

gemessen; die nach der „Quecksilbermethode“<sup>[4]</sup> bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

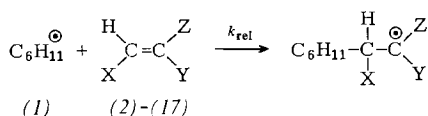


Tabelle 1. Relative Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{rel}}$ ) [a] für die Addition des Cyclohexyl-Radikals (1) an die Alkene (2)–(17) bei 293 K in Dichlormethan (Meßfehler  $\pm 10\%$ ).

Alken	X	Y	Z	$k_{\text{rel}}$
(2)	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.067
(3)	H	H	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.53
(4)	H	H	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.84
(5)	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	≡ 1.00
(6)	H	Cl	Cl	1.2
(7)	H	H	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.6
(8)	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	3.3
(9)	H	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.0
(10)	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6.7
(11)	H	CH <sub>3</sub>	CN	13
(12)	H	H	CN	24
(13)	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	30
(14)	Methylmaleinsäureanhydrid			140
(15)	H	Cl	CN	200
(16)	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	270
(17)	CN	H	CN	310

[a] Die  $k_{\text{rel}}$ -Werte sind die Geschwindigkeitskonstanten pro angegriffenes vinyli-sches C-Atom.

Setzt man in Gl. (a) für  $k_{ij}$  die Meßwerte  $k_{\text{rel}}$  der radikalischen Addition ein und hält  $P_i$  sowie  $e_i$  konstant, dann läßt sich nach Gl. (d) das  $Q, e$ -Schema überprüfen.

$$\lg k_{\text{rel}} - \lg Q_j = \text{const} - \frac{e_i}{2.303} e_j \quad (d)$$

Tatsächlich erhält man bei graphischer Auswertung von Gl. (d) eine Gerade (Abb. 1).

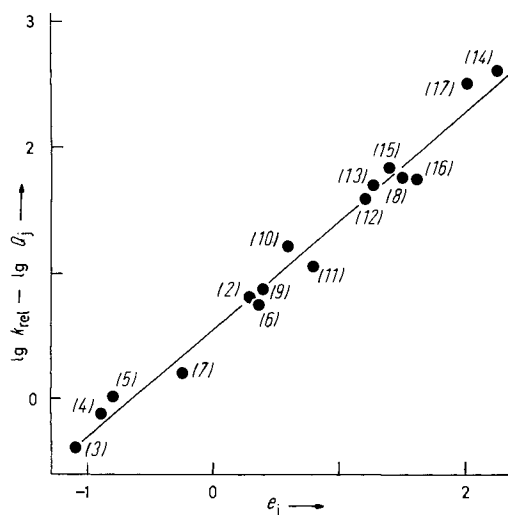


Abb. 1. Korrelation zwischen den relativen Reaktivitäten ( $\lg k_{\text{rel}}$ ) des Cyclohexyl-Radikals (1) und den  $O_j, e_j$ -Werten der Alkene (2)–(17).

Die lineare Beziehung zwischen den Parametern der Copolymerisation und den Reaktivitäten des Radikals (1) ist erstaunlich gut (Korrelationskoeffizient = 0.95), zumal die relativen Geschwindigkeitskonstanten für die mono-, di- und trisubstituierten Alkene (2)–(17) einen Bereich von fünf Grö-

ßenordnungen überstreichen. Aus der Steigung der Geraden in Abbildung 1 ergibt sich ein  $e_i$ -Wert von  $-1.9$  für das Cyclohexyl-Radikal. Weil  $e$ -Parameter den Einfluß polarer Effekte kennzeichnen<sup>[1,5]</sup>, beweist der negative  $e$ -Wert einmal mehr die nucleophilen<sup>[6]</sup> Eigenschaften von Alkyl-Radikalen.

Solche Reaktivitätsmessungen ermöglichen die einfache Bestimmung der  $Q_j$ - und  $e_j$ -Werte neuer Alkene, so daß optimale Bedingungen für ihre Cyclopolymerisation vorhergesagt werden können.

Eingegangen am 24. Juli 1979 [Z 407]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

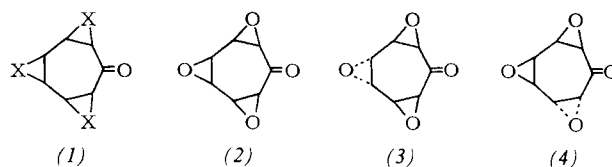
- [1] A. D. Jenkins in A. D. Jenkins, A. Ledwith: Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry. Wiley, London 1974, S. 117.
- [2] T. Alfrey, C. C. Price, J. Polym. Sci. 2, 101 (1947); H. Mark, Angew. Chem. 61, 313 (1949).
- [3] Eine Zusammenstellung von  $Q_j$ - und  $e_j$ -Werten findet man bei L. J. Young, J. Polym. Sci. 54, 411 (1961).
- [4] B. Giese, J. Meixner, Angew. Chem. 91, 167 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 154 (1979); zit. Lit.
- [5] G. Fleischer, Plaste Kautsch. 20, 10 (1973).
- [6] F. Minisci, Top. Curr. Chem. 62, 1 (1976); T. Caronna, A. Citterio, F. Minisci, O. Porta, J. Am. Chem. Soc. 99, 7960 (1977); B. Giese, J. Meister, Angew. Chem. 89, 178 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 178 (1977).

## „ $\alpha, \alpha, \alpha'$ -, „ $\alpha, \beta, \alpha'$ “- und „ $\alpha, \alpha, \beta'$ “-Trioxa-tris- $\sigma$ -homotropen“<sup>[\*]</sup>

Von Wolfgang Seppelt, Hans Fritz, Christoph Rücker und Horst Prinzbach<sup>[1]</sup>

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Tris- $\sigma$ -homotropone (1),  $X = \text{CH}_2, \text{O}, \text{NR}$ , sind für uns im Zusammenhang mit den früher angegebenen theoretischen und präparativen Zielsetzungen<sup>[1]</sup> von Interesse. Wir synthetisierten jetzt die stereoisomeren Trioxa-Verbindungen (2)–(4).



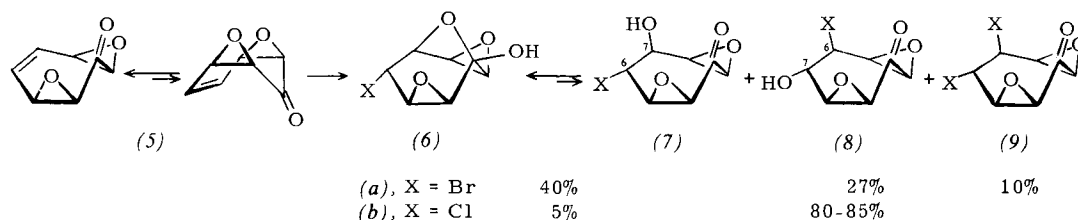
Ausgangsverbindung für (2) und (3) ist das aus Tropon gut zugängliche *cis*-Diepoxid (5)<sup>[2]</sup>. (5) liegt bevorzugt als „offene“ Wanne vor und ist elektrophilem Angriff an der C=C-Doppelbindung nur schwer zugänglich. Dementsprechend gelingt eine direkte Epoxidierung nur in sehr begrenztem Umfang ( $< 5\%$ )<sup>[3]</sup>. Glatt hingegen addiert (5) die Bestandteile von HOX ( $X = \text{Br}, \text{Cl}$ ): Mit *N*-Bromsuccinimid in Wasser/Dioxan (1:1; 0 °C) ist bei guter Gesamtausbeute die ( $\beta$ -OH)-Selektivität allerdings nur gering. Neben ca. 10% Dibromid (9a) ( $F_p = 145$  °C (Zers.),  $\nu_{\text{CO}} = 1688 \text{ cm}^{-1}$ ) werden – nicht optimiert – 40 bzw. 27%  $6\alpha, 7\beta$ -(7a) bzw.  $6\beta, 7\alpha$ -Bromhydrin (8a) (Öl) gebildet, wobei (7a) als Halbketal (6a) ( $F_p = 175$  °C (Zers.)) vorliegt. Hohe  $\alpha$ -OH-Selektivität wird mit *tert*-Butylhypochlorit in Wasser/Aceton (1:1; 0 °C) erzielt: Neben dem als (6b) (5%,  $F_p = 185$  °C (Zers.)) isolierten  $6\alpha, 7\beta$ -Isomer (7b) erhält man 80–85% des öligen  $6\beta, 7\alpha$ -Chlorhydrins

[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. W. Seppelt, Prof. Dr. H. Fritz, Dr. Ch. Rücker  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

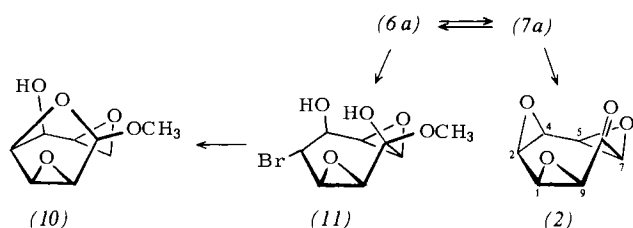
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(8b) (Urethan: Fp=244 °C (Zers.)), wobei Spuren an (9b) dem Nachweis entgangen sein könnten.

durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Halogenatom und Epoxidsauerstoffatom(en) behindert und die



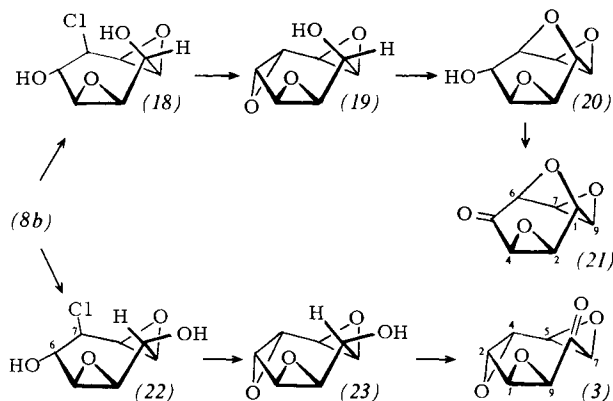
Semiketalbildung und offene Bootkonformation bestimmen auch das Ergebnis der Umsetzung von (6a)  $\rightleftharpoons$  (7a) mit 5proz. methanolischer KOH-Lösung (60 °C). Ohne daß Epoxidbildung zu (2) erkennbar wäre (DC,  $^1\text{H-NMR}$ ), tritt praktisch ausschließlich – über (11) – transanulare Substitution zu (10) ein (84–88%, Fp=117 °C). Unter Verwendung von Diazabicyclononen (DBN) oder -undecen (DBU) im aprotonischen Milieu ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 60 °C)<sup>[4]</sup> wird aber ausschließlich das gesuchte „ $\alpha,\alpha,\alpha$ “-Trioxaketon (2) isoliert (vorläufig 70–75%; Fp=245 °C,  $\nu_{\text{CO}}$  = 1731  $\text{cm}^{-1}$ ; siehe Tabelle 1).



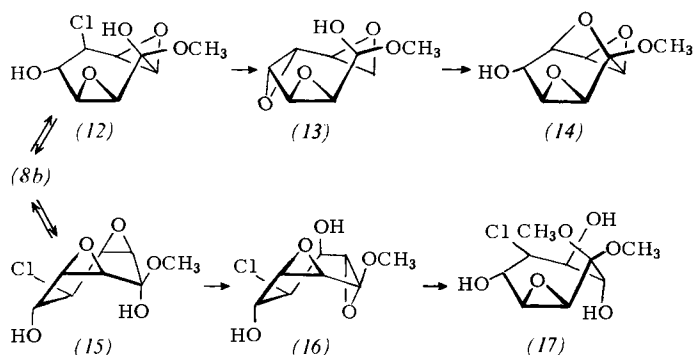
Semiketalbildung, transanulare Substitution und zusätzlich Epoxidwanderung<sup>[5]</sup> sind die dominierenden Konkurrenzprozesse bei der Umsetzung von (8a)/(8b) mit KOH/Methanol (1.5 Äquiv.). Für die mit (8b) erhaltenen und in 47 bzw. 42% Ausbeute isolierten Produkte (14) (Fp=144 °C) und (17) (Fp=189 °C) sind (12) und (13) bzw. (15) und (16) plausible Zwischenstufen. Zugunsten von (13) spricht, daß (3) unter gleichen Bedingungen glatt (14) ergibt. Nicht erwartet – und bisher nicht zu verstehen – ist das Verhalten gegenüber den bei (6a)  $\rightleftharpoons$  (7a) bewährten Basen. So reagieren (8a)/(8b) mit DBN oder DBU oder KOH/*t*BuOH oder *t*BuOK/*t*BuOH schon bei 0 °C praktisch momentan zu einem dunklen Polymer. Die Erklärung, daß wie in früheren Fällen<sup>[4]</sup> die quasi-antiperiplanare Einstellung des X/O-Paars

Epoxidbildung relativ erschwert wird, ist im Hinblick auf die Leichtigkeit der Polymerisation sowie die glatte Cyclisierung (22)  $\rightarrow$  (23) recht unbefriedigend.

Die in (8a)/(8b) carbonyl-bedingten Komplikationen sind durch den Umweg über Alkohole vermeidbar. Mit  $\text{NaBH}_4$  (Ethanol, 0 °C) entsteht aus (8b) ein ca. 1:1-Gemisch der Dirole (18) und (22) (Fp=183 bzw. 181 °C; vorläufige Gesamtausbeute 70%). Wird das Gemisch mit 5proz. KOH/Methanol (1.5 Äquiv., 60 °C, 20 min) behandelt, erhält man quantitativ (20) und (23). Durch ein Kontrollexperiment ist gesichert, daß (19) – aus (3) hergestellt – unter diesen Bedingungen einheitlich in (20) übergeht. (20) (Fp=135 °C) und (23) (Fp=159 °C) können chromatographisch (Silicagel, Essigester) getrennt und konventionell ( $\text{CrO}_3/\text{Pyridin}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) zu (21) (55–60%, Fp=150 °C,  $\nu_{\text{CO}}$  = 1735  $\text{cm}^{-1}$ ; siehe Tabelle 1) und dem „ $\alpha,\beta,\alpha$ “-Trioxaketon (3) (65–70%, Fp=169 °C,  $\nu_{\text{CO}}$  = 1728  $\text{cm}^{-1}$ ; siehe Tabelle 1) oxidiert werden. Es bleibt zu überprüfen, inwieweit die Reduktion von (8b) selektiver geführt werden kann.



Das „ $\alpha,\alpha,\beta$ “-Isomer (4) wurde ursprünglich über eine Epoxidwanderung<sup>[5]</sup> im  $\alpha$ -Alkohol (26) zu (27) angestrebt. (26) ist aus (5) mit hoher Ausbeute zu erhalten, da Reduktion ( $\text{NaBH}_4$ , Ethanol, 0 °C, 95% (24), 5%  $\beta$ -Alkohol) und  $\text{HOCl}$ -Addition (Bedingungen wie bei (5); neben 15% Dichlorid (Fp=135 °C) 65% 6 $\beta$ ,7 $\alpha$ -Chlorhydrin (25) (Acetat Fp=125 °C), eventuell Spuren des 6 $\alpha$ ,7 $\beta$ -Isomers (22)) stereoselektiv durchführbar sind und die abschließende Cyclisierung (5proz. KOH/Methanol, 60 °C, 15 min) problemlos ist (85–90%, Fp=200 °C<sup>[6]</sup>). (26) isomerisiert aber unter mehrfach variierten Bedingungen nicht zu (27). Offenbar ist der hierfür notwendige Übergang in die „geschlossene“ Konformation energetisch zu aufwendig. (4) (Fp=104 °C,  $\nu_{\text{CO}}$  = 1727  $\text{cm}^{-1}$ ; siehe Tabelle 1) wurde deshalb durch Oxidation ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 20 °C, 90%) des auf anderem Weg erzeugten (27)<sup>[11]</sup> hergestellt<sup>[7]</sup>.



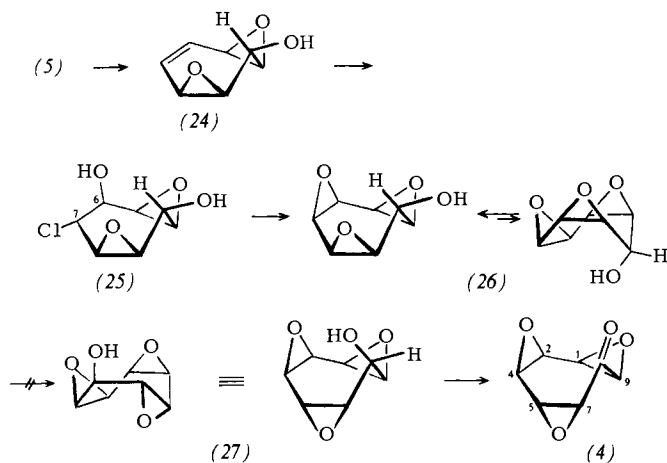


Tabelle 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\delta$ -Werte,  $J$  [Hz]) der Ketone (2), (3), (4) und (21).

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR
(2)	3.72 (7(9)-H), 3.69 (2(4)-H), 3.61 (1(5)-H); $[J_{1,2} + J_{1,4}] \approx 1$ , $J_{1,9} = 4.5$	194.9, 55.1, 54.1, 50.5
(3)	3.73 (7(9)-H), 3.53 (2(4)-H), 3.67 (1(5)-H); $[J_{1,2} + J_{1,4}] \approx 1$ , $J_{1,9} = 4.5$	200.5, 58.0, 54.6, 52.8
(4)	3.75, 3.69, 3.56, 3.52, 3.48, 3.42; $J = 1.5$ , 1.7, 2.4, 3.5, 4.8, 4.8	199.6, 58.4, 55.9, 53.7, 52.9, 52.8, 52.2
(21)	4.59 (6-H), 4.27 (1-H), 3.96 (7-H), 3.63 (9-H), 3.62 (4-H), 3.17 (2-H); $J_{1,2} = 1$ , $J_{2,4} = 4.0$ , $J_{4,6} = 1.5$ , $J_{7,9} = 3.0$ , $J_{1,9} = J_{6,7} = 0$	200.6, 79.9, 70.7, 54.1, 52.6, 52.0, 51.5

Eingegangen am 28. November 1979 [Z 408]

- [1] H. Prinzbach, Ch. Rücker, H. Fritz, Angew. Chem. 91, 646 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 611 (1979).  
 [2] H. Prinzbach, W. Seppelt, H. Fritz, Angew. Chem. 89, 174 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 198 (1977). Das für (5) [dort (3)] formulierte Gleichgewicht mit seinem *trans*-Isomer erwies sich als Irrtum, womit die ausschließliche Bildung von *cis*-Derivaten erklärlich wird. Dieses *trans*-Isomer von (5) wurde inzwischen auf unabhängigem Weg hergestellt;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.01$  (6(7)-H), 3.74 (1(3)-H), 3.57 (5(8)-H);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 200.0$  (C-2), 128.9 (C-6(7)), 59.3 (C-1(3)), 50.5 (C-5(8)); W. Seppelt, Dissertation, Universität Freiburg 1980.  
 [3] H. Prinzbach, Ch. Rücker, Angew. Chem. 88, 611 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 559 (1976).  
 [4] R. Keller, R. Schwesinger, W. Fritzsche, H.-W. Schneider, D. Hunkler, H. Prinzbach, Chem. Ber. 112, 3347 (1979), zit. Lit.  
 [5] S. J. Angyal, P. T. Gilham, J. Chem. Soc. 1957, 3691.  
 [6] Der Umweg über (26) lohnt sich für die Herstellung von (2), da die Oxidation mit 80% Ausbeute gelingt.  
 [7] Die neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende Spektren; die für die Ketone (2)–(4) und (21) in Tabelle 1 aufgeführten NMR-Daten belegen für (2)/(3) auch die Schwierigkeit der spektroskopischen Unterscheidung.

## Erhöhung der 1,2-asymmetrischen Induktion bei C—C-Verknüpfungen durch Verwendung chiraler 2-Butenylboronsäureester<sup>[\*\*]</sup>

Von Reinhard W. Hoffmann und Hans-Joachim Zeiß<sup>[\*]</sup>

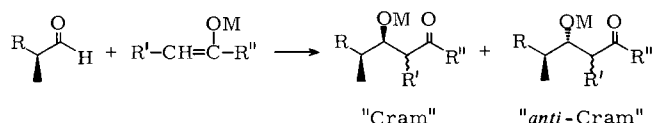
Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Dem Aufbau von  $\beta$ -Methylalkanolen durch aldolartige C—C-Verknüpfung kommt bei der Synthese von Makrolen

[\*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. H.-J. Zeiß  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

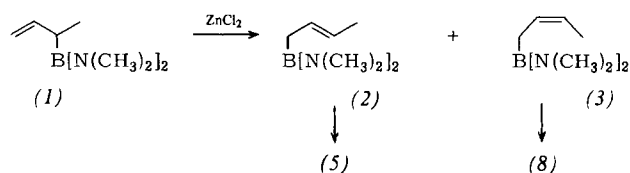
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

den und verwandten Strukturen zentrale Bedeutung zu<sup>[1]</sup>. Dabei stellt sich das mit der Cram-Regel<sup>[2]</sup> verbundene Problem der 1,2-asymmetrischen Induktion:



Die bisher erzielten Diastereoselektivitäten lagen mit wenigen Ausnahmen im Bereich von 0.8–4:1<sup>[3]</sup>. Eine Verbesserung sollte dadurch möglich sein, daß man den normalerweise verwendeten optisch aktiven Aldehyd nicht mit einem achiralen, sondern mit einem chiralen Reagens umsetzt<sup>[4]</sup>. Wir untersuchten deswegen den Einfluß einer derartigen Modifizierung<sup>[5]</sup> auf die Reaktion von 2-Methylbutyraldehyd (4) mit 2-Butenylboronsäureestern<sup>[6]</sup>.

1-Methylallylboronsäure-bis(dimethylamid) (1) wurde durch 80 h Erhitzen mit 10 Gew.-%  $\text{ZnCl}_2$  auf  $150^\circ\text{C}$  zu einem 7:3-Gemisch der 2-Butenylboronsäure-bis(dimethylamide) (2) ( $K_p = 98.3^\circ\text{C}/100$  Torr) und (3) ( $K_p = 101^\circ\text{C}/100$  Torr) isomerisiert<sup>[7]</sup>. Nach Trennung an einer 1m-Drehbandkolonne wurden (2) und (3) mit (+)-2-*exo*,3-*exo*-Dihydroxy-3-*endo*-phenyl-bornan<sup>[5]</sup> quantitativ in die chiralen



Reagentien (–)-(5) und (–)-(8) umgewandelt. Bei der Reaktion von racemischem 2-Methylbutyraldehyd (4) mit dem (*E*)-Butenylboronsäureester (5) entstanden (wie in<sup>[5]</sup>) in 95% Ausbeute die beiden isomeren 3,5-Dimethyl-1-hepten-4-ole (6) und (7), deren Verhältnis durch Gaschromatographie bestimmt wurde. Beide Isomere müßten bezüglich C-3/C-4 *threo*-konfiguriert sein<sup>[6]</sup>. Die Zuordnung der relativen Konfiguration von C-4/C-5 gelang nach Hydrieren der Doppelbindung anhand der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, da das Hydrierungsprodukt von (7) eine Symmetrieebene aufweist. Die aus (4) und (8) entstehenden *erythro*-Produkte (9) und (10) wurden entsprechend bestimmt und zugeordnet.

Bei der Umsetzung von racemischem (5) mit dem (*S*)-(+)-Aldehyd (4)<sup>[8]</sup> entstanden die isomeren Alkohole im Verhältnis 3:1, wobei das „Cram“-Produkt (6) überwog. Bei Verwendung von chiralem (5) stieg die Diastereoselektivität auf ca. 11:1, weil hier die Tendenz zur bevorzugten Bildung des Cram-Produktes und die Tendenz des Reagens zur Bildung eines an C-4 (*R*)-konfigurierten Alkohols<sup>[5]</sup> kooperieren. Dieser Befund demonstriert die Verstärkung der Diastereoselektivität, die durch ein chirales Reagens bewirkt werden kann. Aus dem Diastereomerenverhältnis 3:1 der Umsetzung des racemischen Aldehyds mit dem chiralen Reagens (5) kann man folgern, daß der (*R*)-(–)-Aldehyd die Enantiomere von (6) und (7) im Verhältnis 1.4:1 ergibt, weil nunmehr Cram-Präferenz und chirale Steuerung des Reagens einander entgegenwirken.

Bei der Reaktion des racemischen (*Z*)-2-Butenylboronsäureesters (8) mit dem (*S*)-(+)-Aldehyd (4) überwog das *anti*-Cram-Produkt (10) mit 2.3:1. Durch das chirale Reagens (8) ließ sich der Anteil an (9) zwar erhöhen, eine Überkompensation der *anti*-Cram-Präferenz gelang jedoch nicht. Umge-