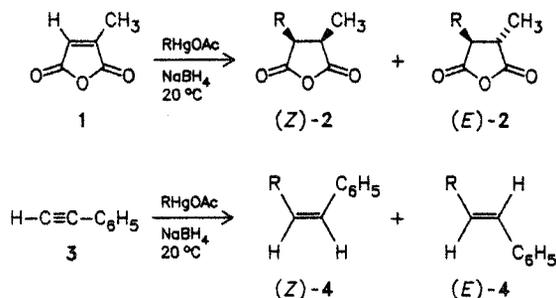


Einfluß des H-Donors und der Temperatur auf die Stereoselektivität von Radikalreaktionen**

Von Bernd Giese*, Juan Antonio González-Gómez, Stephen Lachhein und Jürgen O. Metzger*

Radikalreaktionen werden in steigendem Maße in der organischen Synthese eingesetzt, wobei die Kenntnis der Reaktivitäten und Selektivitäten von entscheidender Bedeutung ist^[1]. Eine besondere Rolle spielt die Stereoselektivität, die wegen des frühen Übergangszustandes rascher Radikalreaktionen weniger von der Produktstabilität, sondern mehr von der Abschirmung des Radikalzentrums abhängt. Dies wird wichtig bei H-Abstraktionsreaktionen, weil die Übertragung des kleinen H-Atoms von der weniger abgeschirmten Seite zum thermodynamisch instabileren Produkt führt. So liefert die Addition von Alkylradikalen an Methylmaleinsäureanhydrid **1** bzw. Phenylacetylen **3** im abschließenden H-Übertragungsschritt durch Cyclohexylquecksilberhydrid bevorzugt die Isomere (Z)-**2** bzw. (Z)-**4**, wobei die Selektivität mit der Größe des Restes R zunimmt^[2].



R	a <i>n</i> -C ₆ H ₁₃	b <i>c</i> -C ₆ H ₁₁	c <i>t</i> -C ₄ H ₉
(Z)- 2 : (E)- 2	62 : 38	89 : 11	94 : 6
(Z)- 4 : (E)- 4		74 : 26	97 : 3

Am Beispiel des π -Vinylradikals **5b**^[3], gebildet durch Addition von Cyclohexylradikalen an Phenylacetylen, haben wir nun beobachtet, daß das (Z)/(E)-Verhältnis auch durch Variation des H-Donors und der Reaktionstemperatur beeinflusst und sogar umgekehrt werden kann. Messungen zwischen -20 und 260°C lehren, daß (Z)-**4b** mit geringerer Aktivierungsenthalpie gebildet wird als (E)-**4b** (Tabelle 1).

Tabelle 1. Aktivierungsparameter für die Stereoselektivität der H-Übertragung auf das Vinylradikal **5b**.

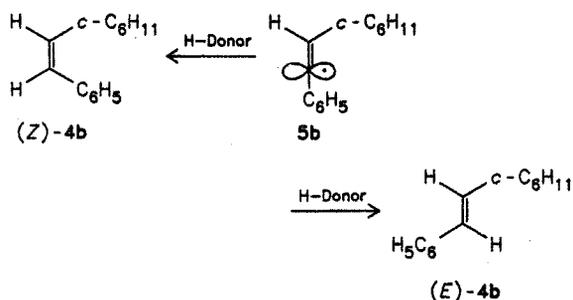
H-Donor	$\Delta H^*((E)-4b) - \Delta H^*((Z)-4b)$ [kJ/mol]	$\Delta S^*((E)-4b) - \Delta S^*((Z)-4b)$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Meßtemp. [°C]
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ HgH	2.5 ± 0.2	1.2 ± 0.5	-20-80
Bu ₃ SnH	4.6 ± 1.5	7 ± 5	0-84
<i>c</i> -C ₆ H ₁₂	11.7 ± 1.0	28 ± 1.3	120-260

[*] Prof. Dr. B. Giese, Dr. J. A. González-Gómez, Dr. S. Lachhein
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

Priv.-Doz. Dr. J. O. Metzger
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9-11, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Annäherung des H-Donors von der *anti*-Seite des Vinylradikals **5b** (von der Cyclohexylgruppe abgewandt) erfordert also eine geringere Aktivierungsenthalpie als der



Angriff von der *syn*-Seite. Dabei nimmt der Energieunterschied $\Delta H^+((E)-4b) - \Delta H^+((Z)-4b)$ mit sinkender Reaktivität des H-Donors zu. Er steigt von 2.5 (Cyclohexylquecksilberhydrid) über 4.6 (Tributylzinnhydrid) auf 11.7 kJ/mol (Cyclohexan). In dieser Reihenfolge sinkt die Geschwindigkeit der H-Übertragung auf Alkylradikale um etwa den Faktor $10^{7[4]}$.

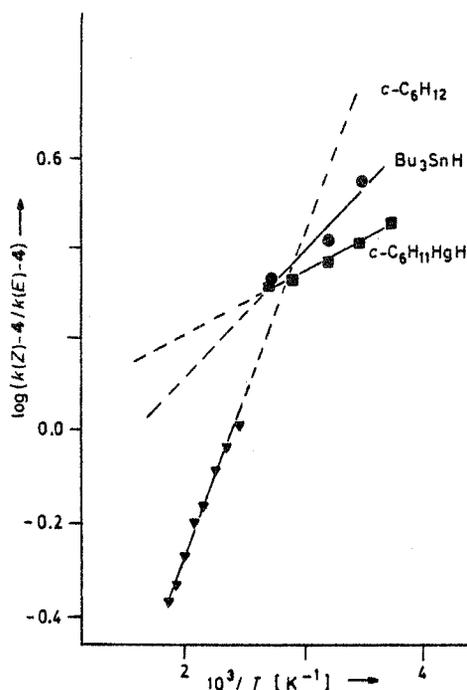


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Stereoselektivität für die H-Übertragung auf das Vinylradikal **5b** durch $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, Bu_3SnH und $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{HgH}$ als H-Donoren.

Offenbar machen sich die Unterschiede der sterischen Abschirmung auf die Aktivierungsenthalpien um so stärker bemerkbar, je weniger reaktiv der H-Donor ist, weil in den späteren Übergangszuständen der Abstand zwischen den reagierenden Zentren kleiner ist^[5]. Da in der gleichen Reihenfolge auch die Unterschiede der Aktivierungsentropien von 1.2 über 7 auf 28 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ anwachsen, führt die Kompensation der Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien zu einer isoselektiven Temperatur^[6], die bei 60–80°C liegt (Abb. 1). In diesem Temperaturbereich

reagieren die geprüften H-Donoren mit der gleichen Stereoselektivität. Bei Cyclohexan^[7] sind die Entropie-Effekte so groß, daß oberhalb von 140°C das Isomer (*E*)-**4b** zum Hauptprodukt wird. So beträgt bei 0°C das Verhältnis (*Z*)-**4b** : (*E*)-**4b** mit Bu_3SnH als H-Donor 78 : 22, während sich bei 260°C mit Cyclohexan als H-Donor die Stereoselektivität zu 29 : 71 umkehrt^[7].

Diese Untersuchungen am Vinylradikal **5b** zeigen, wie sich Stereoselektivitäten von Radikalreaktionen durch Variation der H-Donoren (Radikalfänger) und der Reaktionstemperatur lenken lassen.

Eingegangen am 13. Januar 1987 [Z 2045]

- [1] B. Giese, *Angew. Chem.* 97 (1985) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 553; *Radicals in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford 1986.
- [2] B. Giese, S. Lachhein, *Angew. Chem.* 94 (1982) 780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 768; B. Giese, G. Kretzschmar, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3175.
- [3] Der Phenylsubstituent erzwingt die *sp*-Hybridisierung am Radikalzentrum: R. M. Kochik, J. A. Kampmeir, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6733; J. E. Bennett, J. A. Howard, *Chem. Phys. Lett.* 9 (1971) 460; L. Bonazzola, S. Fenistein, R. Marx, *Mol. Phys.* 22 (1971) 689.
- [4] Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die H-Übertragung auf Alkylradikale wurde für Cyclohexylquecksilberhydrid, Tributylzinnhydrid und Cyclohexan bei 20°C zu etwa 10^7 , 10^6 bzw. $1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt: B. Giese, G. Kretzschmar, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3160; C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7739; D. J. Boddy, E. W. R. Steacie, *Can. J. Chem.* 39 (1961) 13.
- [5] Spätere Übergangszustände für langsamere Reaktionen werden vom Hammond-Postulat gefordert: G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 334.
- [6] B. Giese, *Angew. Chem.* 89 (1977) 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 125; *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 438.
- [7] Zur Durchführung der Experimente mit Cyclohexan siehe J. Hartmanns, K. Klenke, J. O. Metzger, *Chem. Ber.* 119 (1986) 488. Kontrollexperimente zeigen, daß sich bis 260°C eine nachträgliche Isomerisierung (*Z*)-**4b** → (*E*)-**4b** noch nicht bemerkbar macht.