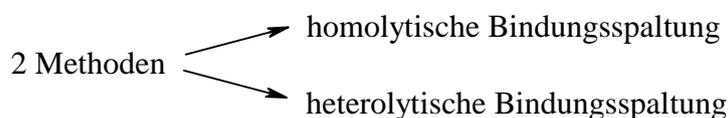


5 Radikalreaktionen	79
5.1 Erzeugung von Radikalen	79
5.1.1 Radikale durch homolytische Bindungsspaltung	79
5.1.2 Radikale durch Redoxprozesse	80
a) Radikale durch Reduktion	80
b) Radikale durch Oxidation	80
5.1.3 Radikalische Kettenreaktionen und Reduktionen	81
a) Radikalische Kettenreaktion	81
b) Radikalische Reduktionen	82
5.2 Additionen von Radikalen an Mehrfachbindungen	84
5.2.1 Intermolekulare Additionen	84
a) Additionen an C=C-Doppelbindungen	84
b) Additionen an C≡C-Dreifachbindungen	85
c) Additionen an Doppelbindungen mit Heteroatomen	85
5.2.2 Intramolekulare Additionen	86
a) Additionen an C=C-Doppelbindungen	86
b) Additionen an C≡C-Dreifachbindungen	87
c) Additionen an Doppelbindungen mit Heteroatomen	87
5.2.3 Dominoreaktionen	88
a) Domino-Cyclisierungen	88
b) Additions-/Cyclisierungs-Sequenzen	89
5.3 Umlagerungen von Radikalen	90
5.3.1 1,2-Umlagerungen	90
5.3.2 Atom(gruppen)-Transfer-Reaktionen	91
a) H-Atom-Transfer	91
b) Halogen-Transfer	92
c) Gruppen-Transfer	93
5.3.3 Radikalische Allylierungen	93
5.3.4 Radikalische Ringöffnungen	94
5.4 Übergangsmetall-induzierte Radikalreaktionen	95
5.5.1 Reduktive Verfahren	95
a) mit Samarium	95
b) mit Titan	97

5.5.2 Oxidative Verfahren	98
a) Mangan	98
b) Cer	99
 Literatur Radikalreaktionen	 100

5. Radikalreaktionen

5.1 Erzeugung von Radikalen



5.1.1 Radikale durch homolytische Bindungsspaltung

Bindungsdissoziationsenergien (BDE):

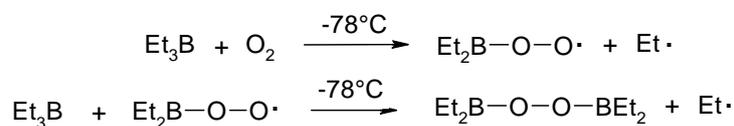
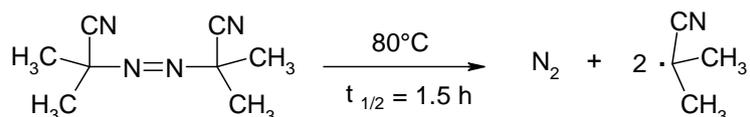
Bindung (kJ/mol)	BDE	Bindung (kJ/mol)	BDE	Bindung (kJ/mol)	BDE
H-H	430	CH ₃ -H	435	MeS-H	370
F-F	155	CH ₃ CH ₂ -H	410	(Me ₃ Si) ₃ Si-H	330
Cl-Cl	240	(CH ₃) ₂ CH-H	395	Bu ₃ Sn-H	310
Br-Br	190	(CH ₃) ₃ C-H	385	Me ₃ Sn-H	295
I-I	150	C ₆ H ₅ -H	460		
H-F	565	C ₆ H ₅ CH ₂ -H	360	Me ₃ CO-OCCH ₃	155
H-Cl	430	Allyl-H	370	PhCOO-OCMe ₃	140
H-Br	360			PhCOO-OOCPh	125
H-I	195	CH ₃ -CH ₃	370		
HO-H	500			MeN=NMe	210
HOO-H	375	Et-Br	290	$\text{NC} \begin{array}{c} \\ \text{---} \\ \end{array} \text{N}=\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{---} \\ \end{array} \text{CN}$	135
RO-H	400-440	Et-I	220		

Alkylradikale durch Spaltung von R-X-Bindung

BDE: R-Cl > R-SPh ~ R-Br > R-SePh > R-I

Verwendung von Startern (Initiatoren):

Beispiel:

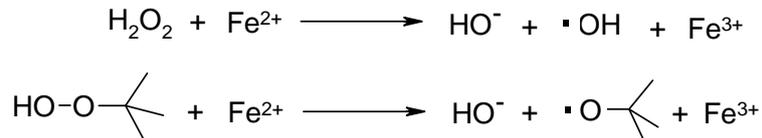


5.1.2 Radikale durch Redoxprozesse

a) Radikale durch Reduktion

meist unedle Metalle oder Metalle in niedrigen Oxidationsstufen

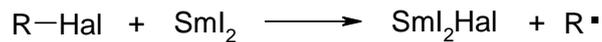
Beispiel: Fenton's Reagenz



Beispiel: Wurtz-Synthese

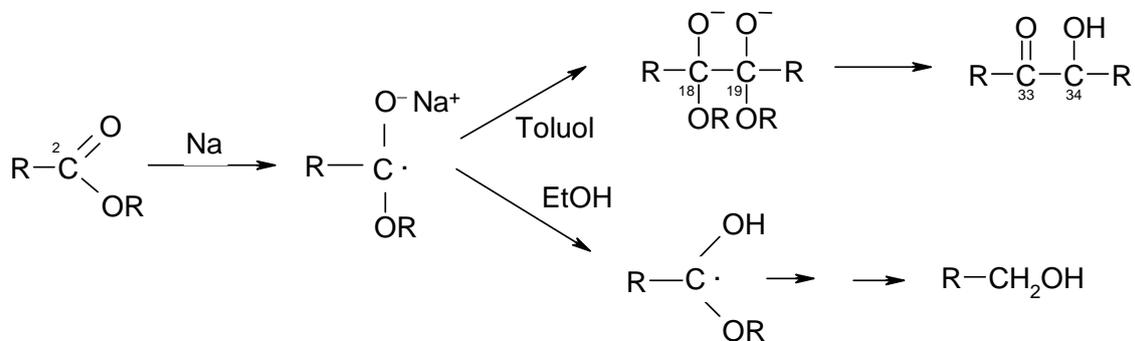


eleganter: Sm(II)



gut geeignet Carbonylverbindungen

Beispiel: Acyloin-Kondensation, Bouveault-Blanc Reduktion



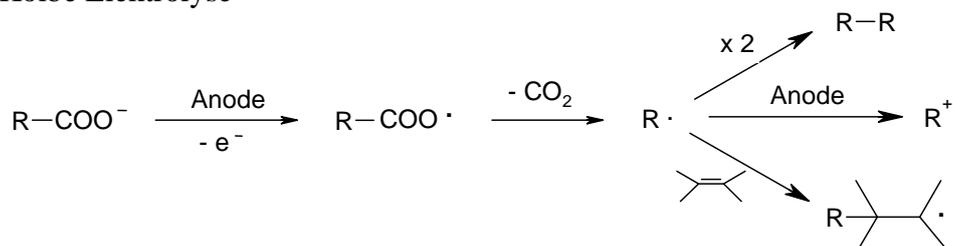
geht genauso mit Sm(II)

Beispiel: Ti(II/III) → Pinakol- oder McMurry-Kupplung (s. S.

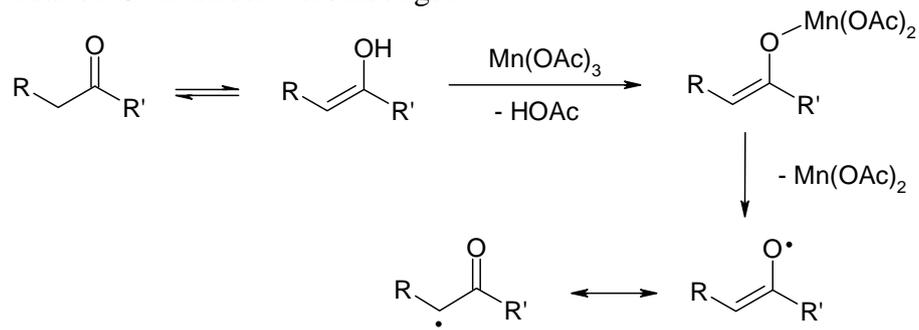
b) Radikale durch Oxidation

Radikalbildung: Elektrochemisch, Übergangsmetallkomplexe

Beispiel: Kolbe Elektrolyse



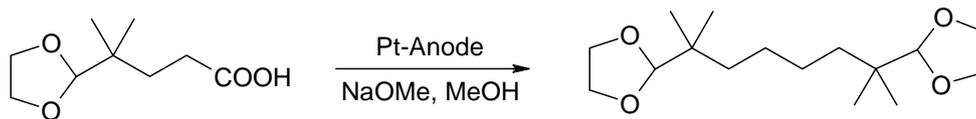
Beispiel: Oxidation C–H-acider Verbindungen



5.1.3 Radikalische Kettenreaktionen und Reduktionen

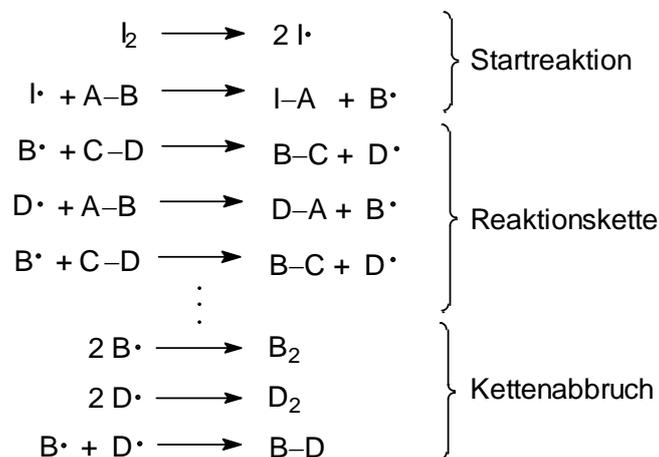
Im Prinzip: Dimerisierungen durch Rekombination möglich
 → stöchiometrische Mengen an Initiatorradikalen oder e^-

Beispiel: Kolbe Elektrolyse

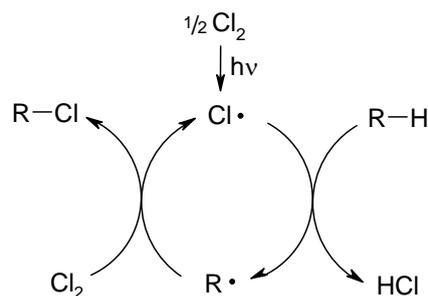


a) Radikalische Kettenreaktion

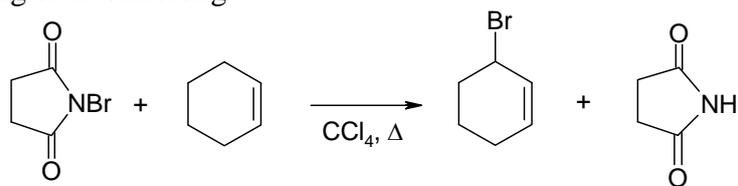
allgemeines Schema:



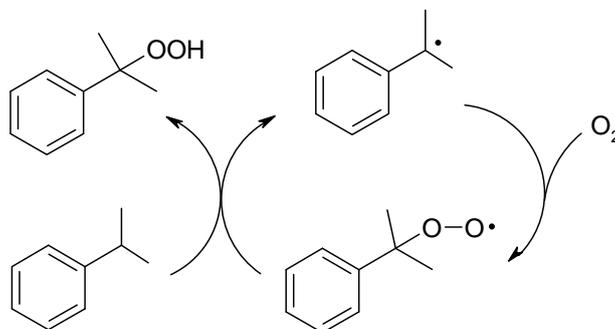
Beispiel: Chlorierung von Alkanen



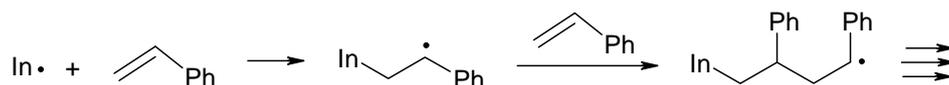
Beispiel: Wohl-Ziegler-Bromierung



Beispiel: Hock'sche Phenolsynthese



Beispiel: radikalische Polymerisation → Addition an Doppelbindungen

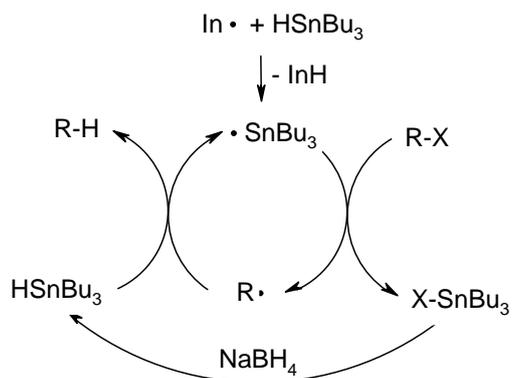


b) Radikalische Reduktionen

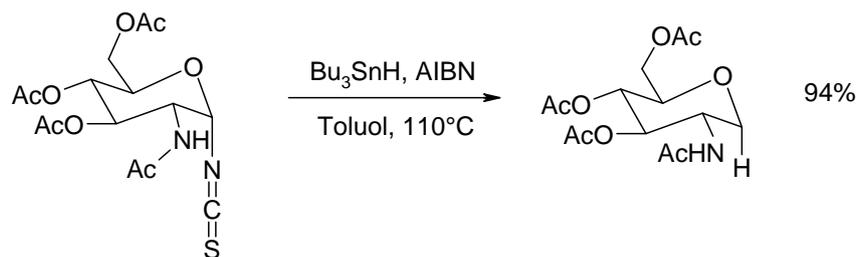
Reduktionsmittel: Bu_3SnH , $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$

- Halogenide, Sulfide, Selenide, Isocyanate

Prinzip:



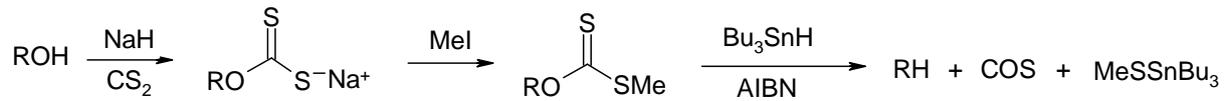
Toleriert viele funktionelle Gruppen → Naturstoffsynthese



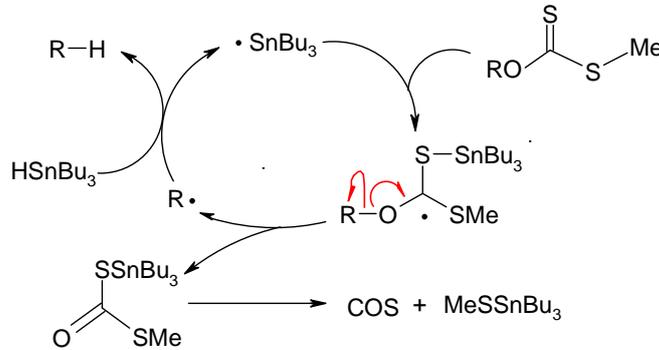
Tetrahedron Lett. **1986**, 27, 155.

- Alkohole → Desoxygenierung

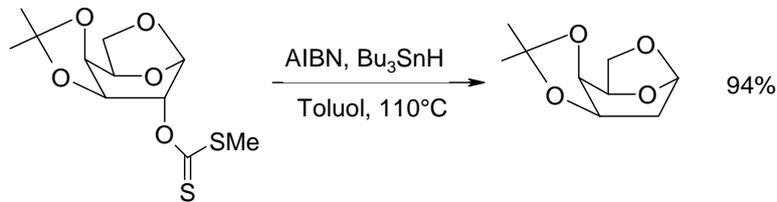
Barton-McCombie-Reaktion:



Mechanismus:



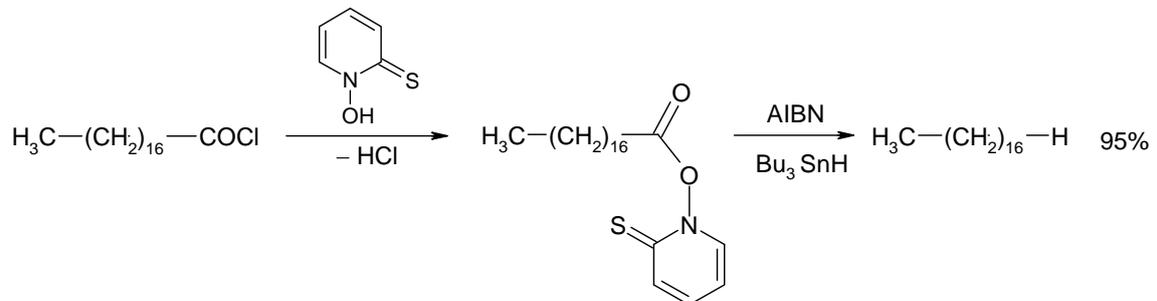
Beispiel:



- Carbonsäuren → reduktive Decarboxylierung

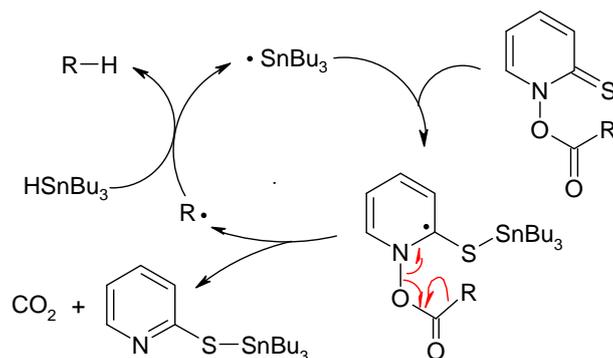
Einführung fragmentierbarer Gruppen

Beispiel: Barton-Ester



Tetrahedron **1985**, 41, 3901.

Mechanismus:



alternativ zu Bu_3SnH : $t\text{BuSH}$

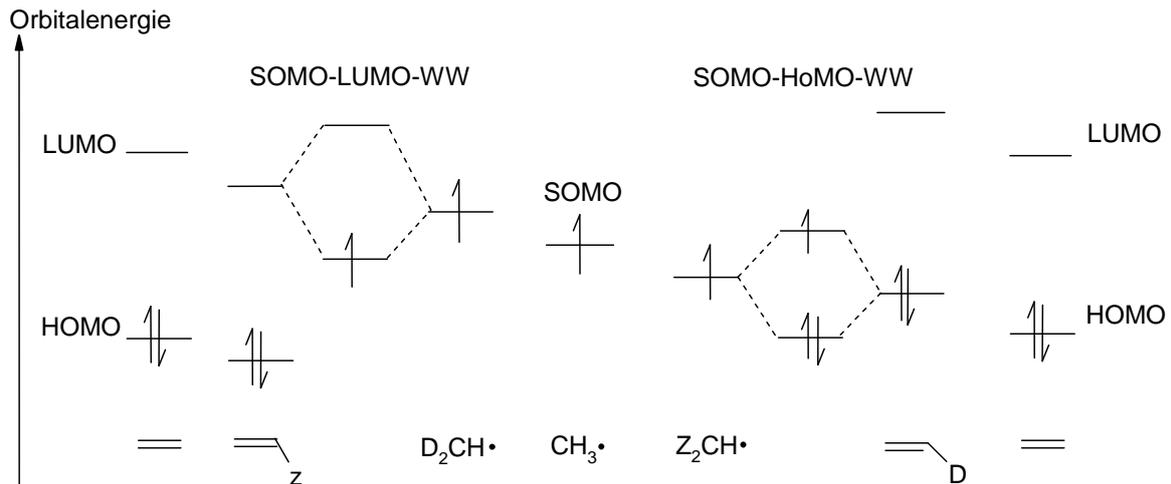
5.2 Additionen von Radikalen an Mehrfachbindungen

5.2.1 Intermolekulare Additionen

a) Additionen an C=C-Doppelbindungen

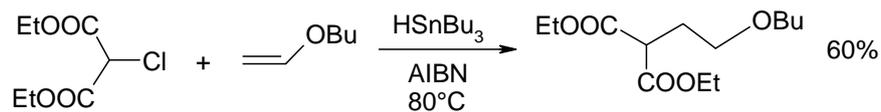
wichtig: Kenntnis über Reaktivität und Selektivität von Radikalen

Reaktionen gehen dann besonders gut, wenn Orbitale die miteinander reagieren energetisch ähnlich sind → Steuerung über Substituenten



Radikale mit Donor-Substituenten (D): nukleophile Radikale → e^- -arme Doppelbindungen
 Radikale mit Akzeptor-Substituenten (Z): elektrophile Radikale → e^- -reiche Doppelbindung.

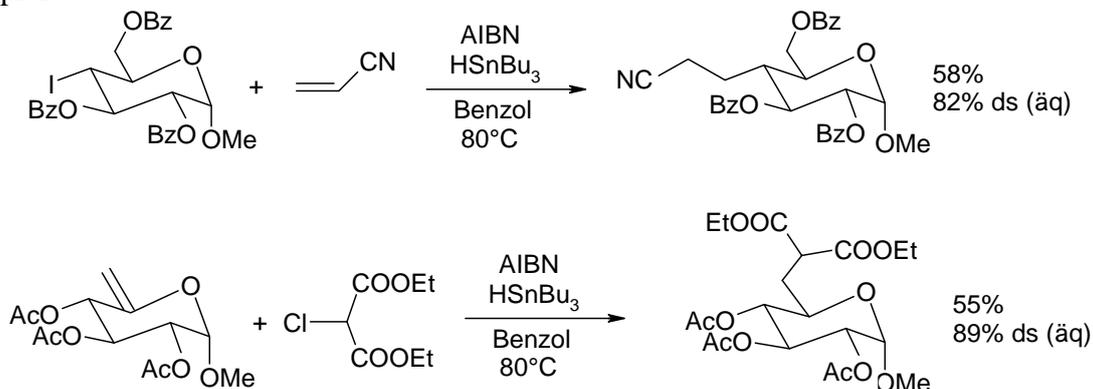
Beispiel: Giese-Reaktion



Chem. Ber. **1986**, 119, 444.

Neutrale Bedingungen → Anwendung in der Naturstoffsynthese

Beispiele:



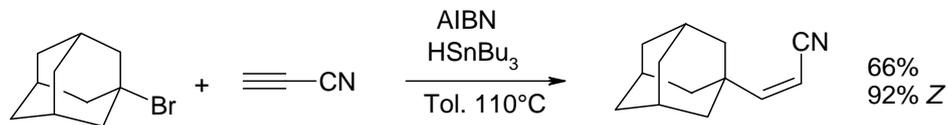
Angew. Chem. **1984**, 96, 51.

b) Additionen an C≡C-Dreifachbindungen

Alkin-LUMO liegt energetisch höher → schlechtere WW → langsamere Reaktion → schlechtere Ausbeuten

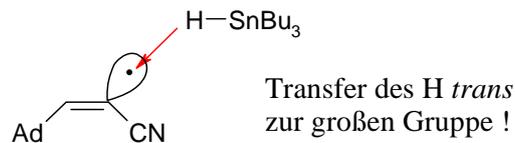
relativ gut: e⁻-arme Alkine

Beispiel:



J. Org. Chem. **1988**, *53*, 1285.

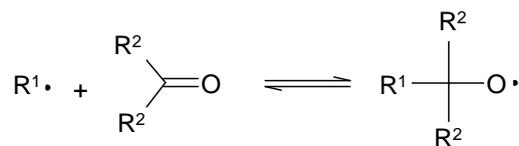
Erklärung:



c) Additionen an Doppelbindungen mit Heteroatomen

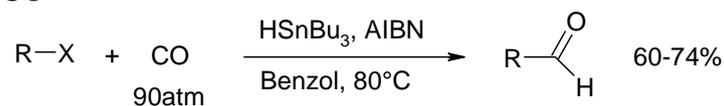
C=O-DB stärker als C=C-DB → Radikaladditionen langsamer und reversibel

Beispiel:

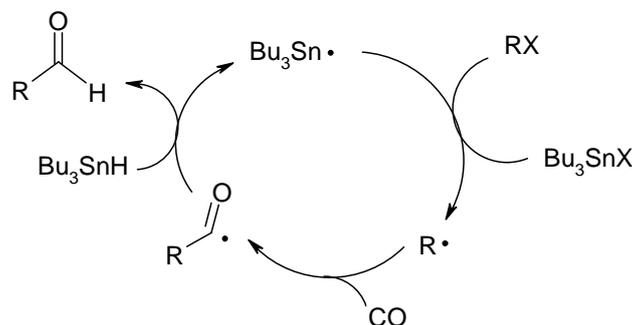


günstigeres Gleichgewicht bei intramolekularen Reaktionen

• Additionen an CO

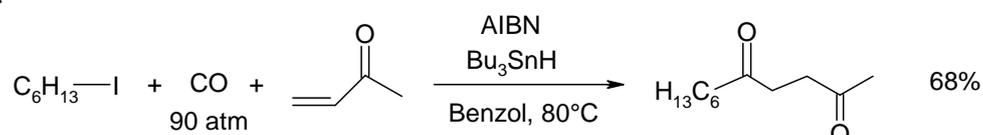


Mechanismus:



Dreikomponenten-Kupplung → Abfangen des Acylradikals mit e⁻-armem Alken

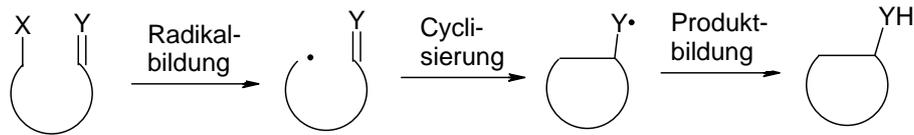
Beispiel:



J. Org. Chem. **1991**, *56*, 5003.

5.2.2 Intramolekulare Additionen

Prinzip:



a) Additionen an C=C-Doppelbindungen

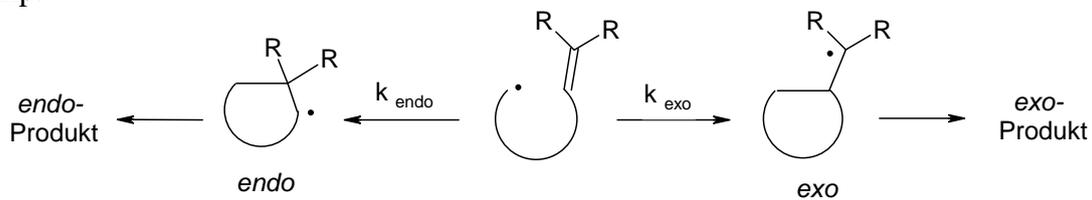
- Drei- und Vierringe: Ringspannung → reversibel



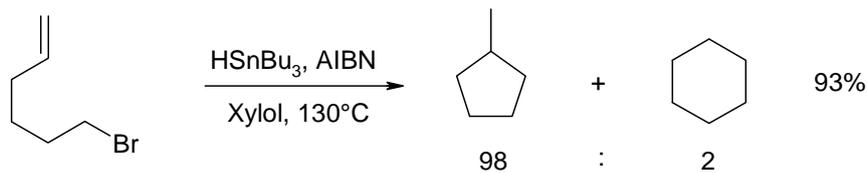
- Fünf- und Sechsringe: Rückreaktion vernachlässigbar

2 Möglichkeiten: *exo* / *endo*-Cyclisierung

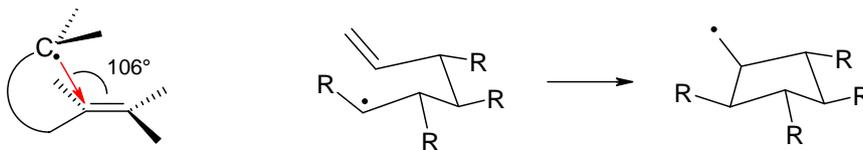
Prinzip:



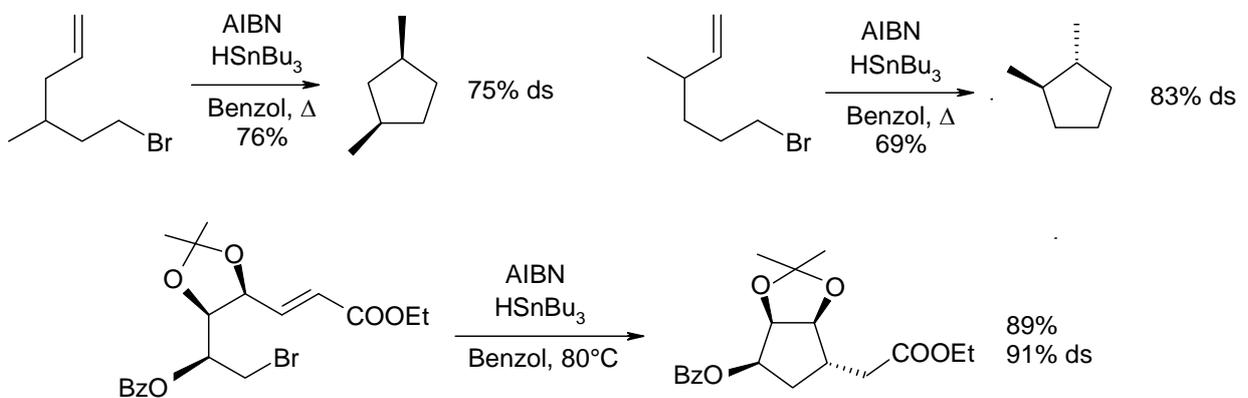
Beispiel:



Erklärung:

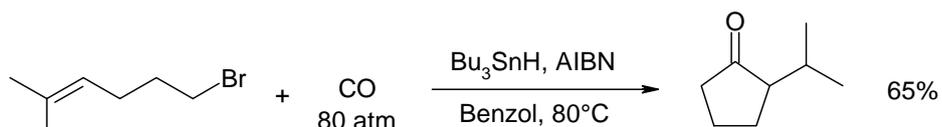


Beispiele:



Chem. Commun. **1980**, 484.

Cyclisierung unter CO-Insertion



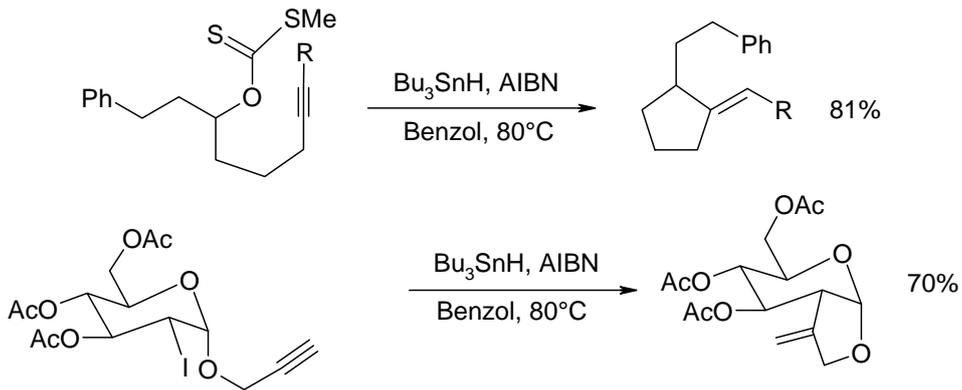
Beispiel:

Chem. Commun. **1991**, 10184.

b) Additionen an C≡C-Dreifachbindungen

etwas langsamer als an Doppelbindungen

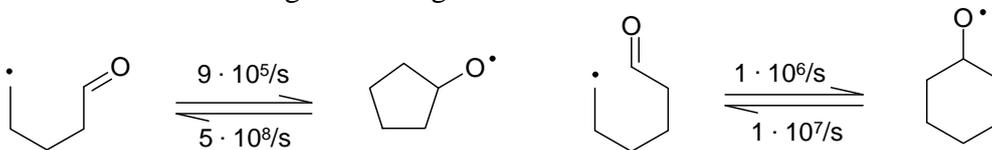
Beispiele:



Tetrahedron Lett. **1988**, 29, 3691.

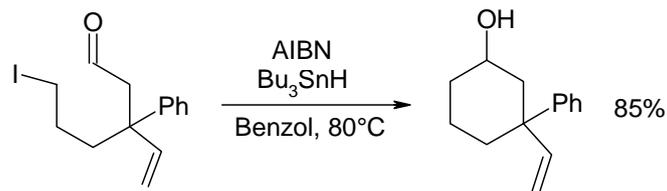
c) Additionen an Doppelbindungen mit Heteroatomen

Rückreaktion beachten → Fragmentierung

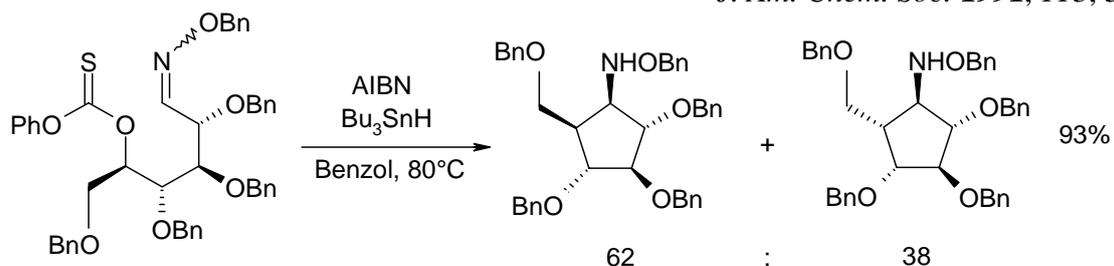


Abfangen der Alkoxyradikale mit Bu₃SnH

Beispiele:



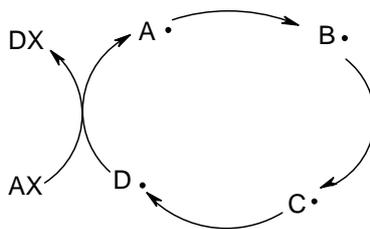
J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 5791



J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 1633.

5.2.3 Dominoreaktionen

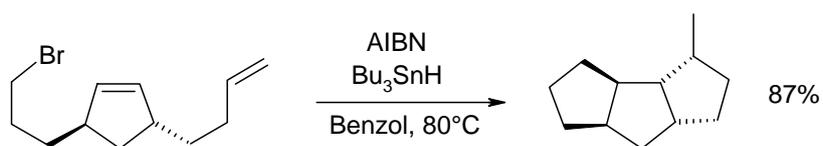
mehrere nacheinander ablaufende Reaktionen, wobei die Erste die Nachfolgenden „erzwingt“. Prinzip:



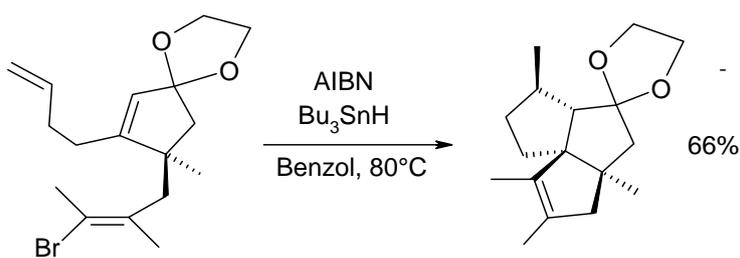
a) Domino-Cyclisierungen

besonders günstig: 5-Ring-Cyclisierungen

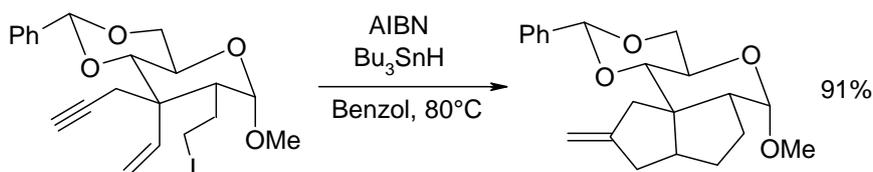
Beispiele:



Tetrahedron **1985**, 41, 3943.

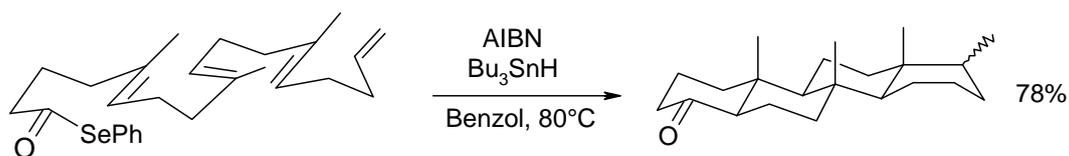


J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 1106.

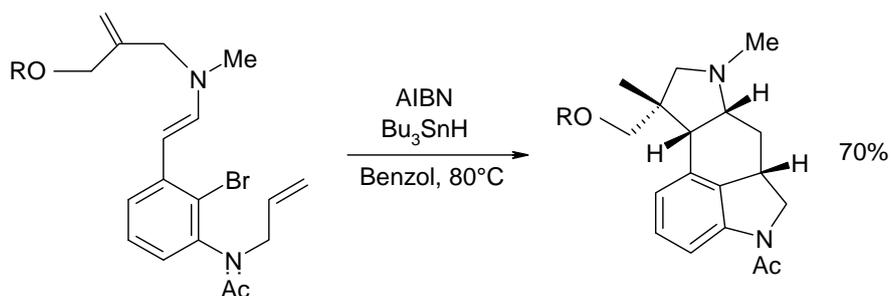


J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 2116.

Beispiele: 6-endo-Cyclisierungen



J. Chem. Soc. Perkin Trans. I **1996**, 45.



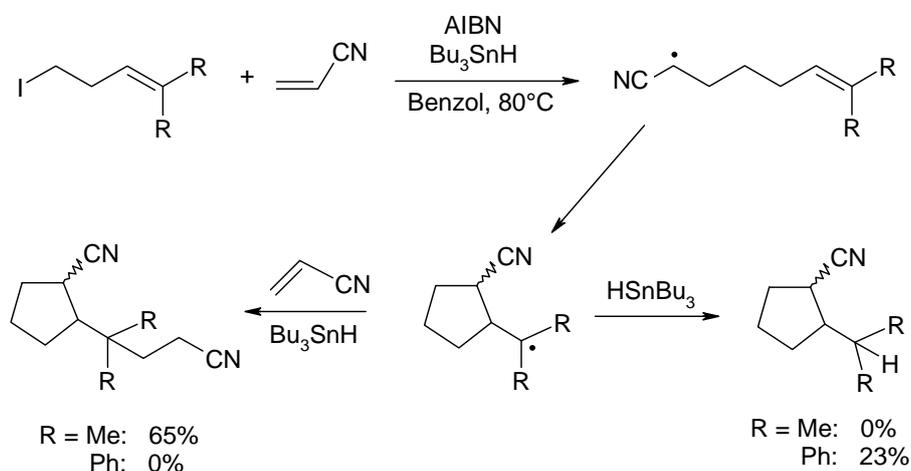
Tetrahedron **1994**, 50, 2183.

b) Additions / Cyclisierungs-Sequenzen

Einschieben eines Additionsschrittes bei ungünstigen Ringgrößen

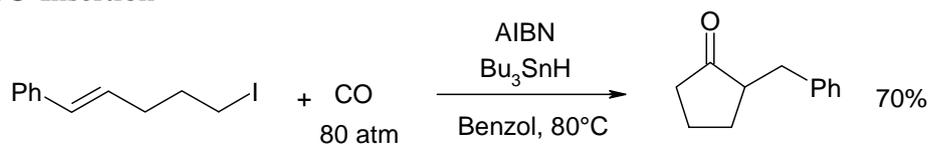
Problem: Weiterreaktion

Beispiel:

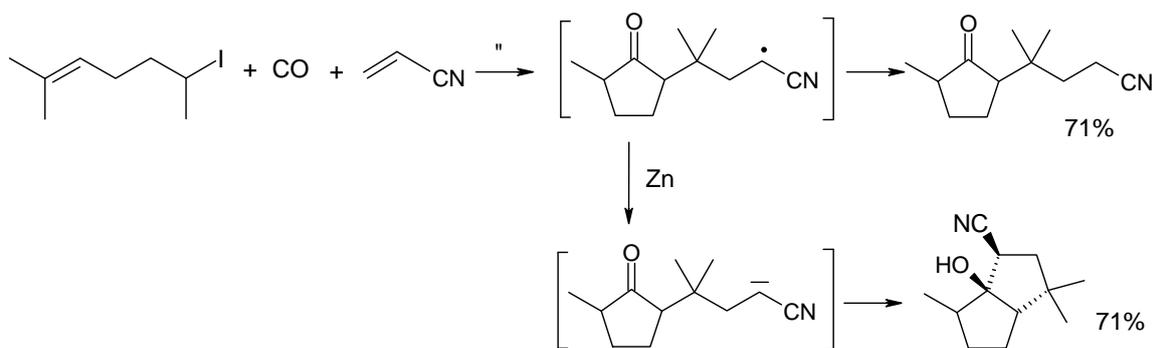


Tetrahedron Lett. **1986**, 27, 5893.

Beispiel: CO-Insertion



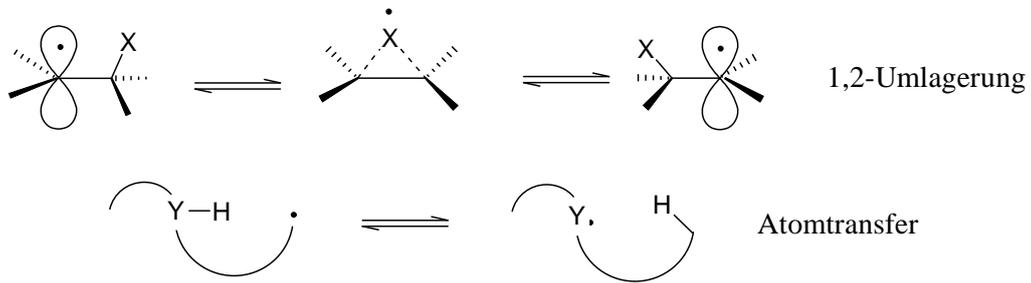
Chem. Commun. **1991**, 1018.



Chem. Commun. **1997**, 1889.

5.3 Umlagerungen von Radikalen

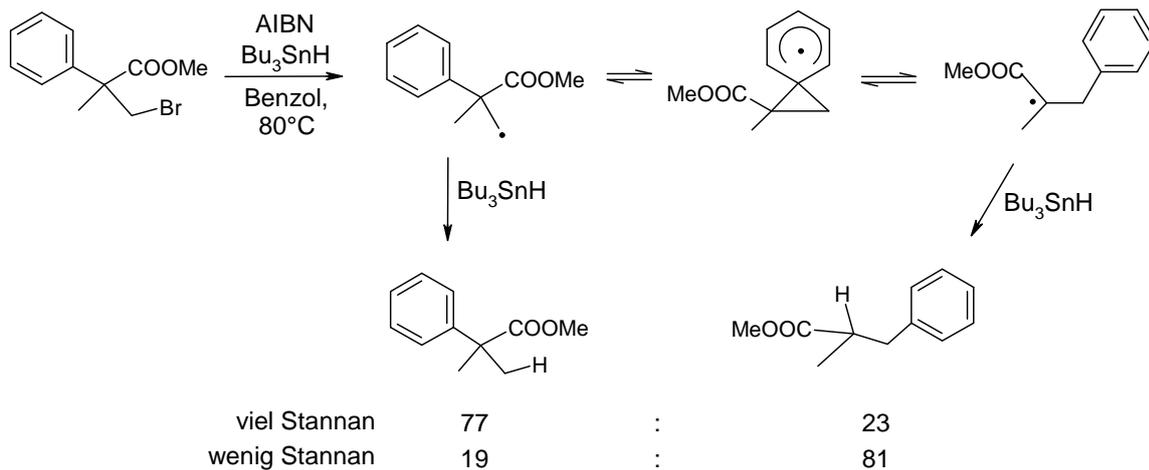
Prinzip:



Gleichgewicht → Bildung des stabileren Radikals
 Fragmentierung: formale Rückreaktion der Addition

5.3.1 1,2-Umlagerungen

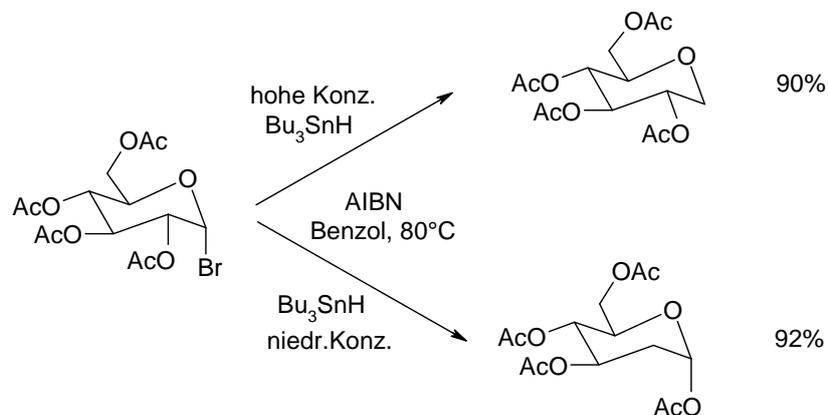
Beispiel:



J. Am. Chem. Soc. **1988**, *110*, 3112.

ebenfalls gut: Acylgruppenwanderung

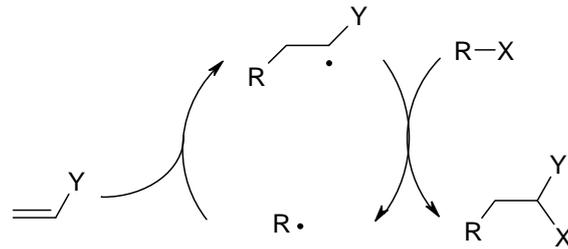
Beispiel:



J. Org. Chem. **1995**, *60*, 84.

5.3.2 Atom(gruppen)-Transfer-Reaktionen

Prinzip:

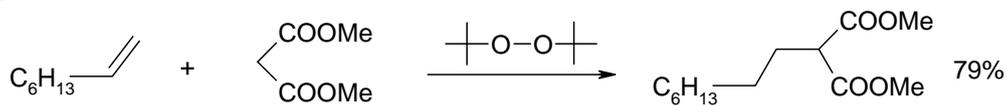


a) H-Atom-Transfer

Radikalstarter: häufig Peroxide \rightarrow O-H besonders stabil

Intermolekularer H-Transfer:

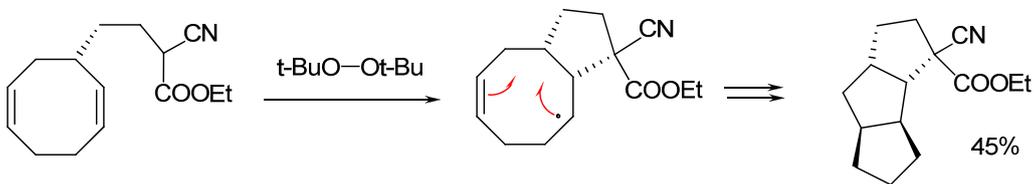
Beispiel:



J. Chem. Soc. **1962**, 4468.

Dominoreaktionen

Beispiel:



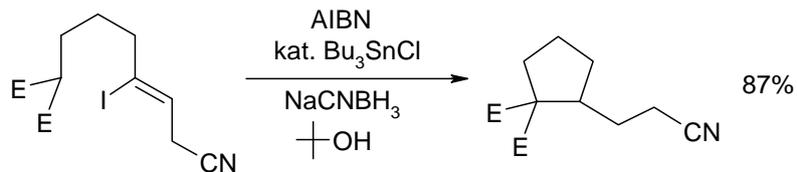
J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 1708.

Intramolekularer H-Transfer: 1,5-H-Transfer besonders günstig

Beispiel: Barton-Reaktion (s.S. 2)

populär: Vinylradikale \rightarrow durch H-Transfer gebildetes Radikal addiert an Doppelbindung

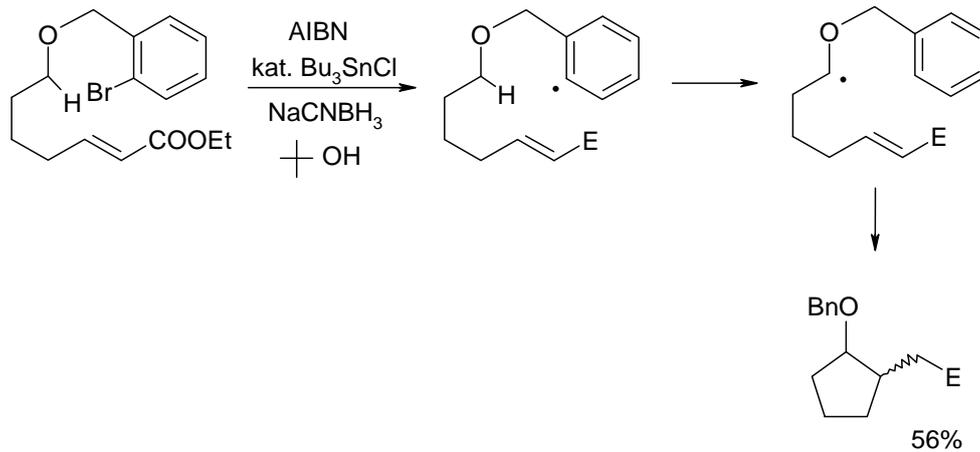
Beispiel:



Tetrahedron **1991**, 47, 6189.

ebenfalls reaktionsfähig: Arylradikale

Beispiel: Radikalinitiator als Schutzgruppe



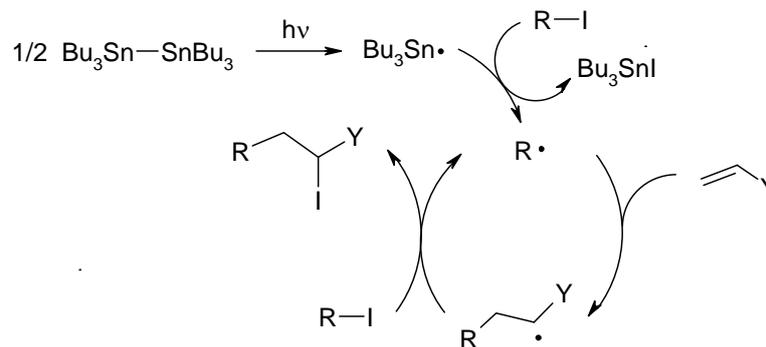
J. Am. Chem. Soc. **1988**, *110*, 5900.

b) Halogen-Transfer

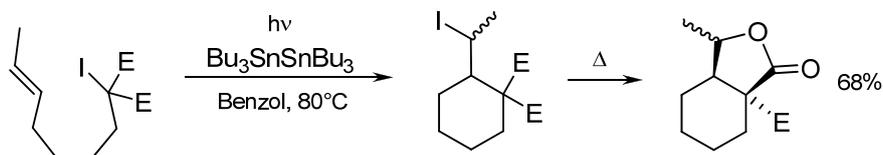
Radikalstarter: meist $\text{Bu}_3\text{Sn-SnBu}_3$ / $h\nu$

Radikalvorstufen: meist Iodide

Prinzip:



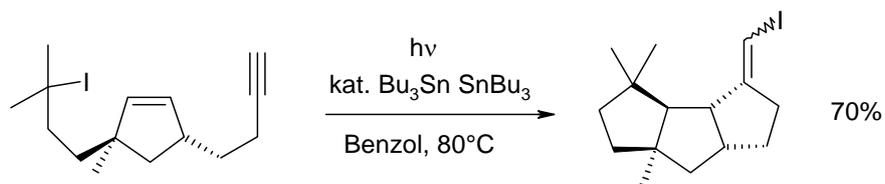
Beispiel:



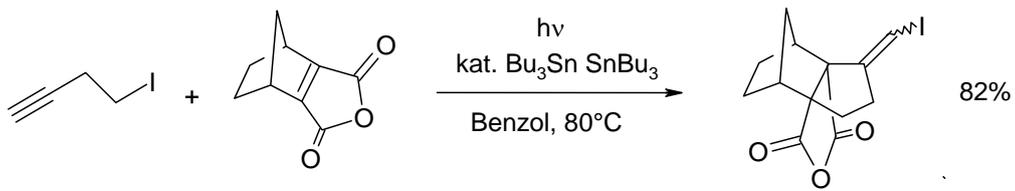
J. Org. Chem. **1989**, *54*, 3140.

Dominoreaktionen

Beispiele:



J. Am. Chem. Soc. **1989**, *111*, 6265.

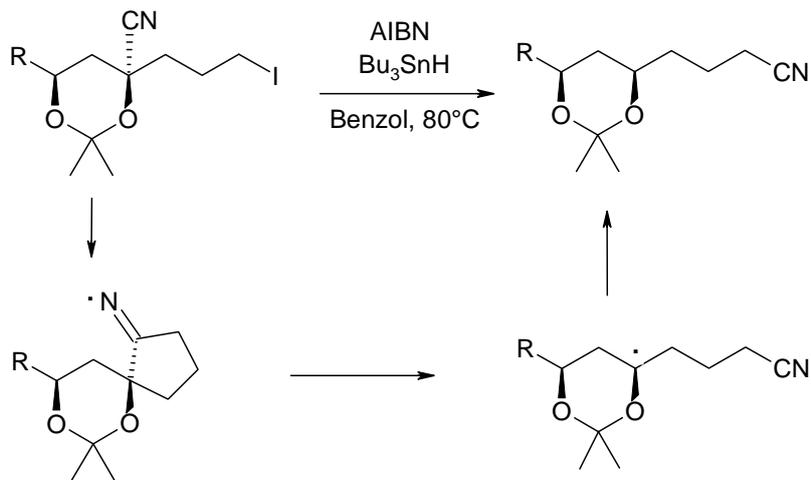


J. Am. Chem. Soc. **1987**, *109*, 6558.

c) Gruppen-Transfer

vor allem bei Nitrilen

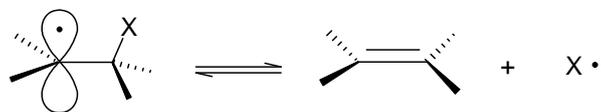
Beispiel:



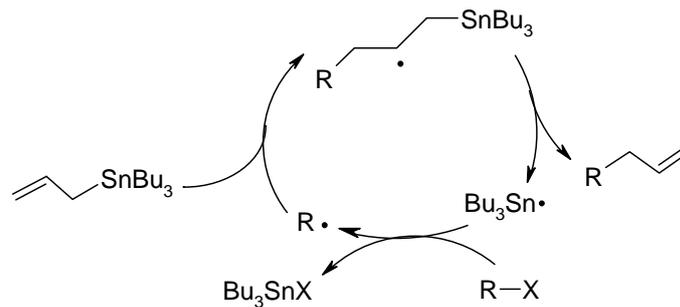
Tetrahedron **1997**, *53*, 16489.

5.3.3 Radikalische Allylierungen

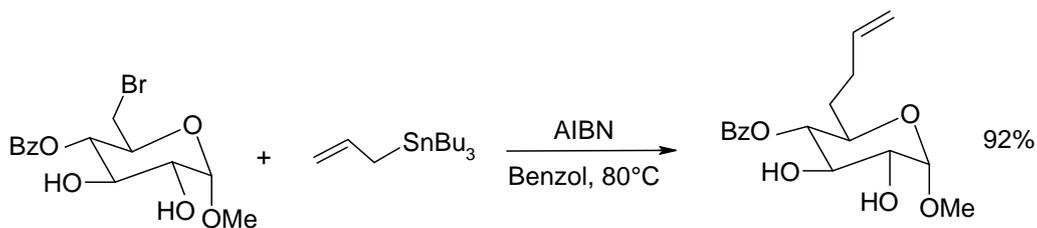
basieren auf Fragmentierung



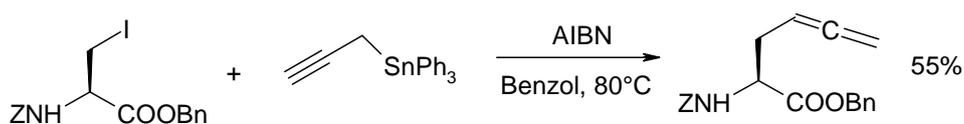
Prinzip:



Beispiele:



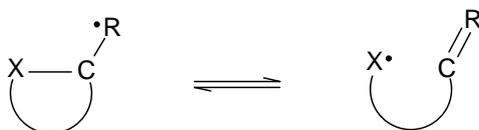
Tetrahedron **1985**, 41, 4079.



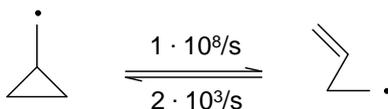
Chem. Commun. **1984**, 1284.

5.3.4 Radikalische Ringöffnungen

Prinzip:



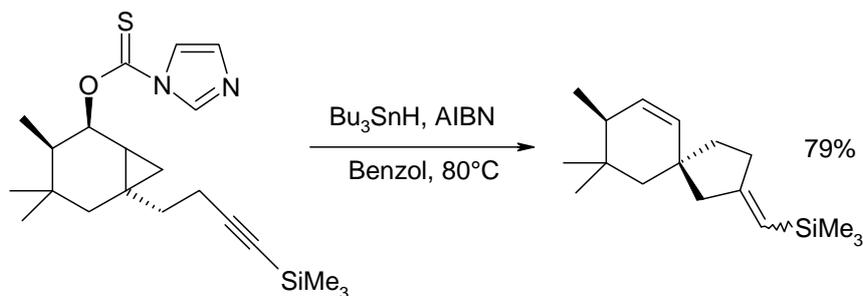
- Cyclopropan-Öffnungen erfolgen sehr schnell



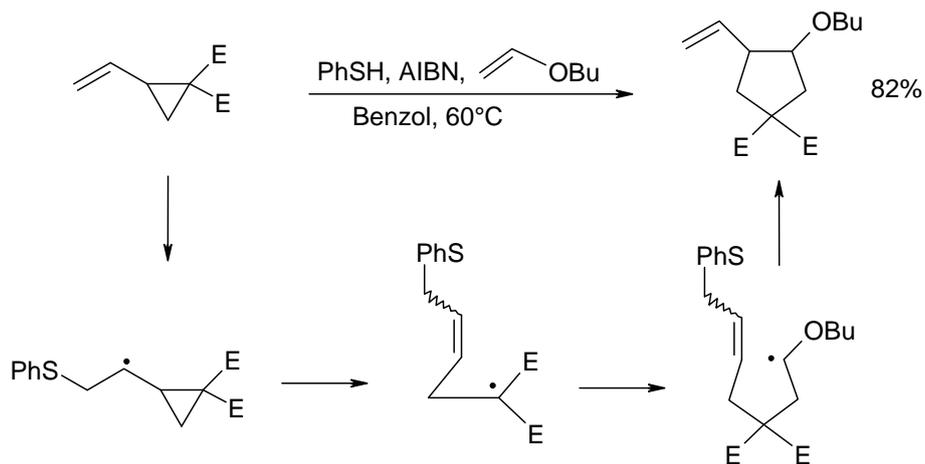
Regioisomere möglich

Domino-Reaktion: Ringöffnung / Cyclisierung

Beispiele:



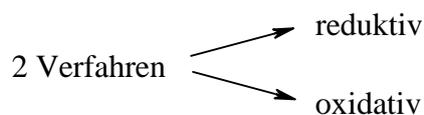
Tetrahedron **1992**, 48, 8031.



Tetrahedron Lett. **1988**, 40, 5135.

5.4 Übergangsmetall-induzierte Radikalreaktionen

Übergangsmetalle ändern leicht Oxidationsstufe → 1 e⁻-Transfer



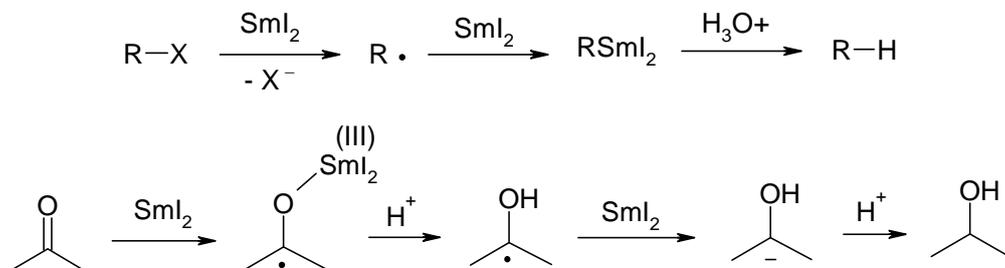
5.4.1 Reduktive Verfahren

a) mit Samarium

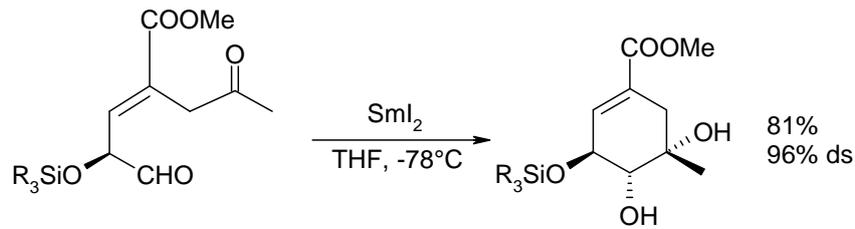
gängiges Reagenz: SmI₂



Reduktion von Halogen- und Carbonylverbindungen



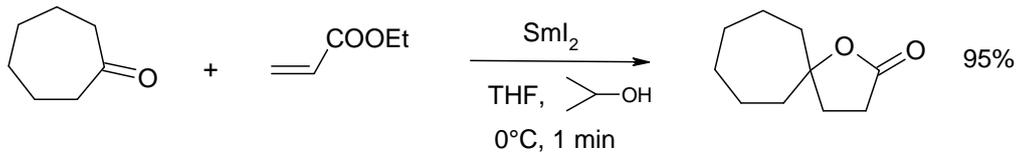
Beispiel: Pinakol-Kupplung



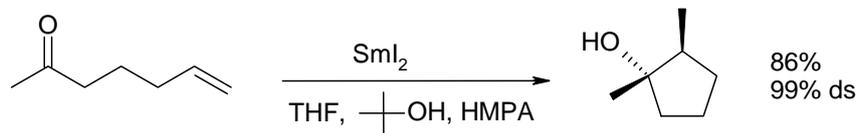
Tetrahedron Lett. **1991**, 32, 1125.

Ketyle können auch Additionen eingehen

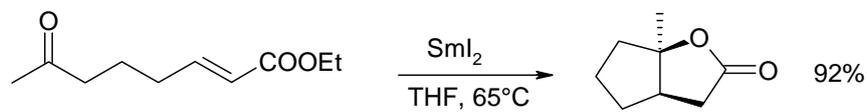
Beispiel:



weit verbreitet: radikalische Cyclisierungen



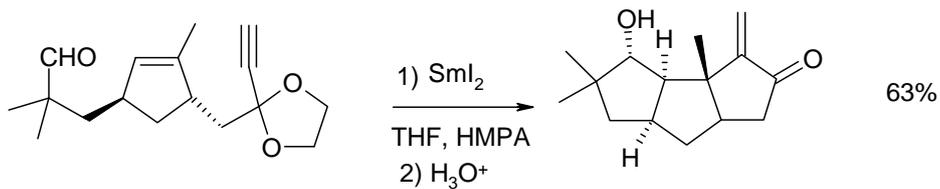
J. Org. Chem. **1995**, 60, 872.



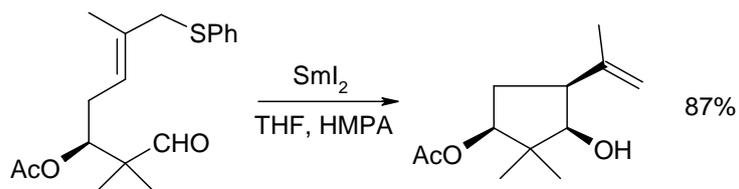
Chem. Commun. **1987**, 920.

Dominoreaktionen:

Beispiele:



J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 5064.

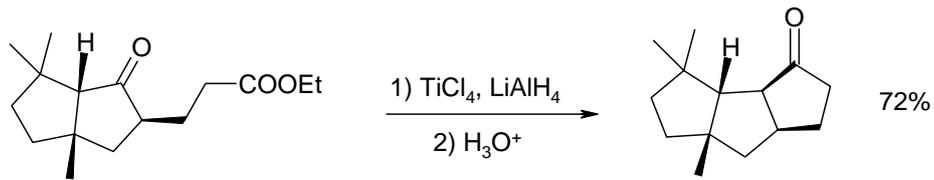


J. Org. Chem. **1994**, 59, 5111.

b) mit Titan

vor allem in niedrigen Oxidationsstufen

Beispiel: Pinakol- und McMurry-Kupplung

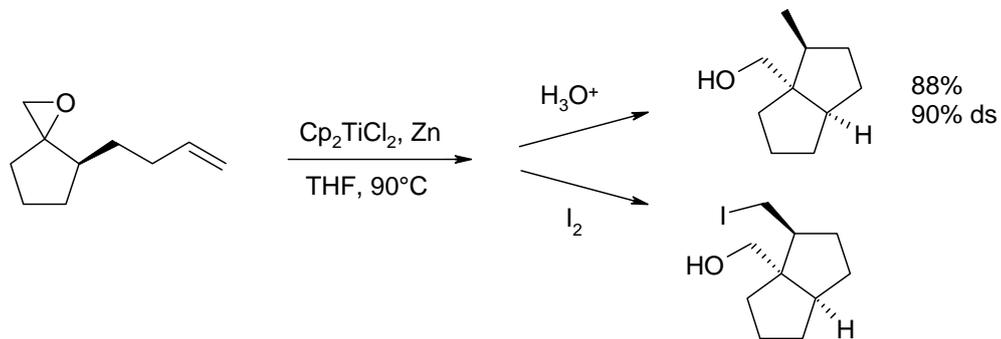


Chem. Commun. **1987**, 1607.

klassisch: mehr als 1 Äquiv. Ti(II/III)

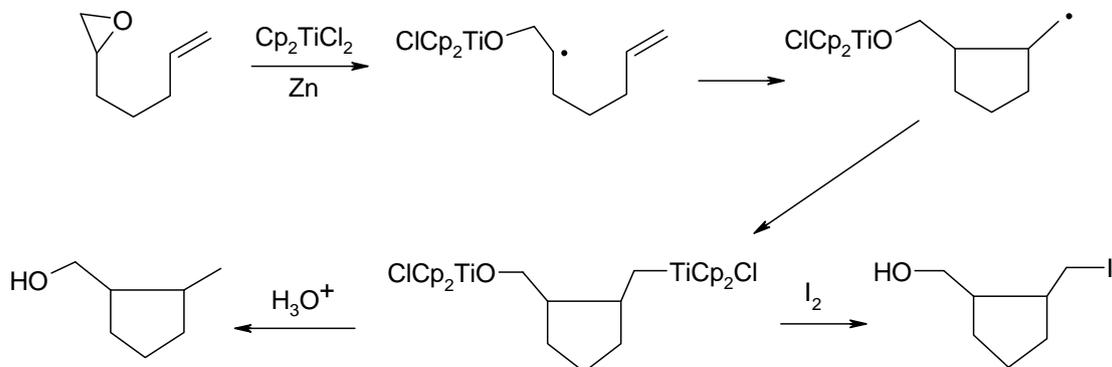
neben Carbonylverbindungen eignen sich auch Epoxide

Beispiel:



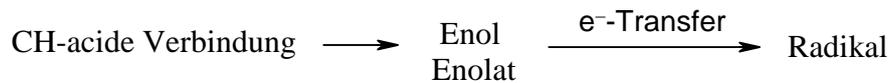
J. Am. Chem. Soc. **1994**, 116, 986.

Mechanismus:



5.4.2 Oxidative Verfahren

Prinzip:



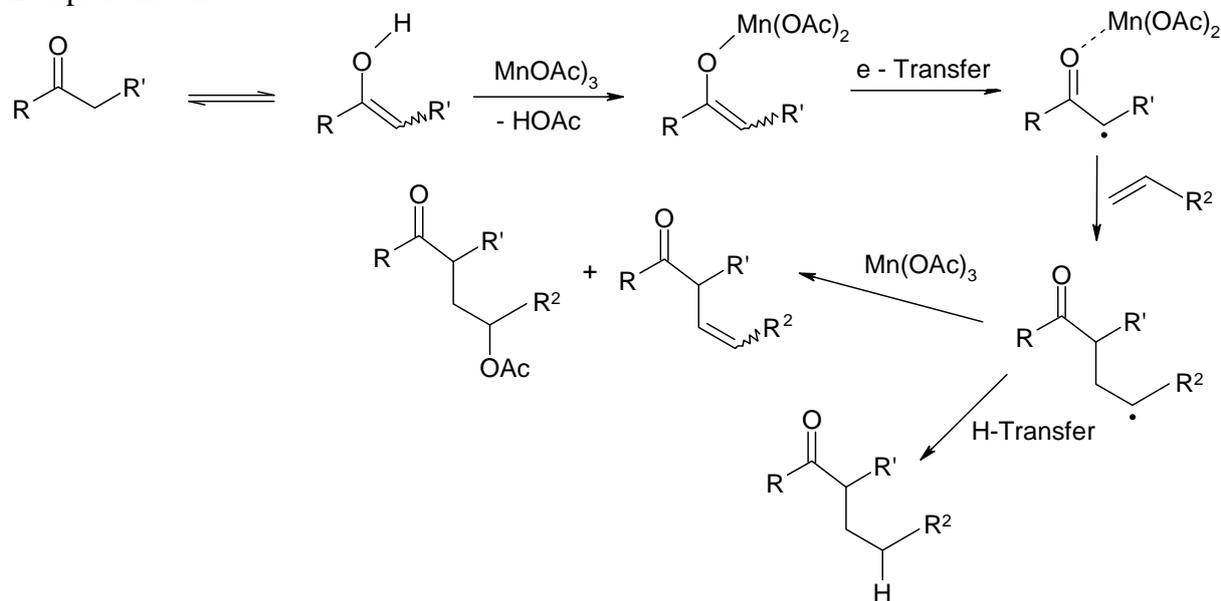
wichtig: Mn(III)- und Ce(IV)-Reagentien

a) Mangan

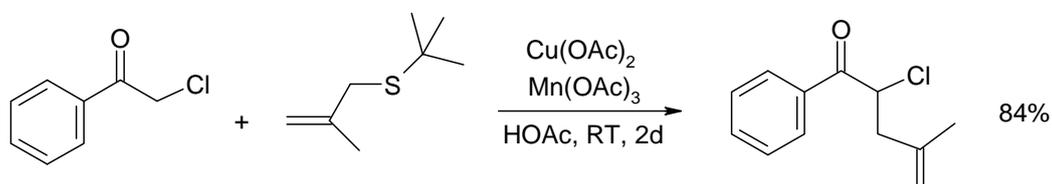
Mn(OAc)₃: Oxidationspotential: +1.54 V → oxidiert Enole → viele Anwendungen

- Intermolekulare Reaktionen

Beispiel: Ketone



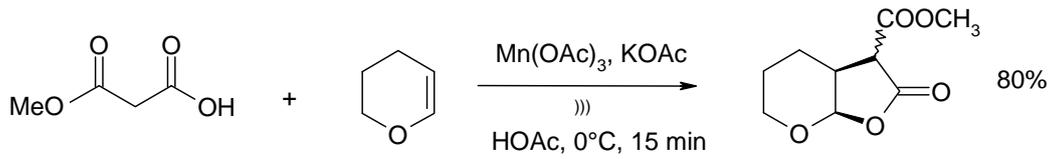
oft Produktgemische, geht gut, wenn intermediäres Radikal zerfällt



Tetrahedron Lett. **1990**, 31, 357.

• Carbonsäuren + Carbonsäureester

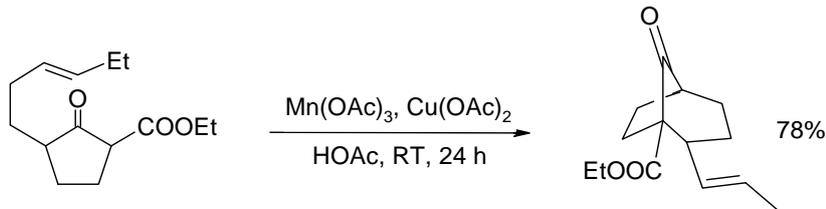
Beispiel:



Tetrahedron **1993**, 49, 10705.

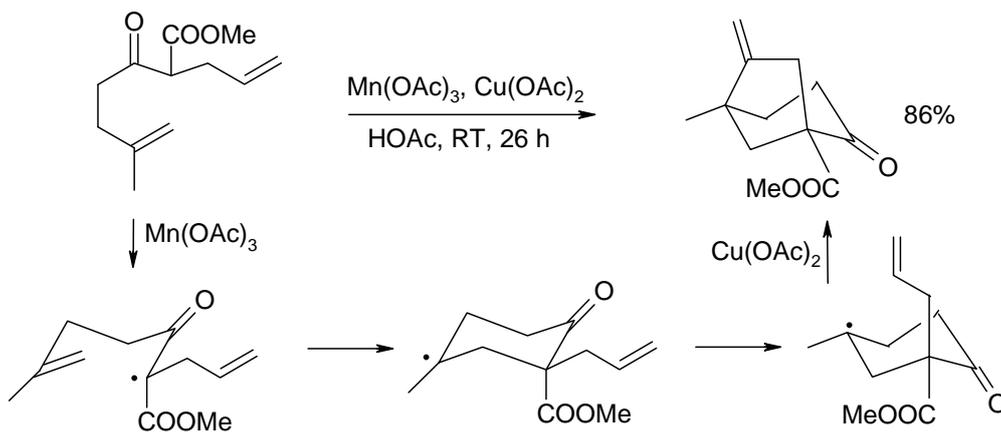
hauptsächlich Cyclisierungen

Beispiel:



J. Org. Chem. **1990**, 55, 2427.

Beispiel: Domino-Cyclisierungen



J. Am. Chem. Soc. **1990**, 112, 2759.

b) Cer

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (CAN): Oxidationspotential: +1.61 V

Beispiel:

