 2 ml Toluol, getropft. Nach 40 min Erhitzen unter Rückfluß destillierte man das Lösungsmittel und überschüssiges Alken ab, löste den Rückstand in 15 ml Ether und rührte 45 min mit 2 ml einer gesättigten, wäßrigen Kaliumfluoridlösung. Filtration über $MgSO_4$, Destillation und Chromatographie (Ether: Pentan = 1:3) lieferte die analysenreinen Produkte **16** bzw. **17** in Ausbeuten, die in Tab. 1 zusammengefaßt sind.

[2-(*Ethoxycarbonyl*)-2-phenylethyl]malonsäure-diethylester (**16b**): Sdp. 135–140°C (Ofentemperatur/0.005 Torr). — IR (Film): 1725, 1745 cm^{-1} (C=O). — 1H -NMR: δ = 1.25 (m, 9H), 2.50 (m, 2H), 3.25 (t, 1H, J = 7.5 Hz), 3.95 (m, 1H), 4.20 (m, 6H), 7.30 (s, 5H).

$C_{18}H_{24}O_6$ (336.4) Ber. C 63.94 H 7.77 Gef. C 63.98 H 7.26

(2,2-Diphenylethyl)malonsäure-diethylester (**16c**): Sdp. 163–167°C (Ofentemperatur/0.005 Torr). — IR (Film): 1725, 1745 cm^{-1} (C=O). — 1H -NMR: δ = 1.25 (t, 6H, J = 7.0 Hz), 2.68 (m, 2H), 3.23 (dd, 1H, J = 6.5, 8.5 Hz), 4.00 (m, 1H), 4.15 (m, 4H), 7.25 (m, 10H).

$C_{21}H_{24}O_4$ (340.4) Ber. C 74.09 H 7.10 Gef. C 73.78 H 7.02

(2-Phenylpropyl)malonsäure-diethylester (**16d**): Sdp. 115–117°C (Ofentemperatur/0.006 Torr). — IR (Film): 1725, 1745 cm^{-1} (C=O). — 1H -NMR: δ = 1.25 (m, 9H), 2.18 (m, 2H), 2.74 (m, 1H), 3.17 (dd, 1H, J = 6.5, 8.5 Hz), 4.16 (m, 4H), 7.24 (m, 5H).

$C_{16}H_{22}O_4$ (278.4) Ber. C 69.03 H 7.97 Gef. C 69.50 H 7.97

(2-Methoxy-2-phenylethyl)malonsäure-diethylester (**16e**): Sdp. 128–130°C (Ofentemperatur/0.005 Torr). — IR (Film): 1725, 1745 cm^{-1} (C=O). — 1H -NMR: δ = 1.22 (t, 3H, J = 7.5 Hz), 1.26 (t, 3H, J = 7.5 Hz), 2.28 (m, 2H), 3.18 (s, 3H), 3.65 (dd, 1H, J = 6.5, 8.5 Hz), 4.05 (m, 1H), 4.25 (m, 4H), 7.28 (m, 5H).

$C_{16}H_{22}O_5$ (294.4) Ber. C 64.95 H 8.03 Gef. C 65.12 H 7.85

(2-Oxo-2-phenylethyl)malonsäure-diethylester (**17**): Sdp. 143–145°C (Ofentemperatur/0.008 Torr). — IR (Film): 1685, 1735, 1745 cm^{-1} (C=O). — 1H -NMR: δ = 1.31 (t, 6H, J = 7.5 JHz), 3.64 (d, 2H, J = 7.0 Hz), 4.07 (t, 1H, J = 7.0 Hz), 4.25 (m, 4H), 7.49 (m, 2H), 7.58 (m, 1H), 7.99 (m, 2H).

$C_{15}H_{18}O_5$ (278.3) Ber. C 64.47 H 6.89 Gef. C 64.73 H 6.51

4) *Konkurrenzkinetische Messungen*: Ungefähr 0.2 mmol Brommalonsäure-diethylester, etwa 2.0 mmol des einen Styrolderivats **14** und 2–30 mmol des Konkurrenzalkens wurden in 5 ml Toluol unter N_2 gelöst. Die Lösung erhitze man auf 110°C und tropfte etwa 0.25 mmol Tributylzinnhydrid und ungefähr 0.05 mmol α,α' -Azoisobutyronitril, gelöst in 1 ml Toluol, dazu. Nach 10 min wurde abgekühlt, die Lösung konzentriert und die gebildeten Gemische der Produkte **16** gaschromatographisch analysiert. Hierfür wurden die Flächenfaktoren jeweils in gesonderten Experimenten bestimmt. Die Konkurrenzkonstanten der Tab.1 ergaben sich aus den Steigungen der Geraden, die durch Auftragung des Produktverhältnisses gegen das Alkenverhältnis erhalten wurden.

Beim Arbeiten mit dem Enamin **14f** hydrolysierte man nach Beendigung der Reaktion 10 min mit 1 ml Wasser und analysierte gaschromatographisch das Keton **17**.

¹) D. J. Hart, Science **223**, 883 (1984); B. Giese, Angew. Chem. **97** (1985), im Druck.

²) Zum Begriff der Reaktivitätsumpolung: D. Seebach, Angew. Chem. **91**, 259 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 239 (1979).

³) B. Giese, Angew. Chem. **95**, 771 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 753 (1983).

⁴) B. Giese und U. Erfort, Chem. Ber. **116**, 1240 (1983).

⁵) B. Giese, R. Engelbrecht und U. Erfort, Chem. Ber. **118**, 1289 (1985).

- ⁶⁾ ^{6a)} F. Minisci, *Top. Curr. Chem.* **62**, 1 (1976); ^{6b)} P. Gottschalk und D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **50**, 3498 (1985).
- ⁷⁾ C. Walling und E. S. Huyser, *Org. React.* **13**, 91 (1963).
- ⁸⁾ Auch andere estersubstituierte Radikale lassen sich durch Halogenabstraktion mit Tributylzinn-Radikalen erzeugen: G. A. Kraus und K. Landgrebe, *Tetrahedron Lett.* **25**, 3939 (1984).
- ⁹⁾ B. Giese, G. Kretzschmar und J. Meixner, *Chem. Ber.* **113**, 2787 (1980).
- ¹⁰⁾ Das Malonyldinitril-Radikal ist ebenfalls ein Nucleophil: R. Riemschneider, E. Drechsel-Grau und P. Boldt, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 185.

[127/85]