

man-aktive Schwingungen ($\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + 2E$) erwartet. Ihre experimentell bestimmten Lagen und Intensitäten (Abb. 1) können mit den in Tabelle 1 angegebenen Schwingungsfrequenzen des isoelektronischen AsH_3 ^[6] verglichen werden, womit eine eindeutige Zuordnung möglich ist.

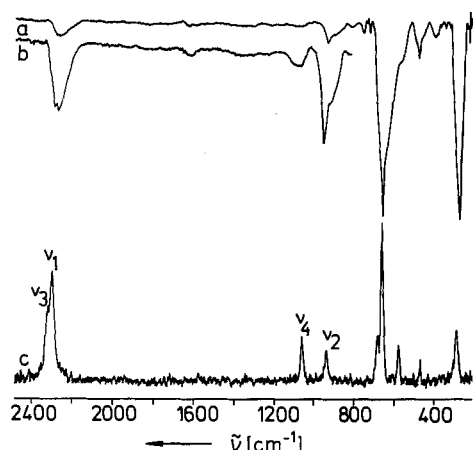


Abb. 1. a) IR-Spektrum von festem $\text{H}_3\text{Se}^+ \text{SbF}_6^-$ (ohne Verreibungsmittel) zwischen CsBr-Platten in einer Tieftemperaturzelle bei 163 K. b) Bereich der Kationenschwingungen verstärkt dargestellt. c) Raman-Spektrum von festem $\text{H}_3\text{Se}^+ \text{SbF}_6^-$ bei 78 K mit Kennzeichnung der Kationenschwingungen.

Tabelle 1. Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{X}_3\text{Se}^+ \text{SbF}_6^-$ und AsX_3 (X = H, D).

$\text{H}_3\text{Se}^+ \text{SbF}_6^-$		$\text{D}_3\text{Se}^+ \text{SbF}_6^-$		AsH_3	AsD_3	Zuordnung
Raman	IR	Raman	IR	IR	IR	[a]
2320 (43)	2312 m	1677 (31)	1647 s	2185	1534	$\nu_3(a_1)\nu_{\text{as}}\text{EX}_3$
2302 (100)	2280 m	1662 (71)	[b]	2122	[b]	$\nu_1(a_1)\nu_{\text{e}}\text{EX}_3$
1057 (34)	1064 vw	756 (12)	753 w	1005	714	$\nu_4(e)\delta_{\text{as}}\text{EX}_3$
936 (23)	931 m	702 (9)	714 sh	906	660	$\nu_2(e)\delta_{\text{e}}\text{EX}_3$
680 (32)		676 (29)				νSbF_6^-
657 (78)	657 s	658 (100)	655 s			
578 (21)		576 (28)				
472 (11)	477 m	470 (19)	479 m			
	395 m					δSbF_6^-
289 (32)		294 (46)				
	275 s		277 s			

[a] E = As, Se. [b] ν_1 und ν_3 sind nicht aufgelöst.

Ein berechnetes Kraftfeld^[7] ergibt eine Valenzkraftkonstante f_r von 3.107 Ncm^{-1} und eine Deformationskraftkonstante f_a von 0.334 Ncm^{-1} . Damit liegt die Valenzkraftkonstante geringfügig unter dem Wert, der in anharmonischer Näherung für H_2Se ($f_r = 3.12 \text{ Ncm}^{-1}$) gefunden wird^[8]; beim Übergang zum kationischen H_3Se^+ würde man jedoch eher eine Erhöhung der Valenzkraftkonstante erwarten. Diese Abnahme dürfte durch Wasserstoffbrücken im Festkörper verursacht werden und ist in Einklang mit einer Symmetrierniedrigung im Anion, für das mehr Schwingungen als erwartet (Tabelle 1) gemessen werden. Der gleiche Effekt wird bei H_3O^+ -Salzen beobachtet^[11].

Experimentelles

H_2Se und D_2Se wurden aus Al_2Se_3 und H_2O bzw. D_2O nach Lit.^[9] hergestellt und gereinigt. SbF_5 fraktionierend destilliert und HF und DF mit Fluor getrocknet.

In einem mit Fluor (!) getrockneten 30-ml-KEL-F-Reaktor wird 1 mmol SbF_5 in 2 g HF oder DF gelöst. Die Lösung wird nach Einfrieren bei 77 K mit 0.5 g HF oder DF überschichtet. Nach Aufkondensieren von 1 mmol H_2Se bzw. D_2Se wird das Reaktionsgemisch langsam auf 195 K erwärmt. Das Se-

lenoniumsalz 1 fällt beim Auftauen als farbloser Feststoff aus. Ein Überschuß von HF oder DF wird bei 195 K im dynamischen Vakuum abgepumpt.

MS (70eV): m/z 20 (HF^+ , 15%), 76 ($^{76}\text{Se}^+$, $^{74}\text{SeH}_2^+$, 29), 77 ($^{77}\text{Se}^+$, $^{76}\text{SeH}^+$, 35), 78 ($^{78}\text{Se}^+$, $^{77}\text{SeH}^+$, $^{76}\text{SeH}_2^+$, 81), 79 ($^{78}\text{SeH}^+$, $^{77}\text{SeH}_2^+$, 57), 80 ($^{80}\text{Se}^+$, $^{78}\text{SeH}_2^+$, 100), 81 ($^{80}\text{SeH}^+$, 62), 82 ($^{82}\text{Se}^+$, $^{80}\text{SeH}_2^+$, 94), 83 ($^{82}\text{SeH}^+$, 12), 84 ($^{82}\text{SeH}_2^+$, 30).

Eingegangen am 4. Dezember 1991 [Z 5053]

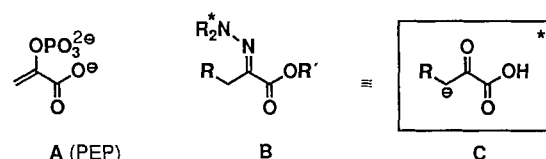
- [1] K. O. Christe, C. J. Schack, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2224; K. O. Christe, P. Charpin, E. Sovlie, R. Bougon, J. Fawcett, D. R. Russell, *ibid.* **1984**, *23*, 3756.
- [2] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2230.
- [3] R. Minkwitz, V. Gerhard, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 364.
- [4] A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry* (Hrsg.: N. A. Lange), McGraw-Hill, New York, USA, **1985**, Kap. 5, S. 15.
- [5] D. A. Dixon, D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6101.
- [6] E. Lee, C. K. Wu, *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 1366.
- [7] General-Valence Force-Field (GVFF)-Kraftkonstanten [Ncm^{-1}] $A_1: F_{11} = 3.089, F_{12} = -0.221, F_{22} = 0.295 E; F_{33} = 3.116, F_{34} = 0.263, F_{44} = 0.354; f_r = 3.107, f_a = 0.334$. Aus dem Kraftfeld berechnete Schwingungsfrequenzen und gemessene () Frequenzen [cm^{-1}]: H_3Se^+ : 2331 (2320), 2312 (2302), 1060 (1057), 951 (936); D_3Se^+ : 1662 (1677), 1648 (1662), 751 (756), 679 (702).
- [8] D. M. Cameron, W. C. Sears, H. H. Nielsen, *J. Phys. Chem.* **1939**, *7*, 994.
- [9] G. R. Waitkins, R. Shutt, *Inorg. Synth.* **1946**, *2*, 183.

Enantioselektive Synthese 3-substituierter 2-Ketoester**

Von Dieter Enders*, Hubert Dyker und Gerhard Raabe

Professor Günther Maier zum 60. Geburtstag gewidmet

Brenztraubensäure spielt in Form des Phosphoenolpyruvats (PEP) A eine zentrale Rolle bei der Biosynthese von Sialinsäuren und Ulosensäuren^[1]. Dabei wird Phosphoenolpyruvat in einer durch Aldolasen katalysierten Aldolreaktion mit Aldehyden C-C-verknüpft. Wichtige Naturstoffe wie *N*-Acetylneuraminsäure, 3-Desoxy-D-manno-octulosensäure (KDO) und 3-Desoxy-D-arabino-2-heptulosensäure-7-phosphat (DAHP) als Vorläufer der Shikimisäure werden auf diese Weise gebildet. Als chemisches Äquivalent für Phosphoenolpyruvat bieten sich metallierte Derivate der Brenztraubensäure, z.B. chirale Hydrazone B (R = H) oder



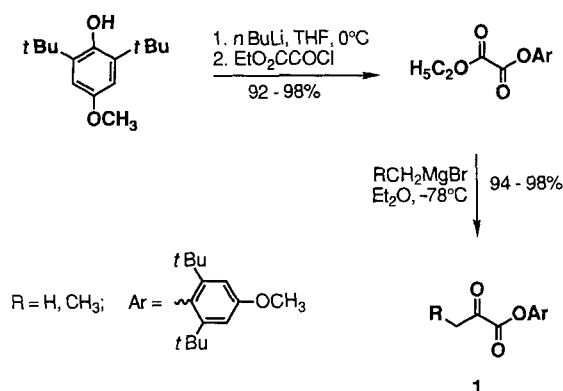
allgemein von 2-Ketocarbonsäuren^[2], als d^2 -Synthone^[3] C an. In den letzten Jahren wurden mehrere derartige Systeme untersucht^[4]. Unseres Wissens steht bisher jedoch kein effizientes, generell in diastereo- und enantioselektiven Reaktionen einsetzbares Reagens zur Übertragung der Synthone C auf Elektrophile zur Verfügung.

Wir berichten nun über die Synthese eines chiralen, homologen PEP-Äquivalents B (R = CH_3) unter Anwendung un-

* Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. H. Dyker, Dr. G. Raabe
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG (Chemikalienspenden) gefördert. H. D. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.

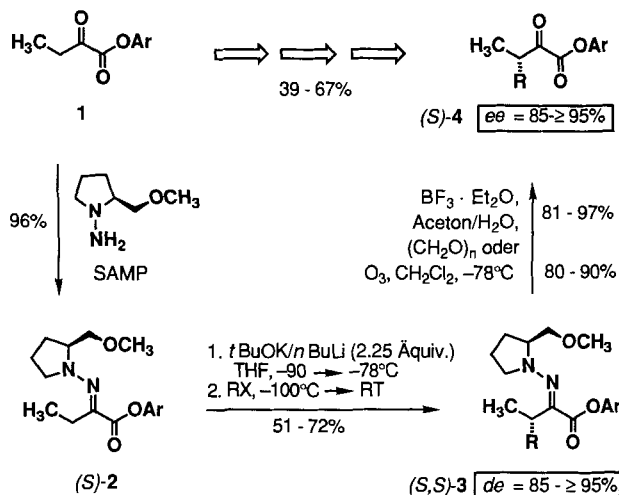
serer SAMP-/RAMP-Hydrazonemethode^[5, 6] und über den Einsatz von **B** in der Synthese hochenantiomerenangereicherter 3-substituierter 2-Ketoester. Unsere ersten Versuche, Hydrazone des Methyl- und *tert*-Butylesters der Brenztraubensäure zu metallieren und mit Elektrophilen abzufangen, blieben erfolglos und führten lediglich zu Selbstacylierungsprodukten. Erst die sterische Blockade der Esterreaktivität in Form der 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methoxyphenylester^[7] ermöglichte die Erzeugung der entsprechenden Azaenolate. Die Synthese der 2-Ketoester **1** gelingt auf einfache Weise in zwei Stufen und in exzellenten Gesamtausbeuten durch Veresterung von Oxalsäureethylesterchlorid mit dem Lithiumsalz von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methoxyphenol und anschließender chemoselektiver nucleophiler Addition von Methyl- oder Ethyl-Grignard-Reagentien an den unsymmetrischen Oxalsäureester (Schema 1).



Schema 1. Synthese der 2-Ketoester **1**.

Die Umsetzung der 2-Ketoester **1** mit (*S*)-1-Amino-2-methoxy-methylpyrrolidin (SAMP)^[6, 8] liefert die (*E*)-konfigurierten Hydrazone (*S*)-**2** in nahezu quantitativer Ausbeute als hellgelbe Feststoffe. Die anschließende Metallierung mit 2.25 Äquivalenten Lochmann-Schlosser-Basis in Tetrahydrofuran bei -90 bis -78 °C ergibt hochreaktive Azaenolate, die mit einer Reihe von Alkylhalogeniden bei -100 °C alkyliert werden können; in guten Ausbeuten (51–72%) und hohen Diastereomerenüberschüssen ($de = 85$ bis $\geq 95\%$) entstehen dabei die Hydrazone (*S,S*)-**3**. Bei Verwendung einer geringeren Menge an Base verläuft die Alkylierung

nicht vollständig. Die alkylierten Hydrazone werden racemisierungsfrei und in sehr guten Ausbeuten durch oxidative Spaltung mit Ozon in die Endprodukte (*S*)-**4** übergeführt (Schema 2, Tabelle 1) und durch Flash-Chromatographie gereinigt. Insbesondere bei oxidationsempfindlichen Verbindungen wie (*S,S*)-**3d** ist die Spaltung mit Ozon ungeeignet.



Schema 2. Enantioselective Synthese der 3-substituierten 2-Ketoester **4**.

In diesen Fällen können die SAMP-Hydrazone auch mit Bortrifluorid-Ether in Aceton/Wasser unter Zugabe von Paraformaldehyd in die Ketoester (*S*)-**4** übergeführt werden. Diese Methode wurde in ähnlicher Weise bereits zur Spaltung von Dimethylhydrazonen herangezogen^[9]. Im Vergleich zur oxidativen Spaltung ergibt diese Methode etwas bessere Ausbeuten, verlangt allerdings längere Reaktionszeiten von ein bis zwei Tagen (dünnschichtchromatographische Kontrolle).

Im Falle von (*S*)-**4a** wurde der Enantiomerenüberschuß des 3-substituierten 2-Ketoesters durch ein ^1H -NMR-Verschiebungsexperiment mit $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ bestimmt und so der racemisierungsfreie Verlauf der Spaltung mit Ozon und mit Bortrifluorid-Ether nachgewiesen. In den anderen Fällen basieren die angegebenen Enantiomerenüberschüsse auf den durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmten Diastereomerenüberschüssen der Hydrazone **3**. Die Enantiomere (*R*)-**4** sind durch einfachen Wechsel des chiralen Auxiliars (RAMP anstelle von SAMP) zugänglich, wie im Falle von (*R*)-**4e** und (*R*)-**4h** gezeigt wurde.

Tabelle 1. Durch enantioselective Alkylierung aus den 2-Ketoestern **1** über die SAMP-Hydrazone (*S*)-**2** hergestellte hochenantiomerenangereicherte 3-substituierte 2-Ketoester **4**.

3/4	RX	Ausb. 3 [%]	Ausb. 4 [a] [%]	$[\alpha]_D^{RT}$ ($c = 1$, CHCl_3)	ee [b] [%]
a	EtI	61–65	87 (97) [c]	13.2	93 (<i>S</i>)
b	$n\text{BuI}$	51–60	90 (96)	9.5	≥ 95 (<i>S</i>)
c	$i\text{PrI}$	58–61	90 (–)	32.0	93 (<i>S</i>)
d	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$	57–70	– (84–90)	–0.6	≥ 95 (<i>S</i>)
e	PhCH_2Br	54–62 [d]	80–88 (85)	19.4	≥ 95 (<i>S</i>)
e [e]	PhCH_2Br	65 [d]	– (81)	–19.2	≥ 95 (<i>R</i>)
f	$\text{PhCH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$	72	82 (–)	–0.3	92 (<i>S</i>)
g	$\text{PhCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{I}$	63	85 (–)	–3.4	88 (<i>S</i>)
h	$\text{PhCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{I}$	55–67	81 (92)	–2.6	85 (<i>S</i>)
h [e]	$\text{PhCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{I}$	59	80 (–)	2.8	85 (<i>R</i>)

[a] Ausbeute der reinen Ketoester **4** nach Spaltung der Hydrazone **3** mit Ozon oder $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (in Klammern). [b] Durch ^1H -NMR-Verschiebungsexperimente mit $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ und/oder durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie auf der Hydrazonstufe bestimmt, die absolute Konfiguration ist in Klammern angegeben. [c] $\text{Fp} = 56–57$ °C. [d] $\text{Fp} = 78–79$ °C. [e] Als chirales Auxiliar wurde RAMP verwendet.

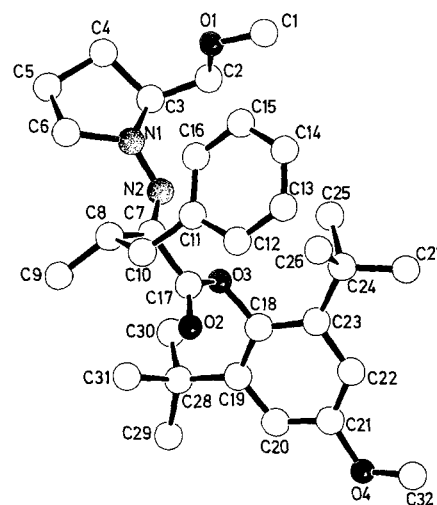


Abb. 1. Struktur von (*S,S*)-**3e** im Kristall (Schakal-Plot [15]).

Die absolute Konfiguration der Hydrazone **3** und damit auch der Ketoester **4** wurde durch Röntgenstrukturanalyse von (*S,S*)-**3e** aufgeklärt (Abb. 1)^[10]. Die ermittelte (*S*)-Konfiguration am neu erzeugten stereogenen Zentrum steht mit dem postulierten Mechanismus bei elektrophilen Substitutionen via SAMP-/RAMP-Hydrazone in Einklang^[14].

Die Methode ermöglicht erstmals die hochenantioselektive Übertragung einer homologen Pyruvat-Einheit auf Elektrophile^[16]. Erste enzymmimetische Anwendungen des neuen Verfahrens in asymmetrischen Aldolreaktionen sind vielversprechend und eröffnen einen einfachen und stereoselektiven Zugang zu wichtigen Natur- und Wirkstoffen^[17].

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 6.6 mmol Lochmann-Schlosser-Base (hergestellt durch Zugabe von 4.4 mL einer 1.5 M-Lösung von *n*BuLi in *n*-Hexan zu einer Lösung von 0.74 g Kalium-*tert*-butylalkoholat in 20 mL THF bei -78°C unter Argon) werden bei -90°C 1.30 g (3 mmol) des Hydrazons (*S*)-**2** gelöst in 4 mL THF unter Rühren langsam zugetropft. Man rührt 2 h und läßt dabei auf -78°C aufwärmen. Dann wird auf -100°C gekühlt und 6.6 mmol des Alkylhalogenids gelöst in 3 mL THF werden langsam zugetropft. Die Temperatur wird 2 h bei -100°C gehalten, und dann läßt man die Lösung innerhalb von ca. 12 h auf ca. 0 – 10°C aufwärmen. Die Lösung wird durch Zugabe von 0.4 g (6.6 mmol) Eisessig/2 mL Wasser neutralisiert und in 200 mL Ether aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wird die etherische Phase mit 10 mL Pufferlösung (pH 7) und 10 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das rohe Hydrazon durch Flash-Chromatographie gereinigt (Kieselgel, Petrolether/Essigester 9:1). Zur Spaltung wird 1 mmol des Hydrazons in ca. 50 mL CH_2Cl_2 gelöst und unter Argon auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird solange Ozon durch die Lösung geleitet, bis die Reaktion beendet ist (DC-Kontrolle). Nach Vertreibung des überschüssigen Ozons im Argonstrom läßt man auf Raumtemperatur aufwärmen, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und reinigt das Produkt durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/Essigester/Isopropanol, 95:5:1). Alternativ kann das Hydrazon mit Hilfe von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ gespalten werden. Dazu wird 1 mmol des Hydrazons in 10 mL Aceton/1 mL Wasser gelöst und 0.38 mL (3 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ werden zugetropft. Anschließend werden 0.15 g (5 mmol) Paraformaldehyd zugegeben, und es wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur vollständigen Reaktion werden nochmals 0.38 mL (3 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zugetropft und es wird weitere 12–24 h gerührt (DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 100 mL Ether aufgenommen, mit 5 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung und 5 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Einengen wird das Produkt wie oben beschrieben durch Flash-Chromatographie gereinigt.

Eingegangen am 3. Dezember 1991 [Z 5051]

- [1] F. M. Unger, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1980**, *38*, 323; R. Schauer, *ibid.* **1982**, *40*, 132.
- [2] a) J. M. Brown in *Compr. Org. Chem.* (Hrsg.: D. H. R. Barton, W. D. Ollis), Pergamon Press, Oxford, **1979**, Vol. 2, S. 779; b) A. J. L. Cooper, J. Z. Ginos, A. Meister, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 321.
- [3] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 239.
- [4] a) C. G. Wermuth, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 1435; b) R. R. Schmidt, R. Betz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 430; c) R. Metternich, W. Lüdi, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3923; d) A. Esswein, R. Betz, R. R. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 213; e) E. R. Koft, P. Dorff, R. Kullnig, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2936; f) A. Dondoni, G. Fantin, M. Fogagnolo, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6063; g) A. Dondoni, G. Fantin, M. Fogagnolo, P. Merino, *ibid.* **1990**, *31*, 4513; h) A. Dondoni, P. Mesino, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5294; i) I. Tapia, V. Alcazar, J. R. Moran, C. Caballero, M. Grande, *Chem. Lett.* **1990**, 697; j) D. R. Williams, J. W. Benbow, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5881; k) A. G. M. Barrett, D. Dhanak, S. A. Lebold, M. A. Russel, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1894.
- [5] D. Enders in *Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, **1984**, Vol. 3, S. 275.
- [6] D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Synth.* **1987**, *65*, 173, 183.
- [7] a) C. H. Heathcock, M. C. Pirrung, S. H. Montgomery, J. Lampe, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 4087; b) R. Häner, D. Seebach, *Chimia* **1985**, *39*, 356; c) M. P. Cooke, Jr., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1638; T. Vettiger, D. Seebach, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 189.
- [8] a) D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Prep. Proc. Int.* **1985**, *17*, 1; b) D. Enders, H. Eichenauer, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2933.
- [9] R. E. Gawley, E. J. Termine, *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 15.
- [10] Geeignete Einkristalle wurden bei Raumtemperatur aus *n*-Hexan gewonnen. Orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (19), $a = 9.600$ (2), $b =$

13.109 (1), $c = 24.331$ (6) Å. Aus $V = 3062.0$ Å³, $M_{\text{ber}} = 522.73$ und $Z = 4$ ergibt sich eine berechnete Dichte von $\rho_{\text{ber}} = 1.134$ g cm⁻³. Gesamtzahl Elektronen pro Elementarzelle $F(000) = 1136$, $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54179$ Å, Graphitmonochromator) $\mu = 5.93$ cm⁻¹ (keine Absorptionskorrektur). Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer, $\Omega/2\theta$ -Scans, 20°C , 3581 unabhängige Reflexe ($\pm h + k + l$), davon 2625 beobachtet $I > 2\sigma(I)$, $R_m = 0.01$, $\sin \theta/\lambda_{\text{max}} = 0.628$ für Lösung und Verfeinerung. Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden GENSIN^[11], GENTAN^[12] unter Verwendung des XTAL3.0-Programmpakets^[13]. Wasserstoffpositionen berechnet. 344 Parameter verfeinert, $R = 0.090$ ($R_w = 0.097$), Restelektronendichte 0.3 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56193, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] „GENSIN“, V. Subramanian, S. R. Hall, *XTAL 3.0 Reference Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, J. M. Stewart), Universities of Western Australia and Maryland **1990**.
- [12] „GENTAN“, S. R. Hall *XTAL 3.0 Reference Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, J. M. Stewart), Universities of Western Australia and Maryland **1990**.
- [13] *XTAL 3.0 Reference Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, J. M. Stewart), Universities of Western Australia and Maryland **1990**.
- [14] a) D. Enders, *Chem. Scr.* **1985**, *25*, 139; b) D. Enders, G. Bachstädter, K. A. M. Kremer, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1522.
- [15] E. Keller, *Chem. Unserer Z.* **1986**, *20*, 178.
- [16] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und Spektren (NMR, IR, MS).
- [17] D. Enders, H. Dyker, unveröffentlichte Ergebnisse.

Die Addition von Benzylradikalen an Alkene: Zur Rolle von Radikaldeformationen im Übergangszustand**

Von Károly Héberger, Manfred Walbinder
und Hanns Fischer*

Die Geschwindigkeit der Addition von Alkylradikalen an Alkene wird stark durch polare und sterische Effekte von Radikal- und Alkensubstituenten beeinflusst, wenig aber durch die Reaktionsenthalpie, also die Stabilität der Edukt- und Produktradikale^[1]. Die Reaktionen sind recht exotherm (ΔH ca. 100 kJ mol⁻¹) und durchlaufen frühe Übergangszustände. Deshalb lassen sich die polaren Effekte oft befriedigend als Orbitalwechselwirkungen der ungestörten Reaktionspartner deuten. Berechnete Strukturen von Übergangszuständen^[2] variieren wenig mit Radikal und Substrat. Die neue C-C-Bindung ist noch lang (215 – 240 pm), der neue Bindungswinkel aber schon ausgeprägt (107 – 110°). Das angegriffene Alkenzentrum ist merklich deformiert, wenn auch nicht sehr stark, das andere wird wenig beeinflusst (Abb. 1). Meist ergeben die Berechnungen stark pyramidalisierte Radikalzentren.

In Fortsetzung unserer Arbeiten zu Radikaladditionen^[3] haben wir nun Geschwindigkeitskonstanten für die Addition des Benzylradikals und einiger *para*-substituierter Derivate an mono- und 1,1-disubstituierte Alkene bestimmt. Benzyl ist um etwa 50 kJ mol⁻¹ mesomeriastabilisiert^[4] und über Additionsgeschwindigkeiten solcher Radikale ist nur wenig bekannt. Man schätzt, daß die Additionen zwar noch deutlich exotherm sind, aber doch weniger als die von Alkylradikalen^[5]. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten

[*] Prof. Dr. H. Fischer, Dr. K. Héberger^[+], Dipl.-Chem. M. Walbinder
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)

[+] Ständige Adresse: Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, H-1525 Budapest, Postfach 17 (Ungarn)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert.