

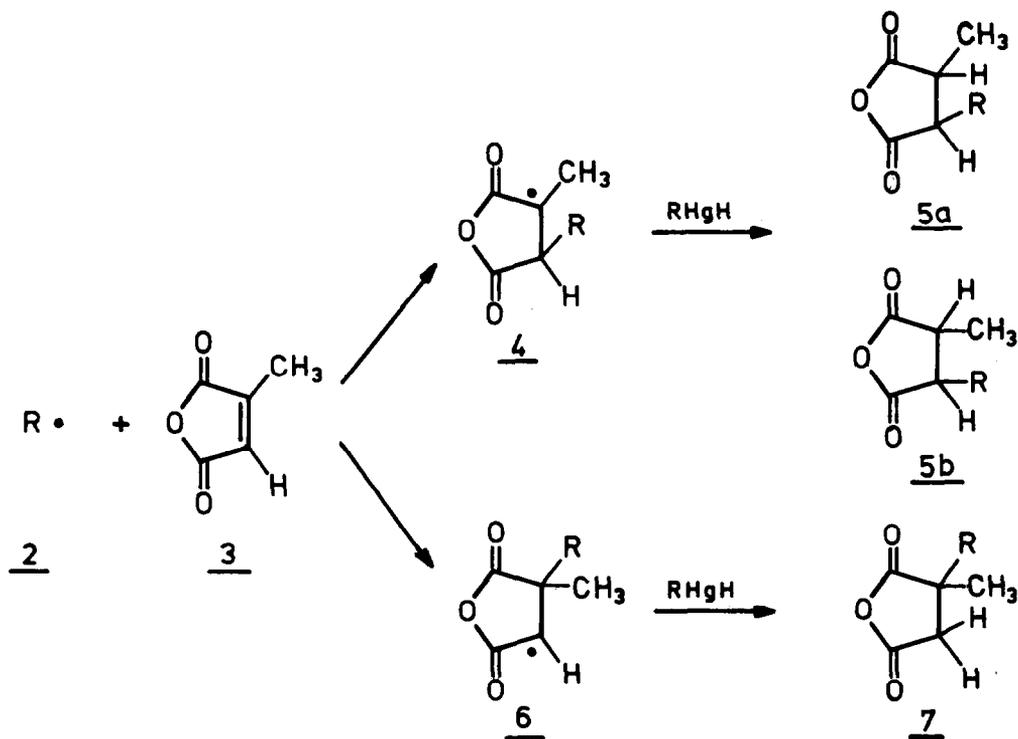
DIE STEREOSELEKTIVITÄT DER ADDITION VON KOHLENWASSERSTOFFEN
AN METHYLMALEINSÄUREANHYDRID

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)

Die Umsetzung der Alkylquecksilbersalze 1 mit Methylnmaleinsäureanhydrid (3) und NaBH_4 führt über die intermediäre Bildung der Radikale 2 zu den Addukt-Radikalen 4 und 6. Nachfolgende H-Übertragung, bei der vermutlich RHgH als Atom-Überträger wirkt, liefert die Produkte 5a, 5b und 7. Während die Regio-selektivität (Bildung von 5:7) von dem Angriffsort der Alkyl-Radikale 2 auf das Alken 3 abhängt¹⁾, wird über die Stereoselektivität (Bildung von 5a:5b) erst in der nachfolgenden H-Übertragung auf 4 entschieden. Der *anti*-Angriff auf die sterisch besser zugängliche Seite von 4 liefert das gespannte *cis*-



Isomere 5a, während die Reaktion an der von R stärker abgeschirmten syn-Position zum thermodynamisch stabileren trans-Isomeren 5b führt.

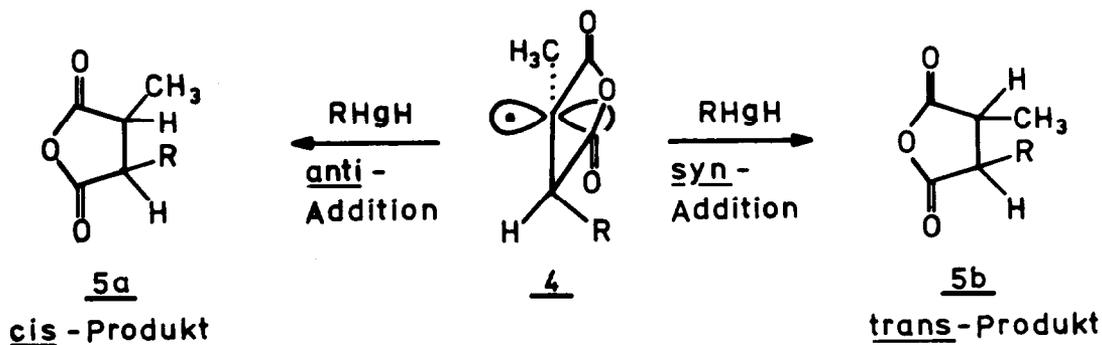


Tabelle 1 Stereochemie der Umsetzung von RHgX (1) mit Methylmaleinsäureanhydrid (3) und NaBH_4 in CHCl_3 bei 25°C .

Substituent R	Produktverhältnis <u>5a</u> : <u>5b</u>
CH_3	43 : 57
$1\text{-C}_6\text{H}_{13}$	62 : 38
$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	89 : 11
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	92 : 8

Die in Tabelle 1 zusammengefaßten, gaschromatographisch bestimmten Isomerenmische zeigen, daß bei der Umsetzung von Methylquecksilberacetat mit 3 in Gegenwart von NaBH_4 bevorzugt das thermodynamisch stabilere trans-Isomere 5b entsteht. Steigende Gruppengröße von R verschiebt das Produktverhältnis zugunsten von 5a. So wird das cis-Isomere bei 25°C mit $\text{R}=1\text{-Hexyl}$ zu 62%, mit $\text{R}=\text{Cyclohexyl}$ zu 89% und mit $\text{R}=\text{tert-Butyl}$ zu 92% gebildet (50-60% Absolutausbeuten mit Ausnahme von $\text{R}=\text{CH}_3$). Dieser steigende Anteil der thermodynamisch instabileren Isomeren 5a in den Produktgemischen weist auf einen frühen Übergangszustand der H-Übertragung, bei der die Umhybridisierung des radikalischen C-Atoms von 4 erst wenig fortgeschritten ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur:

- 1) B.Giese und J.Meixner, vorstehend.