

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **2**, **3**, **6**, **8**, **9** und **10** [20]: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren gemessen in CDCl₃; Zuordnungen bei den NMR-Spektren basieren auf DEPT-, ¹H/¹H- und ¹H/¹³C-COSY-Experimenten (HMQC- und HMBC-Sequenzen; Numerierung der Atome siehe Schema 1). Die aus den Elementaranalysen erhaltenen Werte (C, H und I) der Verbindungen **2**, **3**, **6**, **8** und **10** weichen maximal um 0.3 % von den berechneten Werten ab.

- 2** (3,7-Dimethyltricyclo[3.3.0.^{3,7}]octan-1,5-dicarbonsäure): Schmp. 166–168 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3500–2500 (OH), 1700 (CO) cm⁻¹; ¹H-NMR (200 MHz): δ = 1.19 (s, CH₃), 1.72 (d, J = 7.7 Hz), und 1.95 (d, J = 7.7 Hz) (CH₂), 8.5–9.5 [breit, COOH]; ¹³C-NMR (50.3 MHz): δ = 16.0 (CH₃), 48.0 [C, C3(7)], 55.9 (CH₂), 58.5 [C, C1(5)], 179.8 (C, COOH).
- 3** (1,5-Diodo-3,7-dimethyltricyclo[3.3.0.^{3,7}]octan): Schmp. 95–97 °C (sublimiert bei 70 °C/0.5 Torr); MS (70 eV): m/z (%): 388 (3) [M]⁺, 261 (33) [M – I]⁺, 135 (10), 134 (100) [M – 2I]⁺, 119 (30), 105 (12), 92 (16), 91 (24), 77 (12); ¹H-NMR (200 MHz): δ = 1.19 (s, CH₃), 1.94 (d, J = 7.5 Hz) und 2.19 (d, J = 7.5 Hz) (CH₂); ¹³C-NMR (50.3 MHz): δ = 14.9 (CH₃), 45.0 [C, C1(5)], 48.8 [C, C3(7)], 65.6 (CH₂).
- 6** (4,5-Dimethyl-1,8-diphenyl-15-oxahexacyclo[6.6.1.^{2,5,4,7,0,2,7,0,9,14}]heptadeca-9,11,13-trien: Schmp. 188–189 °C; MS (70 eV): m/z (%): 404 (8) [M]⁺, 361 (10), 349 (25), 331 (13), 271 (38), 270 (85) [C₂₀H₁₄O]⁺, 269 (11), 252 (10), 243 (17), 241 (25), 239 (19), 228 (10), 215 (15), 205 (11), 202 (12), 193 (23), 165 (31), 133 (22), 119 (18), 115 (12), 105 (100), 91 (42), 79 (11), 77 (69), 69 (12), 57 (21), 55 (22), 51 (14); ¹H-NMR (500 MHz): δ = 1.02 [dd, J = 8.0 Hz, J' = 3.5 Hz, 3(17)-Hsyn], 1.09 (s, 4-CH₃), 1.12 (s, 5-CH₃), 1.52 [d, J = 8.0 Hz, 6(16)-Hanti], 1.62 [dd, J = 8.0 Hz, J' = 3.5 Hz, 6(16)-Hsyn], 1.66 [d, J = 8.0 Hz, 3(17)-Hanti], 6.99 [dd, J = 5.5 Hz, J' = 3.0 Hz, 11(12)-H], 7.13 [dd, J = 5.5 Hz, J' = 3.0 Hz, 10(13)-H], 7.38 (tt, J = 7.5 Hz, J' = 1.0 Hz, Ar-Hpara), 7.47 (t, J = 7.5 Hz, Ar-Hmeta), 7.65 (dd, J = 7.5 Hz, J' = 1.0 Hz, Ar-Hortho); ¹³C-NMR (50.3 MHz): δ = 16.9 (CH₃, 4- und 5-CH₃), 51.0 (C, C5), 51.8 (C, C4), 53.8 [CH₂, C6(16)], 53.9 [CH₂, C3(17)], 66.3 [C, C2(7)], 87.9 [C, C1(8)], 119.9 [CH, C11(12)], 125.7 [CH, Ar-Cortho], 126.3 [CH, C10(13)], 127.3 [CH, Ar-Cpara], 128.2 [CH, Ar-Cmeta], 138.3 [C, Ar-Ciso], 148.1 [C, C9(14)].
- 8** (6,7-Dimethyloctacyclo[10.6.6.1^{4,7}.1^{6,9}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,18,24}]hexacosa-2(11), 13,15,17,19,21,23-heptaen): Schmp. 195–196 °C; MS (70 eV): m/z (%): 364 (11) [M]⁺, 215 (16), 178 (29), 135 (11), 134 (100) [C₁₀H₁₄]⁺, 119 (19), 92 (12), 91 (13); ¹H-NMR (500 MHz): δ = 0.98 [s, 6(7)-CH₃], 1.06 (d, J = 6.5 Hz) und 1.26 (d, J = 6.5 Hz) [5(8,25,26)-H], 2.39 [s, 3(10)-H₂], 4.70 [s, 1(12)-H], 6.89 [dd, J = 5.2 Hz, J' = 3.2 Hz, 15(16,21,22)-H], 7.21 [dd, J = 5.2 Hz, J' = 3.2 Hz, 14(17,20,23)-H]; ¹³C-NMR (50.3 MHz): δ = 16.9 [CH₃, 6(7)-CH₃], 32.6 [CH₂, C3(10)], 47.6 [C, C6(7)], 49.9 [C, C4(9)], 56.6 [CH, C1(12)], 59.3 [CH₂, C5(8,25,26)], 122.4 [CH, C14(17,20,23)], 124.1 [CH, C15(16,21,22)], 142.9 [C, C2(11)], 146.6 [C, C13(18,19,24)].
- 9** (4,5,10,11-Tetramethylheptacyclo[8.2.1.1^{2,5}.1^{4,7}.1^{8,11}.0^{1,8,0,2,7}]hexadecan): ¹H-NMR (200 MHz): δ = 1.09 (s, CH₃), 1.35 (d, J = 6.9 Hz) und 1.70 (d, J = 6.9 Hz) (CH₂); ¹³C-NMR (50.3 MHz): δ = 16.5 (CH₃), 54.9 (CH₂), 50.9 (C), das Signal des zweiten quartären C-Atoms konnte nicht beobachtet werden.
- 10** (4,5,10,11-Tetramethylpentacyclo[8.2.1.1^{2,5}.1^{4,7}.1^{8,11}]hexadeca-1,7-dien): Schmp. 156–157 °C; MS (70 eV): m/z (%): 269 (15), 268 (68) [M]⁺, 253 (12), 199 (39), 187 (28), 186 (34), 185 (33), 171 (20), 159 (18), 157 (17), 155 (11), 145 (11), 143 (15), 142 (10), 141 (14), 135 (29), 134 (54) [C₁₀H₁₄]⁺, 133 (19), 131 (18), 129 (18), 128 (21), 120 (12), 119 (51), 117 (21), 115 (23), 107 (28), 106 (14), 105 (46), 103 (12), 95 (26), 94 (21), 93 (35), 92 (17), 91 (100), 81 (11), 79 (61), 78 (18), 77 (68), 69 (32), 67 (24), 65 (34), 57 (12), 55 (54), 53 (38), 52 (10), 51 (18); ¹H-NMR (200 MHz): δ = 1.09 (s, CH₃), 2.00 (d, J = 12.0 Hz) und 2.50 (d, J = 12.0 Hz) (CH₂); ¹³C-NMR (50.3 MHz): δ = 24.9 (CH₃), 42.1 (C), 48.4 (CH₂), 130.4 (C).

10: Eine Mischung aus frisch geschnittenem Natrium (230 mg, 10 mmol) und wasserfreiem Dioxan (10 mL) wurde unter Rückfluß erhitzt, bis das Natrium schmolz. Dazu gab man das Diiodid **3** (388 mg, 1.0 mmol) und erhitze weitere 4 h zum Rückfluß. Die resultierende Suspension ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und filtrierte dann durch Celite. Das Filtrat wurde im Vakuum eingengeht und der Rückstand aus Pentan kristallisiert, wobei **10** in 77 % Ausbeute erhalten wurde.

Eingegangen am 28. Oktober 1994 [Z 7435]

Stichworte: Alkene · Diels-Alder-Reaktionen · Käfigverbindungen · Kohlenwasserstoffe

[1] N. M. Weinshenker, F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 506.

[2] G. Szejmies, *Chimia* **1981**, *35*, 243–248.

[3] W. T. Borden, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1095–1109.

[4] W. Luef, R. Keese, *Top. Stereochem.* **1991**, *20*, 231–318.

[5] P. E. Eaton, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1447–1462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1421–1436.

[6] a) D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7229–7230; b) J. Schäfer, G. Szejmies, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5253–5254; c) M. C. Holthausen, W. Koch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 682–684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 668–670.

- [7] a) J. P. Kiplinger, F. R. Tollens, A. G. Marshall, T. Kobayashi, D. R. Lagerwall, L. A. Paquette, J. E. Bartmess, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6914–6919; b) J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 105–109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 95–99; c) L. A. Paquette, D. R. Lagerwall, J. L. King, S. Niwayama, R. Skerlj, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5259–5262; d) J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Wörth, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10213–10231; e) R. Pinkos, J.-P. Melder, K. Weber, D. Hunkler, H. Prinzbach, *ibid.* **1993**, *115*, 7173–7191.
- [8] a) A. Kumar, J. D. Lichtenhan, S. C. Critchlow, B. E. Eichinger, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5633–5634; b) B. M. Branan, L. A. Paquette, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *ibid.* **1992**, *114*, 774–776; c) J. M. Smith, D. A. Hrovat, W. T. Borden, M. Allan, K. R. Asmis, C. Bulliard, E. Haselbach, U. C. Meier, *ibid.* **1993**, *115*, 3816–3817; d) J. G. Radziszewski, T.-K. Yin, G. E. Renzoni, D. A. Hrovat, W. T. Borden, J. Michl, *ibid.* **1993**, *115*, 1454–1456; e) J. Podlech, K. Polborn, G. Szejmies, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4113–4117.
- [9] a) P. J. Chenier, D. A. Southard, Jr., *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4333–4337; b) K. B. Wiberg, D. R. Artis, G. Bonneville, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7969–7979; c) P. J. Chenier, M. J. Bauer, C. L. Hodge, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5959–5962.
- [10] a) R. Haag, B. Ohlhorst, M. Noltemeyer, A. Schuster, D. Kuck, A. de Meijere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1727–1729; b) R. Haag, D. Kuck, X.-Y. Fu, J. M. Cook, A. de Meijere, *Synlett* **1994**, 340–342.
- [11] D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4710–4718.
- [12] H. Hart, A. Bashir-Hamed, J. Luo, M. A. Meador, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1641–1654.
- [13] P. Camps, C. Iglesias, M. J. Rodríguez, M. D. Grancha, M. E. Gregori, R. Lozano, M. A. Miranda, M. Figueiredo, A. Linares, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 647–654.
- [14] R. M. Moriarty, J. S. Khosrowshahi, T. M. Dalecki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 675–676.
- [15] J. I. Concepción, C. G. Francisco, R. Freire, R. Hernández, J. A. Salazar, E. Suárez, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 402–404.
- [16] 8: Orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, a = 2058.6(4), b = 1143.5(3), c = 900.6(2) pm (α = β = γ = 90°); 3250 gemessene, symmetrieeinabhängige Reflexe, von denen 3200 mit $I > 2\sigma(I)$ zur Feinsteinerung benutzt wurden; R = 0.0325, wR = 0.751. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58766 angefordert werden.
- [17] a) R. Greenhouse, W. T. Borden, K. Hirotsu, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1664–1666; b) G. E. Renzoni, T.-K. Yin, W. T. Borden, *ibid.* **1986**, *108*, 7121–7122.
- [18] a) K. B. Wiberg, M. G. Matturro, P. J. Okarma, M. E. Jason, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2194–2200; b) K. Kimura, H. Ohno, K. Morikawa, Y. Tobe, Y. Odaira, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 82–83.
- [19] P. Camps, J. Castañé, M. T. Santos, *Chem. Lett.* **1984**, 1367–1370.
- [20] Die systematischen Namen für **6**, **8**, **9** und **10** wurden mit dem Programm POLCYC ermittelt: G. Rücker, C. Rücker, *Chimia* **1990**, *44*, 116–120.

Lösungsmittelfreie, durch Elektronenübertragung von Kupfer initiierte radikalische Additionen von aktivierten Halogenalkanen an Alkene**

Jürgen O. Metzger* und Ralf Mahler

Professor Hansjörg Sinn zum 65. Geburtstag gewidmet

Wegen der Notwendigkeit, die Menge an giftigen Abfällen und Nebenprodukten aus chemischen Prozessen zu verringern, müssen neue Synthesemethoden entwickelt werden, bei denen weniger toxische Substanzen verwendet werden und die umweltfreundlicher sind^[1]. Es ist an der Zeit, auch bei der Entwicklung von neuen Synthesen ökologische Gesichtspunkte zu beachten und diese zu einem wichtigen Aspekt bei der Beurteilung der Qualität einer neuen Synthese zu machen. Von großer Bedeutung ist dabei die Einschränkung der Verwendung von ökologisch bedenklichen Lösungsmitteln. So wurde kürzlich über die

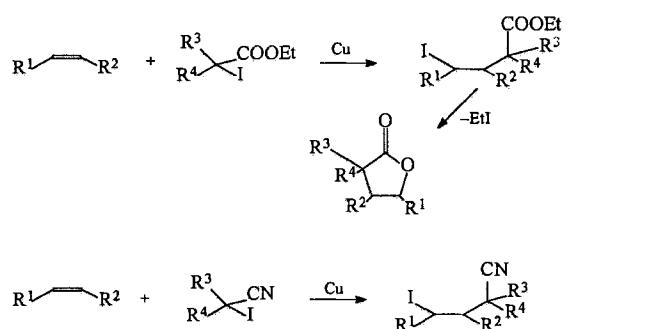
[*] Prof. Dr. J. O. Metzger, Dr. R. Mahler
Fachbereich Chemie der Carl-von-Ossietzky-Universität
Carl-von-Ossietzky-Str. 9–11, D-26111 Oldenburg
Telefax: Int. + 441/798-3329

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (0319450 D) gefördert.

radikalische Bromierung von Alkylarenen in überkritischem Kohlendioxid berichtet^[2]. Die Substanzpolymerisation z.B. von Methacrylsäureester ist ein wichtiges Beispiel für ein lösungsmittelfreies Produktionsverfahren^[3].

Intermolekulare radikalische Additionsreaktionen gehören seit einiger Zeit zum Methodenarsenal der präparativen Organischen Chemie.^[4] Die bisher dafür am häufigsten eingesetzten Methoden weisen aber für den breiten und industriellen Einsatz unter ökologischen Gesichtspunkten Schwächen auf. Dies gilt besonders für die vielfach verwendeten zinnorganischen Verbindungen^[5, 6]. Übergangsmetallkomplexe und -salze, die durch Elektronenübertragung Radikalreaktionen initiieren^[7], könnten eine vielversprechende Alternative sein. So wurden Trichloressigsäureester und ähnliche, durch mehrere elektronenziehende Substituenten stark aktivierte Substanzen mit Kupfer(I)-chlorid^[8] in Acetonitril, mit $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ^[9], $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ ^[10], $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ ^[10] und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ^[10] zumeist in Benzol sowie mit letzteren auch ohne Lösungsmittel^[10] radikalisch an Alkene addiert. Mit diesen Initiatoren^[11], ebenso wie mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ^[12] in Benzol sowie $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}]$ in Dichlormethan oder 1,2-Dichlorethan^[13] gelang die radikalische Cyclisierung geeigneter ungesättigter α -Halogencarbonsäureester. α -Iodpetroselinsäuremethylester wurde in Methanol initiiert mit metallischem Silber zu Cyclopentancarbonsäuren cyclisiert^[14]. Metallisches Kupfer wird in der Ullmann-Reaktion^[15] zur Synthese von Diarylen aus Arylhalogeniden eingesetzt. Brommalonodinitril^[16] und 2,2-Dibrom-1,3-dione^[17] wurden in Benzol mit Kupfer als Initiator an Alkene addiert. Wir berichten nun über die erste lösungsmittelfreie, durch Elektronenübertragung von metallischem Kupfer initiierte radikalische Addition von α -Iodcarbonsäureestern und α -Iodnitrilen an Alkene (Schema 1). Als Alkene wurden überwiegend ungesättigte Fettsäu-

rester, wie 10-Undecensäuremethylester **1a**, Ölsäuremethylester **1b**, Erucasäuremethylester **1c** und Petroselinsäuremethylester **1d**, eingesetzt, die als nachwachsende Rohstoffe von hoherem Interesse sind^[18].



Schema 1. Cu-katalysierte Addition von α -Iodcarbonsäureestern und α -Iodnitrilen an Alkene. $R^1, R^2, R^3, R^4 = H, \text{Alkyl}, (\text{CH}_2)_n\text{COOMe}$.

reester, wie 10-Undecensäuremethylester **1a**, Ölsäuremethylester **1b**, Erucasäuremethylester **1c** und Petroselinsäuremethylester **1d**, eingesetzt, die als nachwachsende Rohstoffe von hoherem Interesse sind^[18].

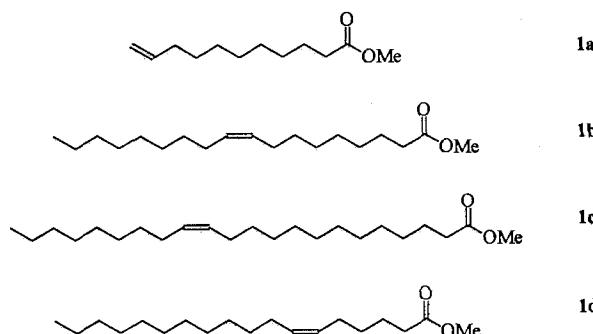


Tabelle 1. Ergebnisse der Kupfer-initiierten Additionen von 2-Halogencarbonsäureestern und 2-Halogenkannitriilen an die Alkene **1a–d**.

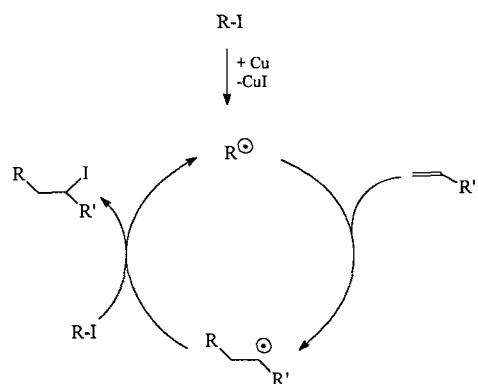
Nr.	Alken	Halogenalkan	Produkt [a]	Ausb. [%]
1	1a	Iodessigsäureethylester		70 [b]
2	1a	2-Iodpalmitinsäuremethylester		79 [b]
3a	1a	2-Brombuttersäureethylester		41 [b]
3b	1a	2-Iodbuttersäureethylester		80 [b]
3c	1a	2-Brombuttersäureethylester, NaI		72 [b]
4	1a	2-Brom-2-methylmalonsäureethylester		87 [b]
5	1a	2-Brom-2-methylpropionsäureethylester, NaI		54 [b]
6	1a	2-Bromhexansäuremethylester, NaI		70 [b]
7	1a	2-Brom-3-tert-butylbernsteinsäuredimethylester, NaI		73 [c]
8	1a	2,5-Diodoadipinsäureethylester		60 [c, e]
9	1b	2-Iodpropionsäureethylester		51 [b, d]
10	1d	2-Brompropionsäureethylester, NaI		60 [b, d, f]
11	1a	2-Bromhexannitril, NaI		55 [b]
12	1c	Iodacetonitril		44 [b, d]

[a] Alle Produkte wurden $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch sowie durch Massenspektrometrie vollständig charakterisiert. [b] Isolierte Ausbeute bezogen auf eingesetztes Alken. [c] Isolierte Ausbeute bezogen auf eingesetztes Halogenalkan. [d] Regioisomergemisch, ca. 1:1. [e] c(1a): c(Iodkan) = 6:1. [f] Die analogen Additionen an **1b** und **1c** geben die entsprechenden Produkte in 58 bzw. 59% Ausbeute.

Die Addition von 2-Iodcarbonsäureestern an 1-Alkene liefert γ -Lactone in guten Ausbeuten (Nr. 1, 2, 3b). Auch die leichter zugänglichen 2-Bromcarbonsäureester lassen sich Kupfer-initiiert an 1-Alkene addieren (Nr. 3a, 4). Die Ausbeuten sind bei den stärker aktivierten 2-Brommalonsäureestern gut (Nr. 4) allerdings bei 2-Brommonocarbonsäureestern (Nr. 3a) deutlich niedriger als bei den entsprechenden Iodverbindungen (Nr. 3b). Wird die Iodverbindung durch den Zusatz von Natriumiodid zur Reaktionsmischung in situ aus der entsprechenden Bromverbindung gebildet (Nr. 3c, 5–7), erhält man die Produkte in Ausbeuten, die denen beim direkten Einsatz von 2-Iodcarbonsäureestern entsprechen. Primäre, sekundäre und tertiäre 2-Halogencarbonsäureester wurden so an 1-Alkene addiert. Besonders bemerkenswert ist, daß auch

2,5-Diodadipinsäurediethylester unter Bildung eines Di- γ -lactons in guten Ausbeuten an zwei Äquivalente **1a** addiert werden konnte (Nr. 8). Die radikalische Addition an 1,2-Dialkylethenen mit langkettigen Alkylgruppen, wie Ölsäuremethylester **1b**, liefert nach den üblichen Methoden die Produkte häufig in schlechten Ausbeuten^[24]. So wurde bei der Benzoylperoxid-initiierten Addition von Bromessigsäureester – im zehnfachen Überschuß – an Ölsäuremethylester das Produkt in nur 10% Ausbeute erhalten^[19]. Auch mit mehreren Varianten der Zinnmethode gelang uns keine befriedigende Addition^[20]. Kupferinitiiert erreichten wir hingegen ohne Probleme Ausbeuten von über 50% (Nr. 9, 10), die durch sehr langsames Zudosieren der Halogenverbindung verbessert werden können. 2-Iod- und 2-Bromalkannitrite wurden analog an 1-Alkene wie **1a** und an 1,2-Dialkylethenen wie **1c** addiert (Nr. 11, 12). Die Iodfunktion bleibt dabei im Addukt molekül für interessante Folgereaktionen erhalten.

Die Reaktion wird durch den Elektronentransfer von Kupfer auf das aktivierte Halogenalkan initiiert (Schema 2). Das nach Abspaltung des Halogenids gebildete elektrophile Radikal addiert an die elektronenreiche Doppelbindung des Alkens, und



Schema 2. Mechanismus der Cu-initiierten Addition von Iodalkanen an Alkene.
RI = 2-Iodcarbonsäureester, 2-Iodalkannitrit; R' = Alkyl, $(\text{CH}_2)_n\text{COOMe}$.

die anschließende Halogenabstraktion liefert das Produkt, das im Falle der 2-Halogencarbonsäureester zum γ -Lacton cyclisiert. Bei der Reaktion werden etwa 30% des Kupfers zu Kupfer(I)-iodid oxidiert. Etwa 20% des Halogenalkans wird unter Halogen/Wasserstoff-Austausch reduziert. Es handelt sich also um eine Radikalkettenreaktion mit relativ kurzer Kettenlänge. Die C-I-Bindung muß durch elektronenziehende Substituenten aktiviert sein. Die Iodübertragung auf das Adduktradikal weist nur eine relativ geringe Diastereoselektivität durch 1,3-Induktion auf: Das *cis/trans*-Diastereomerenverhältnis beträgt typischerweise 1.5:1 (Nr. 2). Das gleiche Stereoisomerenverhältnis wurde auch bei der entsprechenden Benzoylperoxid-initiierten Addition^[22] und beim Iodatomtransfer nach der Methode von Curran^[23] erhalten. Dies zeigt, daß wie bei diesen beiden Reaktionen auch bei der Kupfer-initiierten Addition das Iodalkan der Ioddonor ist (Schema 2). Bei der Durchführung der Reaktion mit einem Bromalkan und Natriumiodid wird intermediär das entsprechende Iodalkan gebildet, das gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte.

Die beschriebene Reaktion zeichnet sich dadurch aus, daß kein Lösungsmittel verwendet wird, die Aufarbeitung – im Vergleich zu anderen Methoden – einfach ist, da der Initiator Kupferpulver in einer für die Aufarbeitung und die Abtrennung geeigneten Form unproblematisch anfällt^[24], die Edukte in na-

hezu stöchiometrischen Verhältnissen eingesetzt werden, die Ausbeuten auch bei 1,2-Dialkylethenen vergleichsweise hoch sind und der Initiator wiederverwendbar sowie nach vollständiger Oxidation des Kupfers leicht reduktiv recycelbar ist.

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem 50 mL-Zweihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Gaseinleitung werden 1.3 Äquiv. Iodalan, 1 Äquiv. Alken und 1.3 Äquiv. Kupferpulver (purum, Merck) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei ständigem Rühren unter Schutzgas auf 130 °C erhitzt [28]. Die Reaktion wird dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Sie ist nach 3–7 h beendet. Das Reaktionsgemisch kann nun direkt destilliert werden. Alternativ kann es in Diethylether aufgenommen und die Produkte nach dem Abfiltrieren der Metallsalze sowie dem Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer durch Kugelrohrdestillation und Umkristallisation aus Petrolether oder durch Flashchromatographie an Kieselgel isoliert werden.

Eingegangen am 21. Juli,
veränderte Fassung am 21. November 1994 [Z 7151]

Stichworte: Elektronentransferreaktionen · Lösungsmittelfreie Umsetzungen · Radikale

- [1] J. Amato, *Science* **1993**, *259*, 1538–1541; D. L. Illman, *Chem. Eng. News* **1993**, *71*, (13), 5–6; **1994**, *72* (36), 22–27.
- [2] J. M. Tanco, J. F. Blackert, *Science* **1994**, *263*, 203–205; G. Kaupp, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1519–1522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1452–1455.
- [3] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A 22, 5. Aufl. VCH, Weinheim, **1993**, S. 4 ff.
- [4] C-Radikale (Hrsg.: M. Regitz, B. Giese), *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. E 19a, **1989**; W. B. Motherwell, D. Crich, *Free Radical Chain Reactions in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1992**.
- [5] C. Chatgilialoglu, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 188–194.
- [6] B. Giese, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 993–1004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 969–980.
- [7] J. K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, **1978**, S. 127–137.
- [8] D. Belluš, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1827–1838.
- [9] T. Nakano, M. Kayama, Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 1049–1052.
- [10] Y. Mori, J. Tsuji, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 29–35.
- [11] S. Takano, S. Nishizawa, M. Akiyama, K. Ogasawara, *Synthesis* **1984**, 949–953; H. Nagashima, H. Wakamatsu, K. Itoh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 652–655, T. K. Hayes, A. J. Freyer, M. Parvez, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5501–5503.
- [12] D. P. Curran, C.-T. Chang, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 933–936.
- [13] J. H. Udding, C. J. M. Tijp, M. N. A. van Zandern, H. Hienstra, W. N. Spekamp, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1993–2003; H. Nagashima, N. Ozaki, M. Ishii, K. Seki, M. Washiyama, K. Itoh, *ibid.* **1993**, *58*, 464–470.
- [14] J. O. Metzger, R. Mahler, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 203–205.
- [15] F. Ullmann, J. Bielecki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 2174–2185.
- [16] K. Torsell, E. Ruusa, *Ark. Kemi* **1964**, *23*, 479–483 [*Chem. Abstr.* **1965**, *63*, 5556]. J. R. Roland, E. L. Little, Jr., H. E. Winberg, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2809–2811.
- [17] I. Yoshida, S. Jani, T. Ozawa, N. Kawabata, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3467–3473.
- [18] H. Baumann, M. Bühl, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zoebel, J. Falbe, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 42–62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 42–62.
- [19] D. Lefort, G. Nikishin, G. Nee, J. Sorba, *Bull. Soc. Chim. France* **1968**, 4613–4621.
- [20] Selbst mit dem stark aktivierten Iodmalonodinitril wurden bei der Addition an 1,2-Dialkylethen nur bei großem Überschuß an Alken akzeptable Ausbeuten erhalten [21].
- [21] G. Thoma, D. P. Curran, S. V. Geib, B. Giese, W. Damm, F. Wetterich, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8585–8591.
- [22] M. S. Kharash, P. S. Skell, P. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1055–1059.
- [23] D. P. Curran, C.-T. Chang, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3140–3157.
- [24] Der Gehalt an Kupfer in den Produkten beträgt etwa 1 ppm [25] und liegt damit in der Größenordnung des Kupfergehalts in Lebensmitteln [26]. Kupfer ist für den Menschen ein Spurenelement und innerhalb bestimmter Grenzen physiologisch unbedenklich [27]. Die Methode sollte demnach auch für die Synthese von Pharmaka geeignet sein.

- [25] Wir danken Frau Dr. I. Block, Staatliches Untersuchungsamt, Oldenburg, für die atomabsorptionsspektroskopische Bestimmung des Kupfergehalts in unseren Proben.
- [26] M. C. Linder, *Biochemistry of Copper*, Plenum, New York, 1991, S. 5–6.
- [27] M. Daunderer, *Klinische Toxikologie*, Bd. 8, III-9.3, ecomed, Landsberg, 1981.
- [28] Wir verwenden einen geringen Überschuß an Kupfer, da dadurch die Reaktion beschleunigt wird. Bei einer Reaktion werden ca. 30 % des Kupfers oxidiert. Das Kupfer-Kupferiodid-Gemisch kann zweimal als Initiator wieder eingesetzt werden. Der Einsatz von 1.3 Äquivalenten Kupfer – wenn auch dreimal verwendbar – erscheint hoch, gerade unter ökologischen Gesichtspunkten. Hinsichtlich Preis und Gewicht ist die eingesetzte Menge an Kupfer im Vergleich zu denen der angeführten Übergangsmetallkomplexe [9–13], z.B. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, niedrig. Darüber hinaus ist die Abtrennung oder gar Rückgewinnung der homogenen Katalysatoren oft schwierig oder nicht möglich, die von Kupfer bei unserer Reaktionsführung aber völlig unproblematisch. Auch eine Reaktions temperatur von 130 °C erscheint unter ökologischen Gesichtspunkten durchaus angemessen, wenn man bedenkt, daß wir etwa bei dieser Temperatur unsere Speisen garen.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren belegen zweifelsfrei, daß bei der Reaktion die Cp^* -Liganden nicht eliminiert worden sind ($\delta = 1.83$ bzw. $\delta = 11.4$ und 115.5) wie bei der Umsetzung von $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ mit $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{TiF}_2]$, welche zur Bildung von $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{TiF}_2]_3\text{Al}$ führte^[7]. Das Massenspektrum zeigt für **1** als schwerstes Ion das Fragment $[\text{M} - \text{Cp}^*]$ (m/z 953) mit 10 % relativer Intensität in korrekter Isotopenverteilung.

Durch langsames Abkühlen einer Lösung von **1** in Toluol im Verlauf von 20 h konnten für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) geeignete Einkristalle gewonnen werden. **1** kristallisiert

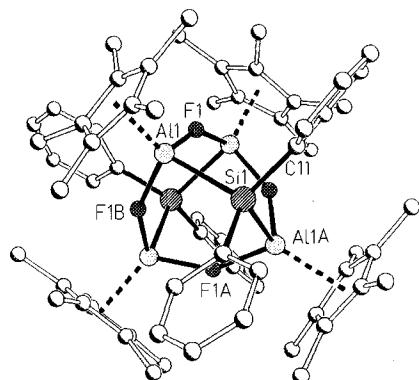


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln [$^\circ$]: Al1-F1 184.3(1), Al1-F1B 184.8(1), Al1-C1 218.1(2), Al1-C2 217.2(2), Al1-C3 247.8(2), Al1-C4 267.2(3), Al1-C5 249.0(2), Al1-Cp*(Zentrum) 208.6(2), Al1-Si1 245.1(1); Al1-F1-Al1C 149.0(1), F1-Al1-F1B 88.3(1), F1-Al1-Si1 99.9(1), F1B-Al1-Si1 99.9(1), Al1-Si1-Al1A 99.7(1), C11-Si1-C11A 110.5(1), Al1-Si1-C11 110.7(1), Al1A-Si1-C11 112.5(1).

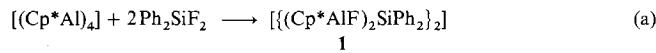
Synthese und Struktur von metallorganischen Verbindungen mit $(\text{Al}_2\text{Si})_2$ - und Al_3Sb_2 -Gerüsten**

Stephan Schulz, Torsten Schoop, Herbert W. Roesky*, Ludger Häming, Alexander Steiner und Regine Herbst-Irmer

Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

Über die Reaktivität von metallorganischen Verbindungen mit Elementen der 13. Gruppe des Periodensystems in der Oxidationsstufe I ist nur wenig bekannt. Dies beruht im Falle von Indium und Thallium auf der Beständigkeit der Verbindungen mit einwertigem Metall und bei Aluminium und Gallium darauf, daß derartige Verbindungen erst seit kurzer Zeit präparativ zugänglich sind^[1–3]. Seitdem wir eine einfache Synthese für $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, gefunden haben, beschäftigen wir uns eingehend mit der Reaktivität dieser Verbindung^[3]. Aluminium(I)-Verbindungen reagieren vorzugsweise zu Verbindungen mit dem Metall in der Oxidationsstufe III, wie an wenigen Beispielen gezeigt werden konnte^[3–5]. Es stellte sich nun die Frage, wie sich $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ gegenüber Verbindungen verhält, die thermodynamisch sehr stabile Si-F-Bindungen (Bindungsenergie Si-F 543 kJ mol⁻¹ (exp.))^[6] enthalten. Für den Verlauf solcher Reaktionen ist neben der Neigung von Aluminium(I), in Aluminium(II) überzugehen, die Bildung der thermodynamisch sehr stabilen Al-F-Bindung (Bindungsenergie Al-F 659–672 kJ mol⁻¹ (exp.))^[6] entscheidend. Als Reaktionspartner wählten wir Ph_2SiF_2 .

$[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ wurde mit Ph_2SiF_2 im Überschuß drei Tage in Toluol unter Rückfluß erhitzt, bis eine fast farblose Lösung vorlag. Beim Abkühlen erhielt man einen farblosen Feststoff, Komplex **1** [Gl. (a)]. Dieser löste sich bei Erwärmen wieder.



[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. S. Schulz, Dipl.-Chem. T. Schoop, Dipl.-Chem. L. Häming, Dr. A. Steiner, Dr. R. Herbst-Irmer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-3373

[**] Diese Arbeit wurde gefördert vom Fonds der Chemischen Industrie, vom Bundesministerium für Forschung und Technologie, von der Volkswagen-Stiftung und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft. T. S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

tetragonal in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ ^[8]. Die kristallographische 4-Achse verläuft durch die beiden Siliciumatome, so daß das Molekül zur Punktgruppe S_4 gehört. **1** enthält einen achtgliedrigen Al_4F_4 -Ring, das heißt, daß sich in vier der sechs ehemaligen Al-Al-Bindungen des Al_4 -Tetraeders ein Fluoratom eingeschoben hat. Jeweils zwei Aluminiumatome werden über eine Ph_2Si -Brücke miteinander verknüpft, so daß in **1** jeweils vierfach koordinierte Aluminium- und Siliciumatome vorliegen. Eine solche Brückenfunktion eines Siliciumatoms zwischen zwei Aluminiumatomen ist nicht bekannt; es gibt lediglich einige Verbindungen mit einer Al-Si-Bindung, in denen das Siliciumatom Bestandteil einer endständigen SiMe_3 -Gruppe ist^[9]. Die Al-F-Bindungslängen betragen im Mittel 184.6 pm, womit sie im Bereich der Bindungslängen der wenigen strukturell charakterisierten Aluminiumfluoride^[10–12] und der Bindungslänge von kovalenten Bindungen (190 pm) liegen. Besonders auffällig ist die gute Übereinstimmung der Al-F-Bindungslänge und der Al-F-Al-Winkel (149°) von **1** mit den entsprechenden Werten im tetrameren Me_2AlF (181.0 pm und 146°), welches ebenfalls einen achtgliedrigen Al_4F_4 -Ring enthält^[13]. Offenbar ist dieser Strukturtyp eine stabile Form für metallorganische Aluminiumfluoride. Die Al-Si-Bindungslängen (245.1 pm) liegen im Bereich bekannter Al-Si-Abstände^[9].

Das monomere $[\text{Cp}^*\text{Al}]$ ist als Carbenanalogon anzusehen. Dies erleichtert das Verständnis der Bildung von **1**, bei der das Aluminiumatom von $[\text{Cp}^*\text{Al}]$ in die Si-F-Bindung inseriert. Wir stellen uns daher die Frage, ob Kopplungsreaktionen mit anderen Carbenanaloga möglich sind und ob sich daraus neuartige Aluminium-Element-Verbindungen aufbauen lassen. Als Reaktionspartner wählten wir $(t\text{BuSb})_4$ ^[14].

$[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$ wurde mit $(t\text{BuSb})_4$ im Molverhältnis 1:1 in Toluol (60 °C) umgesetzt und das Lösungsmittel von der erhaltenen