

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

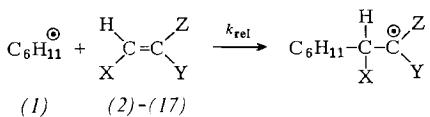


Tabelle 1. Relative Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{rel}}$ ) [a] für die Addition des Cyclohexyl-Radikals (1) an die Alkene (2)-(17) bei 293 K in Dichlormethan (Meßfehler  $\pm 10\%$ ).

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	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.53
(4)	H	H	p-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	p-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 vinylisches 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.

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

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

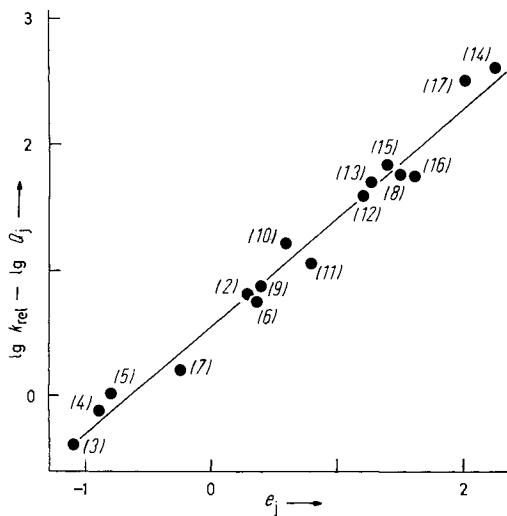


Abb. 1. Korrelation zwischen den relativen Reaktivitäten ( $\lg k_{\text{rel}}$ ) des Cyclohexyl-Radikals (1) und den  $O_j, e_j$ -Werten der Alkene (2)-(17).

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 tri-substituierten 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

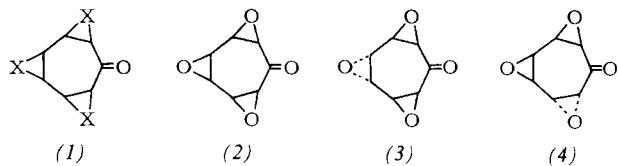
- [1] A. D. Jenkins in A. D. Jenkins, A. Ledwith: Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry. Wiley, London 1974, S. 117.
- [2] T. Alfrey, C. C. Price, J. Polym. Sci. 2, 101 (1947); H. Mark, Angew. Chem. 61, 313 (1949).
- [3] Eine Zusammenstellung von  $Q_j$ - und  $e_j$ -Werten findet 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- $\sigma$ -homotropone<sup>[\*\*]</sup>

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

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Tris- $\sigma$ -homotropone (1), X=CH<sub>2</sub>, O, 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).



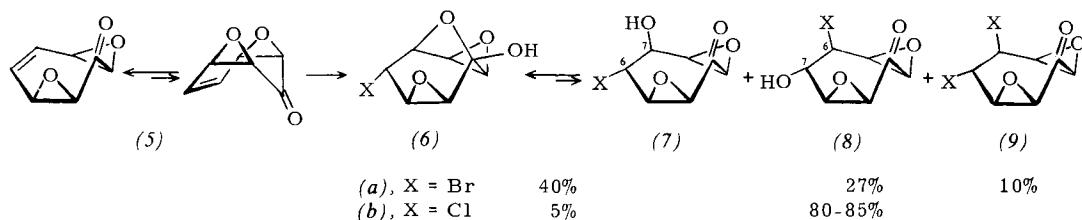
Ausgangsverbindung für (2) und (3) ist das aus Tropon gut zugängliche cis-Diepoxyd (5)<sup>[2]</sup>. (5) liegt bevorzugt als „offene“ Wanne vor und ist elektrophilem Angriff an der C=C-Doppelbindung nur schwer zugänglich. Dementsprechend gelingt eine direkte Epoxidierung nur in sehr begrenztem Umfang (<5%)<sup>[3]</sup>. Glatt hingegen addiert (5) die Bestandteile von HOX (X=Br, 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 öligsten 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

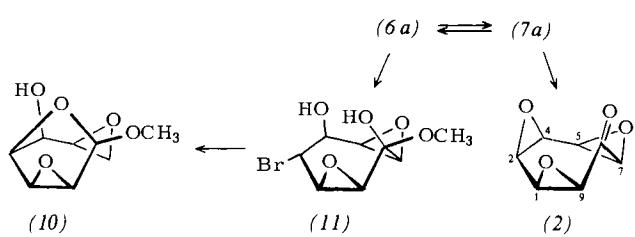
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(8b) (Urethan:  $F_p = 244^\circ\text{C}$  (Zers.)), wobei Spuren an (9b) dem Nachweis entgangen sein könnten.

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



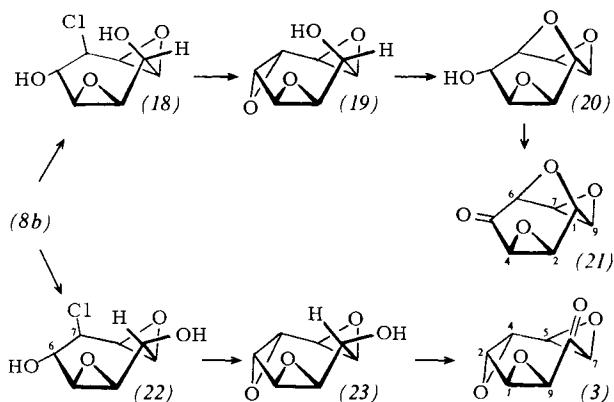
Semiketalbildung und offene Bootkonformation bestimmen auch das Ergebnis der Umsetzung von  $(6a) \rightleftharpoons (7a)$  mit 5proz. methanolischer KOH-Lösung ( $60^\circ\text{C}$ ). Ohne daß Epoxidbildung zu (2) erkennbar wäre (DC,  $^1\text{H-NMR}$ ), tritt praktisch ausschließlich – über (11) –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



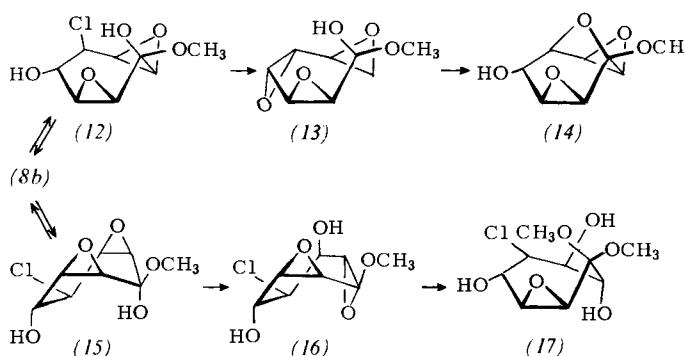
Semiketalbildung, transanulare Substitution und zusätzlich Epoxidwanderung<sup>[5]</sup> sind die dominierenden Konkurrenzprozesse bei der Umsetzung von (8a)/(8b) mit KOH/Methanol (1.5 Äquiv.). Für die mit (8b) erhaltenen und in 47 bzw. 42% Ausbeute isolierten Produkte (14) ( $F_p = 144^\circ\text{C}$ ) und (17) ( $F_p = 189^\circ\text{C}$ ) 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/ $t\text{BuOH}$  oder  $t\text{BuOK}$ / $t\text{BuOH}$  schon bei  $0^\circ\text{C}$  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)→(23) recht unbefriedigend.

Die in (8a)/(8b) carbonyl-bedingten Komplikationen sind durch den Umweg über Alkohole vermeidbar. Mit  $\text{NaBH}_4$  (Ethanol,  $0^\circ\text{C}$ ) entsteht aus (8b) ein ca. 1:1-Gemisch der Diole (18) und (22) ( $F_p = 183$  bzw.  $181^\circ\text{C}$ ; vorläufige Gesamtausbeute 70%). Wird das Gemisch mit 5proz. KOH/Methanol (1.5 Äquiv.,  $60^\circ\text{C}$ , 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) ( $F_p = 135^\circ\text{C}$ ) und (23) ( $F_p = 159^\circ\text{C}$ ) können chromatographisch (Silicagel, Essigester) getrennt und konventionell ( $\text{CrO}_3/\text{Pyridin}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) zu (21) (55–60%,  $F_p = 150^\circ\text{C}$ ,  $\nu_{\text{CO}} = 1735\text{ cm}^{-1}$ ; siehe Tabelle 1) und dem „ $\alpha,\beta,\alpha$ “-Trioxaketon (3) (65–70%,  $F_p = 169^\circ\text{C}$ ,  $\nu_{\text{CO}} = 1728\text{ cm}^{-1}$ ; 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,  $0^\circ\text{C}$ , 95% (24), 5%  $\beta$ -Alkohol) und HOCl-Addition (Bedingungen wie bei (5); neben 15% Dichlorid ( $F_p = 135^\circ\text{C}$ ) 65% 6 $\beta,7\alpha$ -Chlorhydrin (25) (Acetat  $F_p = 125^\circ\text{C}$ ), eventuell Spuren des 6 $\alpha,7\beta$ -Isomers (22)) stereoselektiv durchführbar sind und die abschließende Cyclisierung (5proz. KOH/Methanol,  $60^\circ\text{C}$ , 15 min) problemlos ist (85–90%,  $F_p = 200^\circ\text{C}$ )<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) ( $F_p = 104^\circ\text{C}$ ,  $\nu_{\text{CO}} = 1727\text{ cm}^{-1}$ ; siehe Tabelle 1) wurde deshalb durch Oxidation ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 90%) des auf anderem Weg erzeugten (27)<sup>[11]</sup> hergestellt<sup>[7]</sup>.



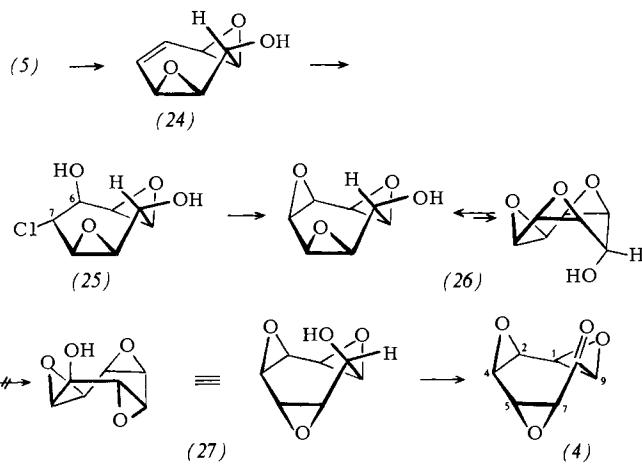


Tabelle 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\delta$ -Werte,  $J$  [Hz]) der Ketone (2), (3), (4) und (21).

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
(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 *cis*-Isomer erwies sich als Irrtum, womit die ausschließliche Bildung von *cis*-Derivaten erklärlich wird. Dieses *cis*-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.

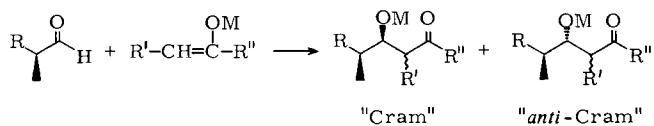
## Erhöhung der 1,2-asymmetrischen Induktion bei C-C-Verknüpfungen durch Verwendung chiraler 2-Butenylboronsäureester<sup>[\*\*]</sup>

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

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

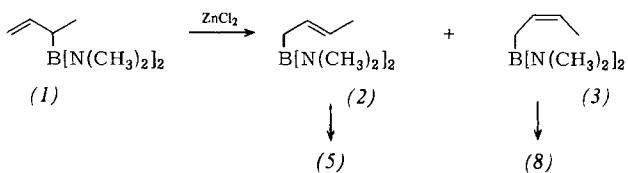
Dem Aufbau von  $\beta$ -Methylalkanolen durch aldolartige C-C-Verknüpfung kommt bei der Synthese von Makroli-

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 °C zu einem 7:3-Gemisch der 2-Butenylboronsäure-bis(dimethylamide) (2) ( $K_p = 98.3 \text{ °C}/100 \text{ Torr}$ ) und (3) ( $K_p = 101 \text{ °C}/100 \text{ Torr}$ ) 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>[8]</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 Diastereomerengehalt von 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 nun mehr 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 Überkompenstation der anti-Cram-Präferenz gelang jedoch nicht. Umge-

[\*] 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.