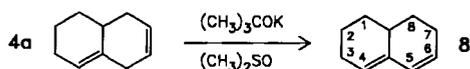


Derivate<sup>[8]</sup> schlagen wir als Vorläufer von **4a** das Diradikal **7** vor, dessen Allylgruppe in der Seitenkette *cis*-konfiguriert ist. Wegen der Allylradikal-Rotationsbarriere von ca. 15 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[9]</sup> kann **7** nicht direkt aus **6** hervorgehen, sondern nur aus *cis*-**2a** und *cis*-**3a** (Schema 3). Ein genaues Studium der Umlagerung von **2a** ( $\Delta H^* \approx 33$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^* \approx 1$  cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) 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<sup>[10]</sup> erhalten worden war.

Tabelle 2. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **2a**, **3a**, **4a** und **8** (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz).

**2a**: <sup>1</sup>H-NMR [a]:  $\delta$  = 1.09 (5-H<sub>endo</sub>), 1.38 (4-H<sub>exo</sub>), 1.75 (4-H<sub>endo</sub>), 1.91 (5-H<sub>exo</sub>), 1.99 (3-H<sub>endo</sub>), 2.08 (3-H<sub>exo</sub>), 2.46 (7-H), 2.61 (6-H und 8-H<sub>exo</sub>), 2.70 (8-H<sub>endo</sub>), 4.89 (dt,  $J(7,10_{trans}) = J(10,10) = 1.3$ ,  $J(9,10_{trans}) = 10.3$ ; 10-H<sub>trans</sub>), 4.95 (dt,  $J(7,10_{cis}) = 1.3$ ,  $J(9,10_{cis}) = 17.3$ ; 10-H<sub>cis</sub>), 5.26 (2-H), 5.97 (ddd,  $J(7,9) = 6.5$ ; 9-H). - <sup>13</sup>C-NMR [b]:  $\delta$  = 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**: <sup>1</sup>H-NMR [a]:  $\delta$  = 1.16 (5-H<sub>endo</sub>), 1.41 (4-H<sub>exo</sub>), 1.52 (5-H<sub>exo</sub>), 1.74 (4-H<sub>endo</sub>), 1.99 (3-H<sub>endo</sub>), 2.04 (3-H<sub>exo</sub>), 2.30 (8-H<sub>exo</sub>), 3.00 (6-H, 7-H und 8-H<sub>endo</sub>), 4.98-5.04 (m; 10-H<sub>cis</sub>, 10-H<sub>trans</sub>), 5.31 (2-H), 5.90 (m, 9-H). - <sup>13</sup>C-NMR [b]:  $\delta$  = 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**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 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<sub>2</sub>), 1.48-1.63 (m; 2-H<sub>2</sub>), 1.94 (m) und 2.12 (br dt,  $J = 17.2, 5.3$ ) (8-H<sub>2</sub>), 1.99 (m; 3-H<sub>2</sub>), 2.29 (m; 8a-H), 2.58 (dt,  $J = 20.0, 3.7$ ) und 2.86 (dm,  $J = 20.0$ ) (5-H<sub>2</sub>), 5.52 (tt,  $J = 3.5, 1.7$ ; 4-H), 5.57-5.70 (m; 6-H, 7-H). - <sup>13</sup>C-NMR [b]:  $\delta$  = 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**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 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). - <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 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 Methylderivate.

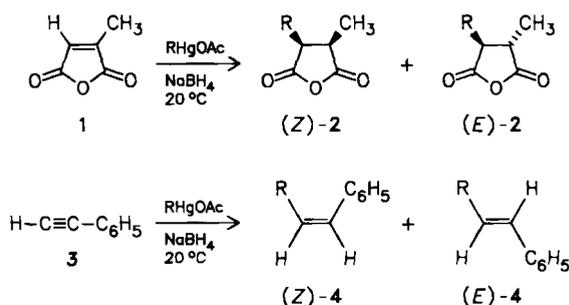
Eingegangen am 23. Dezember 1986,  
veränderte Fassung am 23. Februar 1987 [Z 2026]

- [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, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren vor (siehe auch Tabelle 2).  
[7] S. Harnos, S. Tivakompanarai, 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<sup>[1]</sup>. 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 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<sup>[2]</sup>.



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

Am Beispiel des  $\pi$ -Vinylradikals **5b**<sup>[3]</sup>, 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 <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Meßtemp. [°C]
c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> HgH	2.5 ± 0.2	1.2 ± 0.5	-20-80
Bu <sub>3</sub> SnH	4.6 ± 1.5	7 ± 5	0-84
c-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	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.

