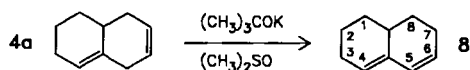


Derivate^[8] schlagen wir als Vorläufer von **4a** das Diradikal **7** vor, dessen Allylgruppe in der Seitenkette *cis*-konfiguriert ist. Wegen der Allylradikal-Rotationsbarriere von ca. 15 kcal mol⁻¹^[9] kann **7** nicht direkt aus **6** hervorgehen, sondern nur aus *cis*-**2a** und *cis*-**3a** (Schema 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.

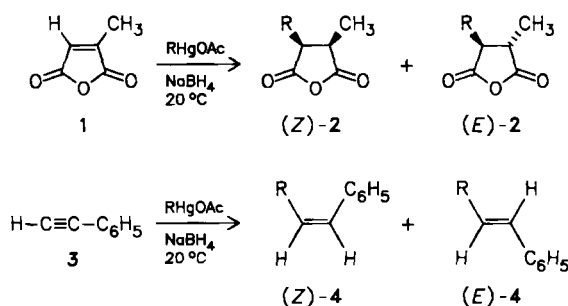
[9] R. Sustmann in H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi (Hrsg.): *Substituent Effects in Radical Chemistry*, Reidel, Dordrecht 1986, S. 143.

[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 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 π -C ₆ H ₁₃	b c-C ₆ H ₁₁	c t-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	$\Delta H^* ((E)\text{-}4b) - \Delta H^* ((Z)\text{-}4b)$ [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.

Figure 1 is a plot of $\log(k(Z)-4/k(E)-4)$ versus $10^3/T$ [K⁻¹]. The y-axis ranges from -0.4 to 0.6, and the x-axis ranges from 2 to 4. Four data series are shown:

- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ (dashed line, circles)
- Bu_3SnH (solid line, circles)
- $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{HgH}$ (solid line, squares)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ (dashed line, triangles)

The $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ series shows a sharp increase in $\log(k(Z)-4/k(E)-4)$ as $10^3/T$ increases, while the other three series show a more gradual increase.

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 J mol⁻¹ 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

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

- [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. Kampmeier, *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 \rightarrow (E)-4b noch nicht bemerkbar macht.

Von Simon G. Bott, Abbas Albanipour, S. David Morley,
David A. Atwood, C. Mitchell Means, Anthony W. Coleman
und Jerry L. Atwood*

Kürzlich haben wir gezeigt, daß das Kation $[\text{AlCl}_2]^{\oplus}$ bei der Reaktion von $\text{AlCl}_3^{[2]}$, $\text{EtAlCl}_2^{[3,4]}$ und $\text{Et}_2\text{AlCl}^{[5]}$ mit Kronenethern wie [15]Krone-5 und [18]Krone-6 gebildet wird^[6]. Kronenether werden aber gar nicht benötigt: $[\text{AlCl}_2]^{\oplus}$ entsteht auch aus EtAlCl_2 und zwei Äquivalenten Dimethoxyethan^[7] oder aus AlCl_3 und vier Äquivalenten

[**] Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation gefördert.