

Diastereoselektivität der CC-Verknüpfung cyclischer Radikale

Bernd Giese*, Klaus Heuck, Herbert Lenhardt und Ulrich Lüning

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

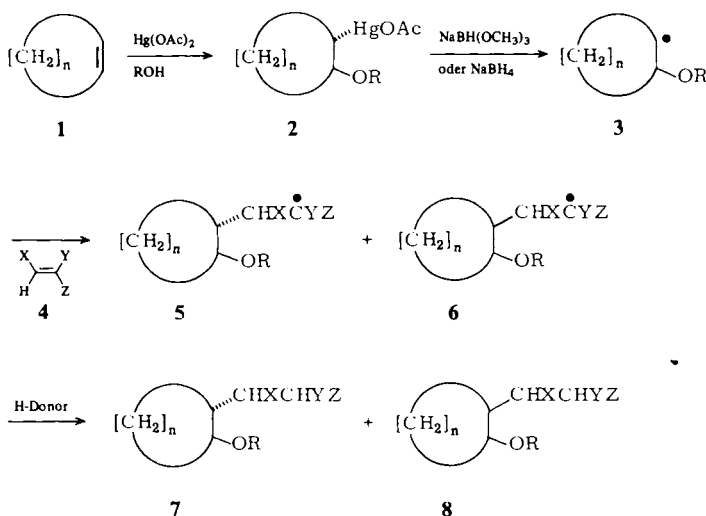
Eingegangen am 17. August 1983

Solvomercurierung und anschließende reduktive CC-Verknüpfung von Cyclopenten, Dihydrofuran, Cyclohexen und Dihydropyran mit Alkenen **4** liefern die Produkte **9–16**, wobei die Bildung der *trans*-Isomeren überwiegt (Tab. 1–3). Die Stereoselektivität steigt mit abnehmender Reaktivität der Alkene **4** sowie beim Übergang vom Sechsring zum Fünfring an. Aus Dihydrofuran und Acrylsäure-methylester entstehen die *trans*- und *cis*-Isomeren **11f** und **12f** im Verhältnis 93 : 7 (Tab. 2). Im Gegensatz dazu reagiert Norbornen ausschließlich zu dem *exo,cis*-Isomeren **21**.

Diastereoselectivity of the CC Bond Formation Reaction of Cyclic Radicals

Solvomercuration and reductive CC bond formation reaction of cyclopentene, dihydrofuran, cyclohexene, and dihydropyran with alkenes **4** yield products **9–16**. In these reactions the formation of *trans*-isomers predominates (Tables 1–3). The stereoselectivity increases with decreasing reactivity of alkenes **4** and is greater with five-membered than six-membered rings. Dihydrofuran reacts with methyl acrylate to give *trans*- and *cis*-isomers **11f** and **12f** in a 93 : 7 ratio (Table 2). In contrast, norbornene yields only the *exo,cis*-isomer **21**.

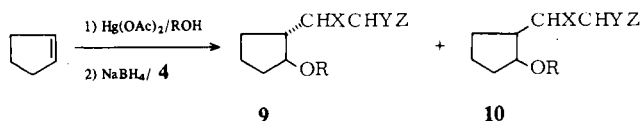
Bei der Methoxymercurierung von Cyclohexen und anschließender Reduktion mit NaBH(OCH₃)₃ in Gegenwart von Acrylonitril entstehen die *trans* : *cis*-Produkte im Verhältnis 65 : 35¹⁾.



Weil die „Quecksilbermethode“ vielfach für die Darstellung von Zielmolekülen²⁻⁵⁾ eingesetzt wird, haben wir die Stereoselektivität dieser Reaktion weiter untersucht. Aus cyclischen Alkenen **1** entstehen im ersten Reaktionsschritt die β -Alkoxyalkylquecksilbersalze **2**⁶⁾, die zu den Radikalen³^{1,6)} reduziert werden. Angriff der Alkene **4** an **3** liefert die isomeren Addukt-Radikale **5** und **6**, die durch H-Einfang in die *trans*- bzw. *cis*-Produkte **7** und **8** übergehen. Als H-Donor fungiert dabei ein Alkylquecksilberhydrid, das über das entsprechende Alkylquecksilber-Radikal wieder das kettentragende Alkyl-Radikal **3** liefert^{1,7)}.

A) Stereoselektivität am Fünfring

Bei der Solvomercurierung des Cyclopentens in Ethanol und anschließender reduktiver CC-Verknüpfung mit den Alkenen **4** entstanden die Produkte **9** und **10** ($R = C_2H_5$) in Isomerenverhältnissen, die in Tab. 1 zusammengestellt sind.



Die Diastereoselektivität der Reaktion stieg von Fumarodinitril über Acrylonitril und Acrylsäureester bis zum Styrol von 60:40 über 77:23, 88:12 auf 90:10 an (Tab. 1). In gleicher Richtung sinkt die Reaktivität der Alkene für den Angriff auf nucleophile Radikale⁸⁾. Diese zunehmende Selektivität mit abnehmender Reaktivität der Alkene entspricht der Vorhersage des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips⁹⁾: Bei der langsameren Reaktion wird ein späterer Übergangszustand durchlaufen, in dem die Unterschiede der sterischen Abstoßung stärker zur Geltung kommen als bei der schnelleren Reaktion.

Tab. 1. Bildung der Produkte **9** und **10** durch Alkoxymercurierung von Cyclopenten und radikalische CC-Verknüpfung mit Alkenen **4**

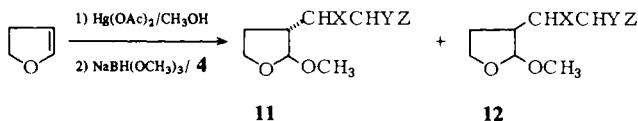
| | R | Alkene 4 | | | Isomeren- verhältnis 9:10 | Ausb. (%) ^{a)} 9 + 10 |
|----------|-----------------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------|
| | | X | Y | Z | | |
| a | C ₂ H ₅ | CN | H | CN | 60:40 | 60 |
| b | C ₂ H ₅ | H | Cl | CN | 72:28 | 66 |
| c | C ₂ H ₅ | H | H | CN | 77:23 | 65 |
| d | C ₂ H ₅ | H | CH ₃ | CN | 77:23 | 46 |
| e | C ₂ H ₅ | H | H | COCH ₃ | 87:13 | 51 |
| f | C ₂ H ₅ | H | H | CO ₂ CH ₃ | 88:12 | 60 |
| g | C ₂ H ₅ | H | H | C ₆ H ₅ | 90:10 | 15 |
| h | CH ₃ | H | H | CN | 78:22 | 65 |
| i | <i>i</i> -C ₃ H ₇ | H | H | CN | 77:23 | 50 |
| j | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | H | H | CN | 80:20 | 8 ^{b)} |

a) Gesamtausbeuten der Eintopfreaktionen. – b) Die niedrige Gesamtausbeute wurde durch den Solvomercurierungsschritt hervorgerufen.

Die Variation der Alkoxygruppe übte keinen Effekt auf die Diastereoselektivität der Reaktion aus. So blieb beim Übergang von Methanol über Ethanol und Isopropyl-

alkohol zu *tert*-Butylalkohol als Lösungsmittel der Solvomercurierung das Verhältnis der Isomeren **9**:**10** nahezu unverändert (s. Tab. 1).

Die Umsetzung von Dihydrofuran lieferte die Isomeren **11** und **12** (s. Tab. 2). Dabei erhöhte sich im Vergleich zum Cyclopenten geringfügig die Stereoselektivität der CC-Verknüpfungsreaktion. Mit sinkender Reaktivität der Alkene stieg das *trans*:*cis*-Verhältnis von 64:36 (Fumarodinitril) bis 93:7 (Acrylsäureester).



Tab. 2. Bildung der Produkte **11** und **12** durch Methoxymercuration von Dihydrofuran und radikalische CC-Verknüpfung mit Alkenen **4**

| | X | Alken 4 Y | Z | Isomeren- verhältnis 11 : 12 | Ausb. (%) ^{a)} 11 + 12 |
|----------|----|---------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| a | CN | H | CN | 64:36 | 20 |
| c | H | H | CN | 86:14 | 45 |
| e | H | H | COCH ₃ | 88:12 | 40 |
| f | H | H | CO ₂ CH ₃ | 93:7 | 48 |

^{a)} Gesamtausbeuten der Eintopfreaktionen, bezogen auf Dihydrofuran.

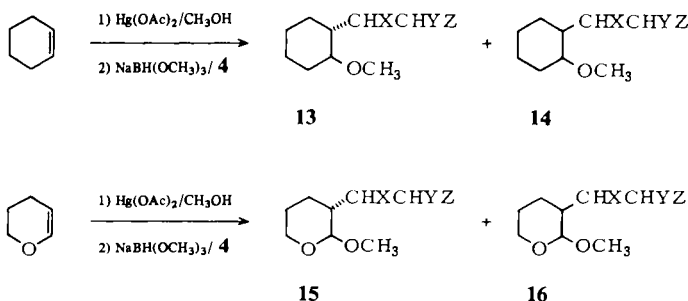
Die Strukturzuordnung der Produkte **9** und **10** konnte durch NMR-Spektroskopie erfolgen, weil eine CC-Bindung das Signal eines *cis*-ständigen, vicinalen H-Atoms zu hohem Feld verschiebt¹⁰⁾. In den NMR-Spektren der Gemische aus **9** und **10** traten zentrierte Multiplets für die CH-Gruppen der Fünfringe auf, die mit einer Alkoxygruppe substituiert und dem alkylierten Cyclopentankohlenstoff benachbart sind. Die Absorption bei $\delta = 3.40 - 3.50$ wurde den *trans*-Verbindungen **9** und die bei $\delta = 3.65 - 3.95$ den *cis*-Verbindungen **10** zugeordnet (s. Tab. 4). In den Tetrahydrofuranen **11** und **12** ließ sich die Stereochemie nicht nur aus den Unterschieden der chemischen Verschiebungen, sondern auch aus den Kopplungskonstanten dieser Methinprotonen ableiten. Die *trans*-Anordnung vicinaler H-Atome führt in Fünfringen zu kleineren Kopplungskonstanten als die *cis*-Anordnung¹¹⁾. Deswegen wurden die Kopplungskonstanten von 1.6–2.6 Hz den *trans*-Verbindungen **11** und die von 4.3–4.5 Hz den *cis*-Verbindungen **12** zugeordnet (s. Tab. 4).

B) Stereoselektivität am Sechsring

Bei der Methoxymercuration von Cyclohexen bzw. Dihydropyran mit anschließender radikalischer CC-Verknüpfung wurden die *trans*- und *cis*-Produkte **13** + **14** bzw. **15** + **16** gebildet.

Die Daten der Tab. 3 zeigen auch bei den Sechsringen zunehmende Stereoselektivität der radikalischen CC-Verknüpfung mit abnehmender Reaktivität der Alkene **4**, d. h. von Acrylonitril zum Styrol bzw. vom Fumarodinitril zum Acrylsäureester. Allerdings schirmt der β -Alkoxy substituent das Radikal im Sechsring weniger ab als im Fünfring. Während die Umsetzung von Cyclopenten bzw. Dihydrofuran mit Acrylsäureester

Selektivitäten von 7.3 und 13 lieferten (s. Tab. 1 und 2), wurden bei Reaktionen von Cyclohexen bzw. Dihydropyran mit Acrylsäureester nur *trans*:*cis*-Isomerenverhältnisse von 70:30 bzw. 75:25 erreicht. Dies weist darauf hin, daß sich der β -Alkoxy-substituent und das einfach besetzte Orbital im Cyclohexylradikal nicht koplanar einstellen. Bei einer stabilisierenden Wechselwirkung zwischen dem Radikalzentrum und der Alkoxygruppe, die zu einem nichtklassischen, verbrückten Radikal **17**¹²⁾ führen würde, sollte ein höherer Anteil an *trans*-Produkten gebildet werden.

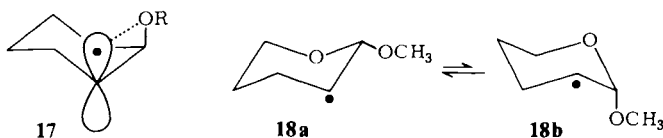


Tab. 3. Bildung der Produkte **13** und **14** bzw. **15** und **16** durch Methoxymercurierung von Cyclohexen bzw. Dihydropyran und anschließende radikalische CC-Verknüpfung mit Alkenen **4**

| Cycloalken | X | Y | Alken 4 Z | Isomere 13 : 14 bzw. 15 : 16 | Ausb. (%) ^{a)} 13 + 14 bzw. 15 + 16 |
|-----------------------|----|---|---------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| c Cyclohexen | H | H | CN | 65:35 | 67 |
| f Cyclohexen | H | H | CO ₂ CH ₃ | 70:30 | 65 |
| g Cyclohexen | H | H | C ₆ H ₅ | 75:25 | 12 |
| a Dihydropyran | CN | H | CN | 58:42 | 69 |
| c Dihydropyran | H | H | CN | 66:34 | 76 |
| e Dihydropyran | H | H | COCH ₃ | 73:27 | 68 |
| f Dihydropyran | H | H | CO ₂ CH ₃ | 75:25 | 64 |

^{a)} Gesamtausbeuten der Eintopfreaktionen.

Die Stereoselektivität des Dihydropyrans unterscheidet sich nur geringfügig von der des Cyclohexens. Auch im 2-Methoxytetrahydropyran-3-yl-Radikal (**18**) ist der Alkoxy-substituent demnach bevorzugt äquatorial angeordnet (**18a**), obwohl die axiale Konformation (**18b**) durch den anomeren Effekt¹³⁾ begünstigt wird.

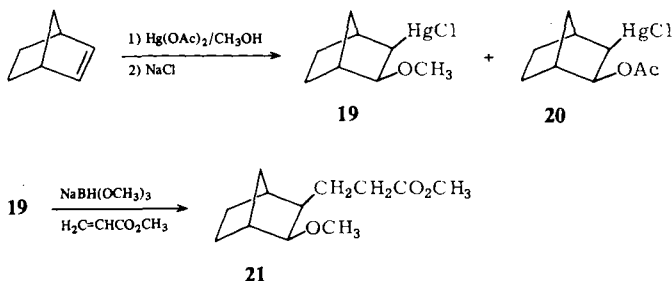


Wie bei den Fünfringen treten in den NMR-Spektren der Sechsringe die zur CC-Bindung *cis*-ständigen, vicinalen H-Atome bei höherem Feld auf als die *trans*-ständigen H-Atome¹¹⁾. Dabei

sind die Kopplungskonstanten in den *cis*-Verbindungen 1,2-disubstituierter Sechsringe kleiner als in den *trans*-Verbindungen¹⁰⁾, bei denen sich die Substituenten bevorzugt äquatorial anordnen. So absorbierten die Methinprotonen der *trans*-Tetrahydropyran **15** bei etwa 0.4 δ -Einheiten höherem Feld und zeigten mit 6.2–7.6 Hz etwa um 3–4 Hz größere Kopplungskonstanten als die *cis*-Tetrahydropyran **16** (s. Tab. 4).

C) Stereoselektivität am Norbornan

Wie *Christol* gezeigt hatte¹⁴⁾, liefert die Solvomercurierung des Norbornens mit Quecksilberacetat in Methanol nach Ausfällen mit Natriumchlorid ein Gemisch der *exo,cis*-substituierten Norbornane **19** und **20**.



Einheitlich läßt sich **19** erhalten, wenn bei der Solvomercurierung dem Methanol etwas Schwefelsäure zugesetzt wird¹⁴⁾. Zur Aufklärung der Stereochemie der radikalischen CC-Verknüpfungsreaktion wurde das Organoquecksilbersalz **19** eingesetzt. Es lieferte mit Acrylsäure-methylester in Gegenwart von $\text{NaBH(OCH}_3)_3$ in 40proz. Ausbeute ausschließlich das *exo,cis*-Produkt **21**, wie die Kopplungskonstante $J_{2,3}$ von 6.5 Hz anzeigt¹⁰⁾. Die *exo*-ständige Methoxygruppe ist also nicht in der Lage, den Angriff des Acrylsäureesters auf die *endo*-Seite des aus **19** gebildeten Norbornylradikals zu lenken.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. U. Lüning ist der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für ein Promotionsstipendium zu besonderem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

IR: PE 297. – ¹H-NMR: Varian A-60 A, XL-100; Bruker WM-300 (CDCl_3 als Lösungsmittel und TMS als innerer Standard).

Ethoxycyclopentane 9a – g und 10a – g: Die Synthese dieser Cyclopentanderivate erfolgte nach dem kürzlich beschriebenen Eintopfverfahren¹⁵⁾. Die Ausbeuten bzw. Isomenverhältnisse sind in Tab. 1 und die physikalischen Daten der erstmals hergestellten Verbindungen **9d** + **10d** in Tab. 4 zusammengefaßt.

2-Methoxy-1-cyclopentanpropannitril (9h + 10h): 4.14 g (13 mmol) Quecksilberacetat und 2.04 g (30 mmol) Cyclopenten in 10 ml Methanol wurden in 4 Portionen mit insgesamt 1.52 g (7.0 mmol) Quecksilberoxid bei 20°C versetzt. Nach Entfärben der orangefarbenen Lösung versetzte

Tab. 4. Siedepunkte ($^{\circ}\text{C}$ Badtemp./Torr), IR-Absorptionen (cm^{-1}) und NMR-Daten (6) sowie Analysen der substituierten Cyclopentane **9** + **10**, Tetrahydrofurane **11** + **12** und Tetrahydropyrane **15** + **16**

| | Sdp. | IR $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ | 2-H | NMR $J_{2,3}$ | Summenformel (Molmasse) | C | H | N |
|-------------------------|----------|-----------------------------------------------------------|--------------|------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------|----------------|
| 9d + 10d | 95/0.1 | 2240 | 3.45 | 3.75 | $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}$ (181.3) | Ber. 72.88 Gef. 72.77 | 10.56 10.50 | 7.73 7.51 |
| 9h + 10h | 80/0.1 | 2260 | 3.40 | 3.65 | $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$ (153.2) | Ber. 70.55 Gef. 70.37 | 9.87 10.06 | 9.14 8.89 |
| 9i + 10i | 150/0.5 | 2260 | 3.50 | 3.85 | $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}$ (181.3) | Ber. 72.88 Gef. 72.49 | 10.56 10.78 | 7.73 7.44 |
| 9j + 10j | 100/0.1 | 2250 | 3.50 | 3.95 | $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}$ (195.3) | Ber. 73.80 Gef. 73.56 | 10.84 10.91 | 7.17 6.88 |
| 11a + 12a | 160/0.01 | 2240 | 4.99 4.82 | 5.02 4.88 | $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$ (180.2) | Ber. 59.98 Gef. 59.52 | 6.71 6.62 | 15.55 15.61 |
| 11c + 12c | 80/0.5 | 2240 | 4.58 | 5.02 | $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (155.2) | Ber. 61.91 Gef. 61.84 | 8.44 8.45 | 9.03 8.93 |
| 11e + 12e | 100/1.0 | 1710 | 4.65 | 4.76 | $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ (172.2) | Ber. 62.76 Gef. 62.79 | 9.36 9.40 | |
| 11f + 12f | 120/0.01 | 1735 | 4.66 | 4.78 | $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ (188.2) | Ber. 57.43 Gef. 57.23 | 8.57 8.47 | |
| 15a + 16a | 180/0.01 | 2245 | 4.38 4.21 | 4.82 4.61 | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (194.2) | Ber. 61.84 Gef. 61.85 | 7.27 6.92 | 14.43 14.80 |
| 15c + 16c | 100/0.05 | 2240 | 4.05 | 4.52 | $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (169.2) | Ber. 63.88 Gef. 63.81 | 8.89 8.87 | 8.18 8.22 |
| 15e + 16e | 80/0.1 | 1710 | 4.03 | 4.47 | $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (180.3) | Ber. 64.49 Gef. 64.25 | 9.74 9.75 | |
| 15f + 16f | 100/0.01 | 1740 | 4.00 | 4.39 | $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (202.3) | Ber. 59.39 Gef. 59.21 | 8.97 8.84 | |

a) Zentrierte Multipletts.

man mit 100 ml Dichlormethan, 1 ml 2 M NaOH, 3.18 g (60 mmol) Acrylonitril und bei 0°C mit 1.53 g (40 mmol) NaBH₄. Nach 1 h wurde überschüssiges NaBH₄ mit 10 ml Wasser umgesetzt und die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ und Destillation lieferte ein Gemisch von **9h** und **10h**, deren Ausbeute und Zusammensetzung in Tab. 1 und deren physikalische Daten in Tab. 4 zusammengestellt sind.

Isopropoxy- und tert-Butoxycyclopentane 9i, j bzw. 10i, j: 2.13 g (5.0 mmol) Quecksilbertrifluoracetat und 680 mg (4.0 mmol) Cyclopenten in 10 ml Isopropylalkohol bzw. *tert*-Butylalkohol wurden in 4 Portionen mit insgesamt 870 mg (10 mmol) Quecksilberoxid bei 20°C versetzt. Nach Entfärben der orangeroten Lösung destillierte man den Alkohol i. Vak. ab und versetzte mit 50 ml Dichlormethan und 1.59 g (30 mmol) Acrylonitril. Zu dieser Lösung wurden rasch 2.56 g (20 mmol) NaBH(OCH₃)₃ (Synthese von **9i** + **10i**) bzw. 750 mg (20 mmol) NaBH₄ (Synthese von **9j** + **10j**) bei 0°C gegeben. Nach 1 h setzte man das überschüssige Borhydrid mit 10 ml Wasser um und extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Dichlormethan. Trocknen der organischen Phase über MgSO₂, Einengen und Destillation lieferte die Produkte, deren Ausbeuten bzw. Isomerenzusammensetzungen in Tab. 1 und deren physikalische Daten in Tab. 4 zusammengestellt sind.

Methoxytetrahydrofurane 11 und 12 sowie Methoxytetrahydropyrane 15 und 16: 2.03 g (6.3 mmol) Quecksilberacetat und 1.27 g (5.8 mmol) Quecksilberoxid wurden bei 20°C in 10 ml Methanol mit 15 mmol Dihydrofuran bzw. Dihydropyran umgesetzt. Nach 1 h engte man i. Vak. ein, versetzte mit 80 ml Dichlormethan sowie 60 mmol des Alkens **4** und gab langsam (5–20 min) eine Lösung von 3.20 g (25 mmol) NaBH(OCH₃)₃ in 40 ml Tetrahydrofuran dazu. Nach 3 h engte man i. Vak. ein und destillierte die Produkte. Ausbeuten und Isomerenverhältnisse s. Tab. 2 bzw. 3, physikalische Daten s. Tab. 4.

Methoxycyclohexane 13 und 14: Eine Lösung von 3.18 g (10 mmol) Quecksilberacetat und 1.00 g (12 mmol) Cyclohexen in 75 ml Methanol ließ man 4 h bei 20°C reagieren. Anschließend wurde i. Vak. eingengt, in 100 ml Dichlormethan, das 100 mmol an Alken **4** enthielt, aufgenommen und mit 6.40 g (50 mmol) NaBH(OCH₃)₃ bei 0°C rasch versetzt. Nach 3 h wurde filtriert und destilliert. Die Ausbeuten und Isomerenverhältnisse der literaturbekannt¹⁾ Methoxycyclohexane enthält Tab. 3.

exo-3-Methoxy-exo-2-norbornanpropansäure-methylester (21): 1.86 g (5.0 mmol) *exo-3*-Methoxy-2-norbornylquecksilberchlorid (**19**)¹⁴ und 4.30 g (50 mmol) Acrylsäure-methylester in 50 ml Dichlormethan setzte man mit 3.17 g (25 mmol) NaBH(OCH₃)₃ bei 0°C um. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand bei 150°C Badtemperatur/0.05 Torr destilliert und anschließend über Kieselgel 60 (Hexan/Dichlormethan = 1:1) chromatographiert. Ausb. 420 mg (40%). – IR: 1745 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 3.18 (1H), s 3.28 (3H), s 3.65 (3H), J_{2,3} = 6.5 Hz.

C₁₂H₂₀O₃ (212.3) Ber. C 67.89 H 9.50 Gef. C 68.12 H 9.71

¹⁾ B. Giese und K. Heuck, Chem. Ber. **112**, 3759 (1979).

²⁾ A. P. Kozikowski, T. R. Nieduzak und J. Scripko, Organometallics **1**, 675 (1982); A. P. Kozikowski und J. Scripko, Tetrahedron Lett. **1983**, 2051.

³⁾ S. Danishefsky, S. Chackalamannil und B. J. Uang, J. Org. Chem. **47**, 2531 (1982); S. Danishefsky, E. Taniyama und R. R. Webb, Tetrahedron Lett. **1983**, 11; S. Danishefsky und E. Taniyama, ebenda, **1983**, 15.

⁴⁾ S. D. Burke, W. F. Fobare und D. M. Armstrong, J. Org. Chem. **47**, 3348 (1982).

⁵⁾ B. Giese, T. Haßkerl und U. Lüning, Chem. Ber. **117**, 859 (1984).

⁶⁾ K. P. Zeller, H. Straub und H. Leditschke in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/2b, Thieme, Stuttgart 1974.

- ⁷⁾ B. Giese und J. Meister, Chem. Ber. **110**, 2588 (1977).
⁸⁾ B. Giese, Angew. Chem. **95**, 771 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 753 (1983).
⁹⁾ B. Giese, Angew. Chem. **89**, 162 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 125 (1977); A. Pross, Adv. Phys. Org. Chem. **14**, 69 (1977).
¹⁰⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1973; L. M. Jackman und S. Sternhell, Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1969.
¹¹⁾ C. Barbier, D. Gagnaire und P. Vottero, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 2330; J. D. Stevens und H. G. Fletcher, J. Org. Chem. **33**, 1799 (1969).
¹²⁾ P. S. Skell und K. J. Shea, Free Radical (*J. Kochi*), Bd. II, Wiley, New York 1973; D. H. R. Barton, W. Hartwig und W. B. Motherwell, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 447.
¹³⁾ P. Deslongchamps, Tetrahedron **37**, 3073 (1981).
¹⁴⁾ F. R. Jensen, J. J. Miller, S. J. Christol und R. S. Beckley, J. Org. Chem. **37**, 4341 (1972).
¹⁵⁾ B. Giese und U. Lüning, Synthesis **1982**, 735.

[285/83]