

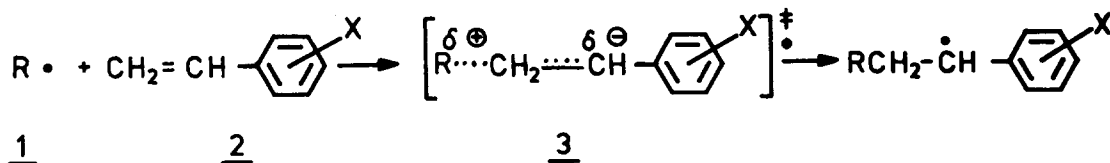
DIE REGIOSELEKTIVITÄT DER ADDITION VON ALKYL-RADIKALEN
AN METHYLMALEINSÄUREANHYDRID

Bernd Giese* und Jürgen Meixner

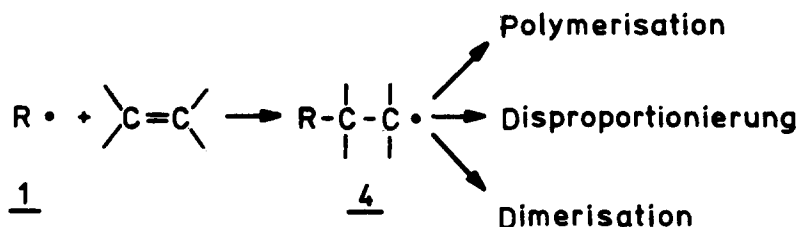
Chemisches Laboratorium der Universität, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

(Received in Germany 20 May 1977; received in UK for publication 20 June 1977)

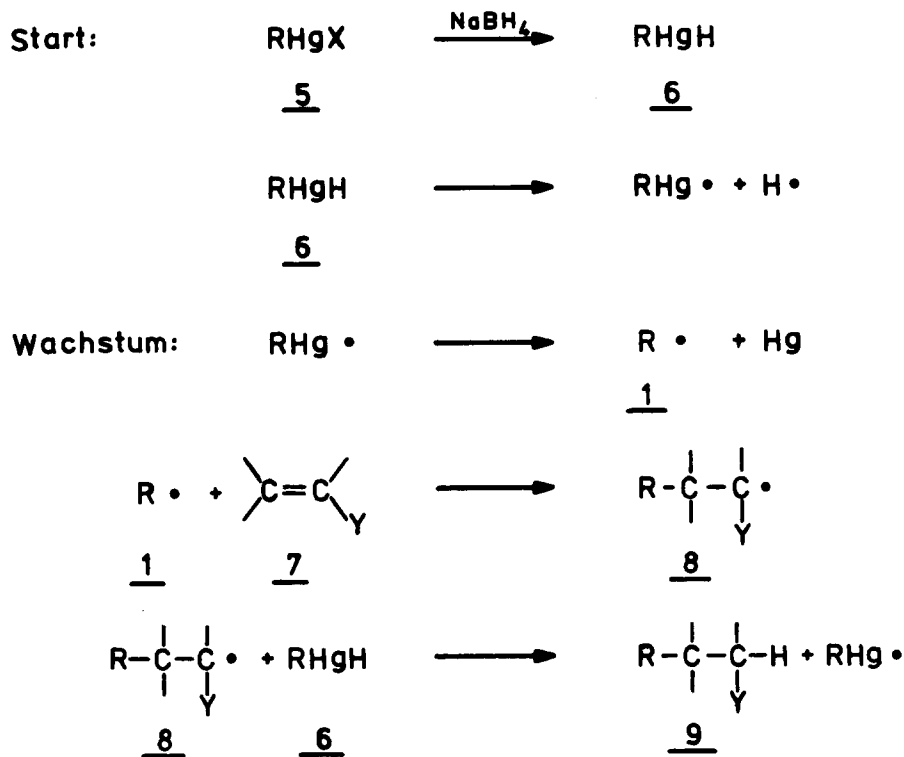
Alkyl-Radikale 1 addieren sich rascher an elektronenarme Olefine¹⁾ und Aromaten²⁾ als an elektronenreiche π -Systeme. Die positiven ρ -Werte bei der Anlagerung von 1 an die Styrole 2 zeigen, daß sich im Übergangszustand 3 negative Ladung am benzyllischen C-Atom angereichert hat³⁾. Die elektronenreichen Alkyl-Radikale 1 sind also Elektronendonator-Radikale, die wie Nucleophile mit C=C-Doppelbindungen reagieren⁴⁾.



Wenn der radikalische Angriff an Alkene allein von diesen polaren Effekten gelenkt wird, dann sollten die Alkyl-Radikale mit ungleich substituierten Olefinen bevorzugt am höher alkylierten C-Atom angreifen⁵⁾, an dem die Elektrodichte am geringsten ist⁶⁾. Während aus der Regioselektivität⁷⁾ elektronenarmer Radikale bekannt ist, daß der Angriff zum geringen Teil auch am höher alkylierten C-Atom des Alkens erfolgt⁸⁾, lagen entsprechende Messungen für elektronenreiche Alkyl-Radikale nicht vor. Der Grund war das Fehlen einer geeigneten Additionsreaktion, bei der die Addukt-Radikale 4 gezielt abgefangen werden können, bevor die Polymerisation, Disproportionierung und Dimerisation zu einem nur ungenau analysierbaren Produktgemisch führen. Erst unsere Beobachtung, daß bei der Umsetzung von Organoquecksilbersalzen 5 mit



NaBH₄ in Gegenwart der Alkene 7 die Addukt-Radikale 8 nahezu quantitativ zu 9 abgefangen werden^{3,9)}, ermöglichte die exakte Bestimmung der Regioselektivität elektronenreicher Alkyl-Radikale. Die Reaktion läuft über einen Radikalketten-Mechanismus ab, in dem vermutlich das bislang noch nicht beobachtete Quecksilberhydrid 6 als H-Überträger wirkt^{3,10)}.



Trägt das Alken 7 einen elektronenziehenden Substituenten Y, dann erfolgt rascher Angriff des elektronenreichen Radikals 1. Dagegen reagiert das elektronenärmere Addukt-Radikal 8 mit 7 so langsam, daß der H-Einfang aus 6 schneller eintritt als die konkurrierende Polymerisation^{3,9)}. Mit ungleich alkylierten, elektronenarmen Olefinen kann somit aus dem Gemisch der H-Einfangsprodukte 9 auf die Regioselektivität der Radikale 1 geschlossen werden. Als Modellsystem wurde Methylmaleinsäureanhydrid (10) gewählt. Die Umsetzung von 10 mit Methyl-, 1-Hexyl- und Cyclohexylquecksilberacetat sowie tert-Butylquecksilberchlorid in Gegenwart von NaBH₄ lieferte über die Addukt-Radikale 11 und 13 die H-Einfangsprodukte 12 und 14.

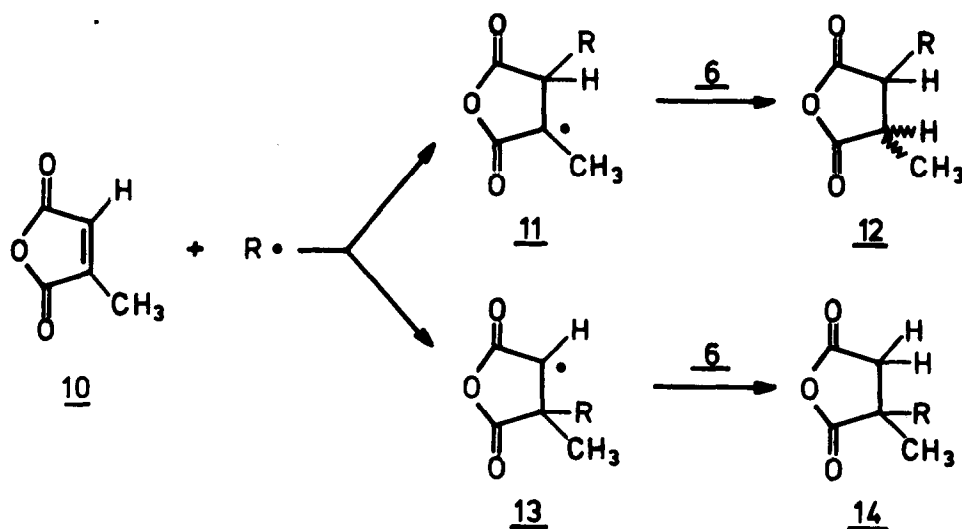


Tabelle 1 Umsetzung der Alkylquecksilbersalze RHgX mit Methylmaleinsäureanhydrid (10) und NaBH₄ in CHCl₃ bei 25°C.

Radikal R	Produktverhältnis <u>12</u> : <u>14</u>
CH ₃	98 : 2
1-C ₆ H ₁₃	97 : 3
c-C ₆ H ₁₁	97 : 3
C(CH ₃) ₃	>99 : <1

Die in Tabelle 1 zusammengefaßten, gaschromatographisch bestimmten Isomeren-gemische zeigen, daß für CH_3 -, $1\text{-C}_6\text{H}_{13}$ - und $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ -Radikale bei 25°C der Angriff am höher alkylierten C-Atom von 10 etwa 2-3% ausmacht. Als Hauptprodukt entsteht jeweils weit überwiegend das Isomere 12, das für tert- C_4H_9 -Radikale als einziges Additionsprodukt nachgewiesen werden konnte. Polare Effekte, die den Angriff der Radikale 1 bevorzugt an das höher alkylierte C-Atom (Bildung von 14) lenken sollten, spielen in diesen Additionen somit nur eine untergeordnete Rolle. Vermutlich sind neben der unterschiedlichen Stabilisierung der Radikale 11 und 13 für die überwiegende Bildung von 12 auch sterische Effekte verantwortlich¹¹⁾, wie aus dem Fehlen des Anlagerungsproduktes 14 mit dem sperrigen tert-Butyl-Radikal geschlossen werden kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur:

- 1) P.I.Abell in C.H.Bamford, C.F.H.Tipper: Comprehensive Chemical Kinetics. Bd. 18, Elsevier, Amsterdam 1976.
- 2) F.Minisci, Top.Curr.Chem. 62, 1 (1976).
- 3) B.Giese, J.Meister, Angew.Chem. 89, 178 (1977); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 16, 178 (1977).
- 4) Die Bezeichnung der Alkyl-Radikale als nucleophile Teilchen wird auch für die H-Abstraktion aus Toluolderivaten benutzt: R.W.Henderson, J.Am.Chem.Soc. 97, 213 (1975).
- 5) V.Boniacic-Koutecky, J.Koutecky, L.Salem, J.Am.Chem.Soc. 99, 842 (1977).
- 6) L.Libit, R.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 96, 1370 (1974).
- 7) Der Begriff "Regioselektivität" wurde von H.Hassner, F.Boerwinkel, J.Am.Chem.Soc. 90, 216 (1968) eingeführt. Nach einem Vorschlag von G.Ege sollte man in Anlehnung an Begriffe wie Stereoselektivität, Diastereoselektivität bzw. Enantioselektivität besser von "Konstitutionsselektivität" sprechen: G.Ege, K.Gilbert, H.Franz, Synthesis, im Druck.
- 8) G.J.Janz, N.H.Gac, A.R.Manahan, W.J.Leahy, J.Org.Chem. 30, 2075 (1965); D.P.Johari, H.W.Sidebottom, J.M.Tedder, J.C.Walton, J.Chem.Soc.(B), 1971, 95; J.I.G.Cadogan, I.H.Sadler, J.Chem.Soc.(B), 1966, 1191; H.J.Hefter, T.A.Hecht, G.S.Hammond, J.Am.Chem.Soc. 94, 2793 (1972).
- 9) B.Giese, J.Meister, Chem.Ber. 110 (1977) im Druck.
- 10) C.L.Hill, G.M.Whitesides, J.Am.Chem.Soc. 96, 870 (1974).
- 11) C.Rüchardt, Angew.Chem. 82, 845 (1970); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 9, 830 (1970).