

Berichte aus der Chemie

Ahke Hayen

**1,3-Stereoinduktion bei Reaktionen
acyclischer Radikale**

Shaker Verlag
Aachen 2001

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Hayen, Ahlke:

1,3-Stereoinduktion bei Reaktionen acyclischer Radikale / Ahlke Hayen.

Aachen : Shaker, 2001

(Berichte aus der Chemie)

Zugl.: Oldenburg, Univ., Diss., 2001

ISBN3-8265-8881-9

Copyright Shaker Verlag 2001

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-8881-9

ISSN 0945-070X

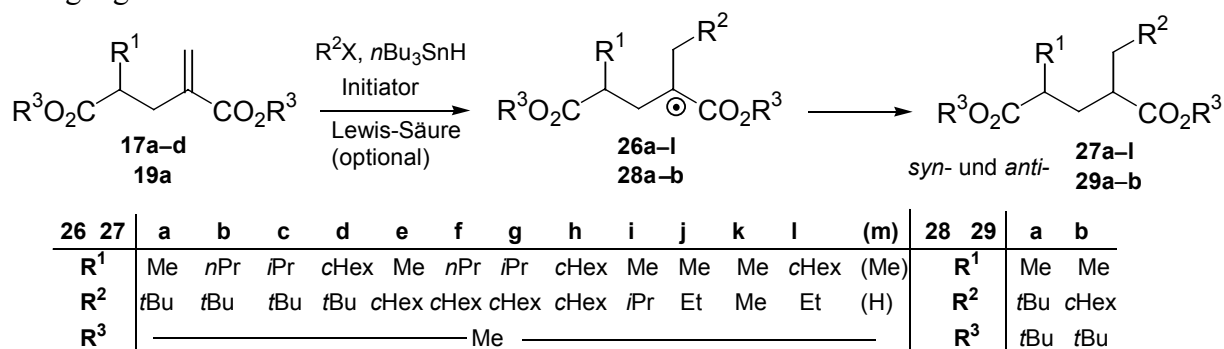
Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Zusammenfassung

Gegenstand der Dissertation ist die 1,3-Stereoinduktion bei Reaktionen acyclischer Radikale, wobei Tributylzinnhydrid-vermittelte radikalische Additions-Übertragungsreaktionen von Alkylhalogeniden R^2X und 2-Alkyl-4-methylglutarsäuredialkylestern **17a–d** und **19a** unter 1,3-diastereoselektivem Abfang der intermediär entstehenden Adduktradikale **26** bzw. **28** den Schwerpunkt bilden. Die radikalische Reduktion von 2,4-Dimethyl-2-iodglutarsäuredimethylester (**23**) durch Tributylzinnhydrid zu **27m** setzt die sterische Reihe **26a**, **26e**, **26i–k** mit dem sich ausbildenden 2,4-Dimethylglutaresterradikal ($R^2 = H$) fort. Neben den sterischen Effekten der Substituenten in α - und γ -Position zum Radikalzentrum sowie der Esterreste wird der Einfluß der Temperatur sowie von Lewis-Säuren bezüglich der Diastereoselektivität der Wasserstoffübertragung untersucht.



Ein Lewis-Säure-Screening ergibt $MgBr_2 \cdot OEt_2$ und $Sc(OTf)_3$ als optimal selektivitätsfördernde Additive. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Messungen weisen deutlich auf das Vorliegen von 1:1 (Substrat / Lewis-Säure) Chelatkomplexen hin. Es werden Reaktionen mit variierenden Kombinationen der Komponenten **17** bzw. **19a** und R^2X sowohl in An- als auch in Abwesenheit der Lewis-Säure $MgBr_2 \cdot OEt_2$ durchgeführt, der Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Diastereoselektivität wird über einen Bereich von $-78^\circ C$ bis $+110^\circ C$ untersucht. Während bei den Umsetzungen ohne Additiv nur eine geringe bis mäßige Stereoselektivität sowie eine wenig ausgeprägte Temperaturabhängigkeit dieser gemessen wird, zeigen sich bei den mit $MgBr_2 \cdot OEt_2$ durchgeführten Experimenten eindeutige Effekte sowohl bezüglich der Reaktionstemperatur als auch der verschiedenen Substituenten R^1 – R^3 . Als wesentliche Einflußgröße bezüglich der Selektivitätssteuerung wird der Substituent R^2-CH_2 in α -Position zum Radikalzentrum identifiziert. In Abhängigkeit von den genannten Parametern werden sowohl fast vollständige *syn*- als auch hohe *anti*-Selektivitäten beobachtet, wobei alle Varianten einer Temperaturabhängigkeit der Diastereoselektivität auftreten: zunehmend, abnehmend, gleichbleibend. Die Ergebnisse lassen sich auf der Basis der relativen Eyring-Gleichung sowie – unter Einbeziehung von semiempirischen Berechnungen – mit Hilfe von Konformationsmodellen der Übergangszustände unter Beteiligung chelatisierter Radikale rationalisieren.

Weiterhin wird die Stereoinduktion bei radikalischen Allyltransferreaktionen anhand von Allyltributylzinn-vermittelten Umsetzungen von 2-Alkyl-4-iodglutarsäuredimethylesterderivaten untersucht, hier findet in Gegenwart von $MgBr_2 \cdot OEt_2$ eine Umkehr der Selektivitätsrichtung im Vergleich zur Reaktion ohne Additiv statt.