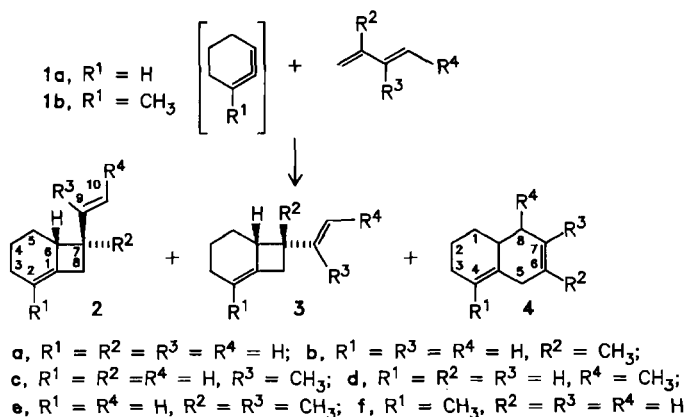


1,2,3,5,8,8a-Hexahydronaphthalin aus 1,2-Cyclohexadien**

Von Manfred Christl* und Michael Schreck

Obwohl experimentelle und theoretische Ergebnisse die reaktive Zwischenstufe 1,2-Cyclohexadien **1a** sehr gut charakterisieren^[1], sind Anwendungen von **1a** in der Synthese bisher nicht beschrieben. Angeregt durch die schon unter milden Bedingungen erfolgende Umlagerung^[2a] des [2+2]-Cycloaddukts von 1,3-Butadien an Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hepta-3,4-dien^[2b], haben wir jetzt die Reaktionen von 1,3-Butadien und einigen seiner Methylderivate mit **1a** und 1-Methyl-1,2-cyclohexadien **1b**^[3] sowie den Übergang der [2+2]-Cycloaddukte **2** und **3** in das bisher unbekannte 1,2,3,5,8,8a-Hexahydronaphthalin **4a** und einige seiner Methylderivate studiert.



Schema 1 [6].

Bottini et al.^[4] hatten aus **1a** und *cis*-1,3-Pentadien, *trans,trans*-2,4-Hexadien sowie 2,3-Dimethylbutadien 7-Vinylbicyclo[4.2.0]oct-1-ene des Typs **2** und **3** erhalten, aber keine Konfiguration der Produkte angegeben. Wir setzten nun **1a** ebenfalls durch Behandlung von 6,6-Dibrombicyclo[3.1.0]hexan mit Methylolithium^[5] frei und erhielten bei –20 bis –15°C mit 1,3-Butadien, *trans*-1,3-Pentadien, Isopren und 2,3-Dimethylbutadien, die jeweils als Lösungsmittel dienten, die [2+2]-Cycloaddukte **2** und **3** sowie teilweise auch die [4+2]-Cycloaddukte **4** (Schema 1). Analog lieferte **1b**^[3] mit 1,3-Butadien die Produkte **2f**, **4f** und **5**.

Tabelle 1. Ausbeuten [%] an **2–4** und **5** nach gaschromatographischer Reinigung.

	a	b	c	d	e	f
2	31	27	5	17	42	29
3	4	5				
4	8	3	3			1 + 5 (2)

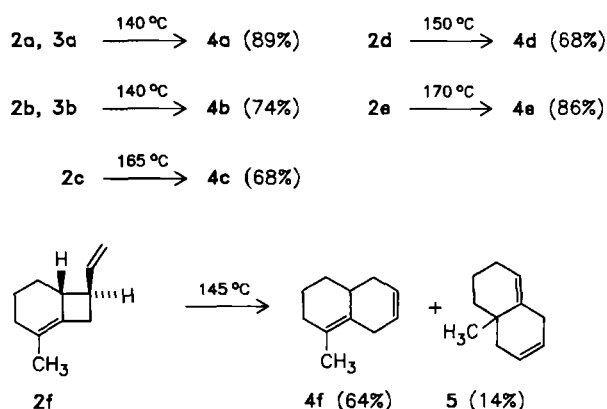
Die Verbindungen **2–5** wurden durch präparative Gaschromatographie (Ethylenglykoladipat-Säule, ca. 100°C) gereinigt. In Tabelle 1 sind die Ausbeuten zusammengefaßt. Tabelle 2 enthält ausgewählte NMR-spektroskopische Daten.

[*] Prof. Dr. M. Christl, Dr. M. Schreck
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Besonders genau untersuchten wir die Reaktionen von **1a** mit 1,3-Butadien und Isopren. Dabei zeigte sich, daß **4a** und daher wohl auch seine Methylderivate Primäraddukte sind und nicht Folgeprodukte von **2** oder **3** (siehe unten). Aus dem Verhältnis (**2b** + **3b**) : **2c** = 6.4 folgt, daß **1a** die höher substituierte Doppelbindung von Isopren bevorzugt angreift. In einem Konkurrenzexperiment ermittelten wir das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von 1,3-Butadien und 2,3-Dimethylbutadien mit **1a** zu 1.9; dies bedeutet, daß 1,3-Butadien zu den reaktiveren Abfangreagentien für **1a**^[4] zählt.

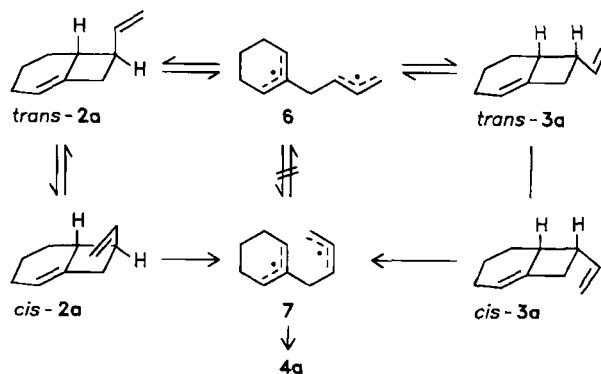
Als Mechanismus für die Bildung von **2** und **3** liegt ein zweistufiger Prozeß nahe, wie er für die Addition von Styrol an **1a** bereits bewiesen ist^[3,7]. Wahrscheinlich reagieren **1a** und 1,3-Butadien zum Diradikal **6** mit *trans*-konfigurierter Allylgruppe in der Seitenkette, das dann zu **2a** oder **3a** cyclisiert. Das Diradikal **7** mit *cis*-konfigurierter Allylgruppe kommt als Vorstufe des [4+2]-Cycloaddukts **4a** in Frage, falls **7** direkt aus **1a** und 1,3-Butadien hervorgehen sollte.



Schema 2 [6].

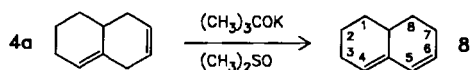
Trotz der Bildung der Produktgemische ist die Addition von 1,3-Butadienen an **1a** präparativ nützlich, da diastereomere Bicyclo[4.2.0]oct-1-ene **2**, **3** bei der Thermolyse in C₆D₆ zu einem 1,2,3,5,8,8a-Hexahydronaphthalin **4** umlagern. Bei 140°C betrug die Halbwertszeit von **2a** ca. 2 h, die von **3b** ca. 18 min. Schema 2 faßt diese Reaktionen und die Ausbeuten an isolierten Produkten zusammen. Somit sind das bisher unbekannte **4a** und einige seiner Methylderivate nunmehr leicht zugänglich.

Daß **4f** aus **2f** entsteht, schließt für diesen Fall eine Cope-Umlagerung aus und macht sie für die anderen Ringerweiterungen (**2**, **3** → **4**, **2f** → **5**) unwahrscheinlich. In Analogie zur Interpretation der Befunde bei den Thermolysen von 3-Vinylmethylcyclobutan und einigen seiner



Schema 3.

Derivate^[8] schlagen wir als Vorläufer von **4a** das Diradikal **7** vor, dessen Allylgruppe in der Seitenkette *cis*-konfiguriert ist. Wegen der Allylradikal-Rotationsbarriere von ca. 15 kcal mol⁻¹^[9] kann **7** nicht direkt aus **6** hervorgehen, sondern nur aus *cis*-**2a** und *cis*-**3a** (Schema 3). Ein genaues Studium der Umlagerung von **2a** ($\Delta H^* \approx 33$ kcal mol⁻¹, $\Delta S^* \approx 1$ cal mol⁻¹ K⁻¹) und **3a** zeigte, daß parallel zur Ringerweiterung auch die Isomerisierung **2a** \rightleftharpoons **3a** abläuft, wobei ausgehend von **2a** der Anteil an **3a** intermediär maximal 1% und ausgehend von **3a** jener an **2a** maximal 7% betrug.



Von präparativem Wert ist auch die baseinduzierte Isomerisierung von **4a**. In 49% Ausbeute isolierten wir 1,2,3,7,8,8a-Hexahydronaphthalin **8**, das bisher nur in einer mehrstufigen Synthese als Gemisch mit einem Isomer^[10] erhalten worden war.

Tabelle 2. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **2a**, **3a**, **4a** und **8** (CDCl₃, δ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz).

2a : ¹ H-NMR [a]: δ = 1.09 (5-H _{endo}), 1.38 (4-H _{exo}), 1.75 (4-H _{endo}), 1.91 (5-H _{exo}), 1.99 (3-H _{endo}), 2.08 (3-H _{exo}), 2.46 (7-H), 2.61 (6-H und 8-H _{exo}), 2.70 (8-H _{endo}), 4.89 (dt, $J(7,10_{trans}) = J(10,10) = 1.3$, $J(9,10_{trans}) = 10.3$; 10-H _{trans}), 4.95 (dt, $J(7,10_{cis}) = 1.3$, $J(9,10_{cis}) = 17.3$; 10-H _{cis}), 5.26 (2-H), 5.97 (ddd, $J(7,9) = 6.5$; 9-H). – ¹³ C-NMR [b]: δ = 21.54 (C-4), 25.01 (C-3), 27.71 (C-5), 37.88 (C-8), 45.19 (C-7), 48.70 (C-6), 112.96 (C-10), 113.18 (C-2), 138.55 (C-1), 141.71 (C-9)
3a : ¹ H-NMR [a]: δ = 1.16 (5-H _{endo}), 1.41 (4-H _{exo}), 1.52 (5-H _{exo}), 1.74 (4-H _{endo}), 1.99 (3-H _{endo}), 2.04 (3-H _{exo}), 2.30 (8-H _{exo}), 3.00 (6-H, 7-H und 8-H _{endo}), 4.98–5.04 (m; 10-H _{cis} , 10-H _{trans}), 5.31 (2-H), 5.90 (m, 9-H). – ¹³ C-NMR [b]: δ = 21.41 (C-4), 22.77 (C-5), 24.82 (C-3), 36.87 (C-8), 40.67 (C-7), 45.58 (C-6), 114.12 (C-10), 114.71 (C-2), 138.55 (C-9), 140.18 (C-1)
4a : ¹ H-NMR: δ = 1.37 (dddd, $J = 13.0, 7.0, 4.8, 3.8$) und 1.84 (dddd, $J = 13.0, 9.8, 6.5, 3.5$) (1-H ₂), 1.48–1.63 (m; 2-H ₂), 1.94 (m) und 2.12 (br dt, $J = 17.2, 5.3$) (8-H ₂), 1.99 (m; 3-H ₂), 2.29 (m; 8a-H), 2.58 (dt, $J = 20.0, 3.7$) und 2.86 (dm, $J = 20.0$) (5-H ₂), 5.52 (tt, $J = 3.5, 1.7$; 4-H), 5.57–5.70 (m; 6-H, 7-H). – ¹³ C-NMR [b]: δ = 20.53 (C-2), 25.83 (C-3), 29.63 (C-1), 33.53 (C-8a), 34.18 und 34.44 (C-5, C-8), 120.00 (C-4), 126.50 (Doppelbande; C-6, C-7), 137.16 (C-4a)
8 : ¹ H-NMR: δ = 1.00–2.30 (m, starke Maxima bei 1.82 und 2.14; 11 H), 5.43 (m; 4-H), 5.65 (ddm, $J = 9.9, 5.0$; 6-H), 5.98 (dd, $J = 9.9, 2.0$; 5-H). – ¹³ C-NMR: δ = 22.68 (C-2), 25.89 und 26.09 (C-3, C-7), 30.50 und 30.73 (C-1, C-8), 35.70 (C-8a), 123.51 (C-4), 127.12 und 129.59 (C-5, C-6), 137.52 (C-4a)

[a] Die Kopplungskonstanten zwischen den Protonen am Bicyclo[4.2.0]oct-1-en-Gerüst sind gleich groß wie jene in den 7-Arylderivaten [3]. [b] Bei der Zuordnung halfen off-resonance-entkoppelte oder protonengekoppelte Spektren sowie die Methylsubstituenteneffekte der Methyllderivate.

Eingegangen am 23. Dezember 1986,
veränderte Fassung am 23. Februar 1987 [Z 2026]

[1] Vgl. die Zitate in der Einleitung von [3].

[2] a) M. Christl, *Angew. Chem.* 93 (1981) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 529; R. Lang, *Dissertation*, Universität Würzburg 1982; b) M. Christl, R. Lang, M. Lechner, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 980.

[3] M. Christl, M. Schreck, *Chem. Ber.* 120 (1987), im Druck.

[4] A. T. Bottini, L. L. Hilton, J. Plott, *Tetrahedron* 31 (1975) 1997.

[5] W. R. Moore, W. R. Moser, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 908.

[6] Für alle Verbindungen liegen korrekte C-H-Analysenwerte, Massenspektren, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren vor (siehe auch Tabelle 2).

[7] S. Harnos, S. Tivakornpannarai, E. E. Waali, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 3701.

[8] D. Hasselmann, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3465; 1973, 3739; J. A. Berson, J. M. Janusz, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5939; W. R. Dolbier, Jr., G. J. Mancini, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2141.

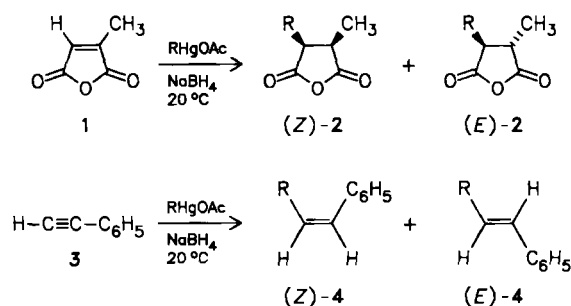
[9] R. Sustmann in H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi (Hrsg.): *Substituent Effects in Radical Chemistry*, Reidel, Dordrecht 1986, S. 143.

[10] H. Böhme, G. Peters, *Z. Naturforsch. B12* (1957) 5.

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 instabilen Produkt führt. So liefert die Addition von Alkylradikalen an Methylenmaleinsäureanhydrid **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 π -C ₆ H ₁₃	b c-C ₆ H ₁₁	c t-C ₄ H ₉
(<i>Z</i>)- 2 : (<i>E</i>)- 2	62 : 38	89 : 11	94 : 6
(<i>Z</i>)- 4 : (<i>E</i>)- 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	$\Delta H^* ((E)\text{-}4b) - \Delta H^* ((Z)\text{-}4b)$ [kJ/mol]	$\Delta S^* ((E)\text{-}4b) - \Delta S^* ((Z)\text{-}4b)$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Meßtemp. [°C]
c-C ₆ H ₁₁ HgH	2.5 \pm 0.2	1.2 \pm 0.5	–20–80
Bu ₃ SnH	4.6 \pm 1.5	7 \pm 5	0–84
c-C ₆ H ₁₂	11.7 \pm 1.0	28 \pm 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.