

Zur Selektivität von σ -Radikalen

Bernd Giese* und Juan-Antonio González-Gómez

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

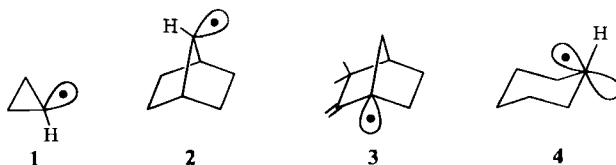
Eingegangen am 3. Oktober 1985

Die σ -Radikale **1–3** können durch Reduktion der Alkylquecksilbersalze **5–7** mit NaBH_4 erzeugt und von elektronenarmen Alkenen **8** zu den CC-Verknüpfungsprodukten **9–11** abgefangen werden (Tab. 1). Konkurrenzkinetische Messungen zeigen, daß die σ -Radikale in Additionsreaktionen mit Alkenen die gleiche Selektivität besitzen wie π -Radikale (Tab. 2).

Selectivity of σ -Radicals

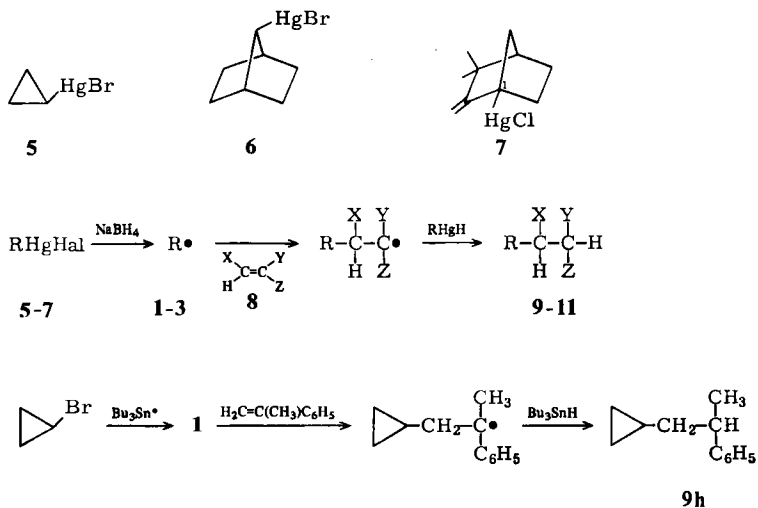
The σ -radicals **1–3** can be generated by reduction of alkylmercuric salts **5–7** with NaBH_4 . Their reactions with electronpoor alkenes **8** lead to CC-bond formation products **9–11** (Table 1). Kinetic measurements show that σ -radicals are as selective as π -radicals in alkene competition systems (Table 2).

Kinetische Messungen von *Ingold et al.*¹⁾ haben kürzlich gezeigt, daß sich das Cyclopropylradikal **1** an α -Methylstyrol bei 25°C mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $1.4 \cdot 10^7$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) addiert. Damit reagiert das Cyclopropylradikal deutlich rascher als prim., sek. und tert. offenkettige Radikale, die mit Styrol Geschwindigkeitskonstanten von höchstens 10^5 ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) besitzen²⁾. Dieser Geschwindigkeitsunterschied zeigt die höhere Reaktivität des stark abgewinkelten σ -Radikals **1**³⁾ gegenüber den weniger abgewinkelten offenkettigen Alkylradikalen⁴⁾. Die Ursache liegt vermutlich darin, daß das Hybrid-orbital des abgewinkelten σ -Radikals schon bei einem größeren Abstand mit den Alkenen zu bindenden Wechselwirkungen führt, als das weniger ausladende p-Orbital eines ebenen π -Radikals.

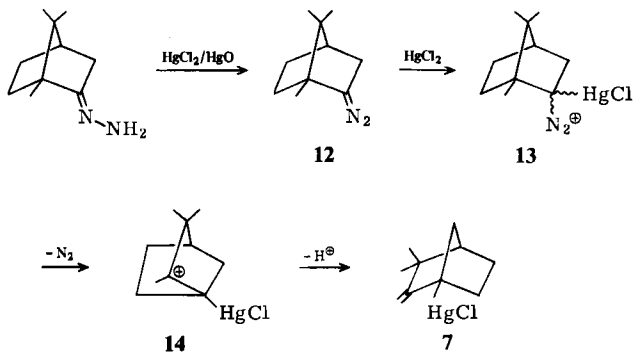


Bei Halogenabstraktionen aus Perhalogenmethanen⁵⁾ sowie Additionen an protonierte Heteroaromaten⁶⁾ wird die höhere Reaktivität von σ -Radikalen von einer Selektivitätsverringernng begleitet. Für Additionen nucleophiler Radikale an elektronenarme Alkene wurde jedoch häufig eine Umkehrung des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips beobachtet⁷⁾. So steigt für die Additionen an elektronenarme Alkene beim Übergang von prim. über sek. zu tert. Radikalen sowohl ihre Reaktivität als auch ihre Selektivität an⁷⁾. Die Frage, ob sich der Übergang zu den reaktiveren σ -Radikalen ebenfalls in einer Selektivitätszunahme bei der Addition an Alkene bemerkbar macht, war Anlaß für diese Studie.

Die σ -Radikale **1–3** wurden aus den Alkylquecksilbersalzen **5–7** durch Umsetzung mit NaBH_4 oder aus Cyclopropylbromid mit Bu_3SnH erzeugt. In Gegenwart von Alkenen **8** entstehen Addukt-Radikale, die mit den H-Donoren zu den Additionsprodukten **9–11** abgefangen werden.



Die Synthese des Cyclopropylquecksilberbromids **5** und des 7-Norbornylquecksilberbromids **6** erfolgte aus den Alkylbromiden über die Grignard-Verbindungen und deren Ummetallierung mit Quecksilbersalzen. Das 1-Camphenylquecksilberchlorid **7** wurde aus Campherhydrazon durch Überführung in den Campherhydrazon-Quecksilberchlorid-Komplex und nachfolgende Umsetzung mit HgO dargestellt. Möglicherweise wird bei dieser Synthese die Diazoverbindung **12** durchlaufen, deren Mercurierung das Diazoniumsalz **13** liefert. Umlagerung zu **14** und Deprotonierung ergibt dann das Quecksilbersalz **7**.



Die Reaktion der Alkylquecksilbersalze **5–7** mit NaBH_4 in Gegenwart der Alkene **8** lieferte die Reaktionsprodukte **9–11** in Ausbeuten, die in Tab. 1 zusammengestellt sind. Wie es für die Quecksilbermethode typisch ist, werden hohe

Ausbeuten nur für Alkene erzielt, die einen oder mehrere elektronenziehende Substituenten tragen. Mit α -Methylstyrol und Cyclopropylquecksilberbromid (**5**) konnten unter diesen Bedingungen CC-Verknüpfungsprodukte nicht nachgewiesen werden. Die durch Azobisisobutyronitril (AIBN) katalysierte Umsetzung des Cyclopropylbromids mit Bu_3SnH führte aber zum Erfolg. Die aus dem Camphenylsystem synthetisierten CC-Verknüpfungsprodukte waren ausschließlich über das Brückenkopffatom verknüpft.

Tab. 1. Synthese der CC-Verknüpfungsprodukte **9**–**11** aus den Quecksilbersalzen **5**–**7** und den Alkenen **8**

Substanz	X	Alken 8 Y	Z	9	Ausb. (%) 10	11
a	H	H	CN	61	63	
b	H	H	CO_2CH_3	53	56	61
c	H	Cl	CN	61	60	48
d	H	Cl	CO_2CH_3	26	32	40
e	H	CH_3	CO_2CH_3	30	51	33
f	H	OCH_3	CO_2CH_3		21	
g	H	C_6H_5	CO_2CH_3		29	
h	H	CH_3	C_6H_5	0 (28) ^{a)}		
i	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	H	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	67	70	69

^{a)} Umsetzung von Cyclopropylbromid und Bu_3SnH in siedendem Toluol mit AIBN als Radikalstarter.

Die konkurrenzkinetischen Messungen wurden nach der von uns ausgearbeiteten Methode⁸⁾ mit den Quecksilbersalzen **5**–**7** und einem mindestens zehnfachen Überschuß an Paaren der Alkene **8** durchgeführt. Auch α -Methylstyrol ließ sich vermessen, wenn als Hydridonor Tributylzinnhydrid eingesetzt wurde. Die rel. Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 2 zusammen mit denen des Cyclohexylradikals **4** aufgelistet. Der Vergleich der Daten zeigt, daß die abgewinkelten sek. σ -Radikale **1** und **2** und das weitgehend ebene Cyclohexylradikal **4** sehr ähnliche Selektivitäten besitzen. So erhält man im α -Chloracrylester/Methacrylester-Alkenpaar für die Radikale **1**, **2** und **4** Konkurrenzkonstanten von 13–14. Das tert. Camphenylradikal **3** ist mit einem Wert von 38 deutlich selektiver und entspricht damit mehr dem *tert*-Butylradikal, dessen Konkurrenzkonstante 30 beträgt (25°C)⁹⁾. Die Korrelation der rel. Reaktivitäten von **1**, **2** und **4** bei Additionen an substituierte Acrylester mit den σ^- -Werten der Substituenten liefert ρ -Werte von jeweils 3.0 ± 0.2 . Auch führt die Auftragung der Reaktivitäten der Radikale **1** und **2** gegen die des Cyclohexylradikals **4** zu Geraden, deren Steigungen innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 10\%$ gleich Eins sind.

Bei Additionen an die Alkene **8** sind demnach keine Selektivitätsunterschiede zwischen den abgewinkelten Radikalen **1** bzw. **2** und dem weitgehend eingeebneten Cyclohexylradikal **4** festzustellen. Dies beruht nicht darauf, daß die Meßtemperatur zufällig mit der isoselektiven Temperatur zusammenfällt, denn diese liegt für Alkylradikale bei über 200°C¹⁰⁾. Möglicherweise wird die gleiche Nucleophilie der

σ -Radikale **1** bzw. **2** und des π -Radikals **4** von der Kompensation zweier Effekte verursacht. Die Überlappung des halbbesetzten Orbitals (SOMO) des Radikals mit dem unbesetzten Orbital (LUMO) des Alkens sollte bei gleichen Abständen der Reaktionspartner für σ -Radikale jeweils größer sein als für π -Radikale.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Addition von Cyclopropyl- (**1**), 7-Norbornyl- (**2**) und 1-Camphenylradikalen (**3**) an Alkene **8** in CH_2Cl_2 bei 25°C

Alken	1 , k_{rel}	1 , $10^{-7} k$ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	2 , k_{rel}	3 , k_{rel}	4 , k_{rel} ^{b)}
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	0.064	1.4 ^{a)}			0.14
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$			0.10		0.16
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	0.63	14	0.70	0.40	0.75
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	$\equiv 1.00$	22	$\equiv 1.00$	$\equiv 1.00$	$\equiv 1.00$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$	2.9	63	3.1		3.6
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{CH}_3$			5.6		6.4
$\text{H}_2\text{C}=\text{CClCO}_2\text{CH}_3$	8.5	185	10	15	10
$\text{H}_2\text{C}=\text{CClCN}$	17	370	22		30

^{a)} Lit.¹⁾. — ^{b)} Lit.⁷⁾.

Jedoch liegen die SOMO-Energien der σ -Radikale niedriger als die von π -Radikalen, so daß der SOMO/LUMO-Abstand in σ -Radikalen größer ist als in π -Radikalen. Diese beiden gegenläufigen Effekte könnten die Ursache dafür sein, daß die Variation der LUMO-Energien der Alkene auf die Reaktivität von **1**, **2** und **4** die gleichen Effekte ausübt.

Diese Arbeit wurde durch den *Fonds der Chemischen Industrie* und die *BASF Aktiengesellschaft* unterstützt.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 125. — ¹H-NMR: Varian XL-100, Bruker WM-300 (CDCl_3 als Lösungsmittel und TMS als innerer Standard). — ¹³C-NMR: Bruker WM-300 (CDCl_3 als Lösungsmittel und TMS als innerer Standard). — MS: Varian MAT 311 A, Varian CH-4B, Kopplung über Watson-Biemann-Separator. — Gaschromatographie: Perkin-Elmer Sigma 3 mit SE 30 (15%)- und Carbowax 20 M (10%)-Säulen.

1) CC-Verknüpfungsprodukte (**9**) des Cyclopropan

Quecksilbermethode: Eine Lösung von 3.70 g (11.5 mmol) Cyclopropylquecksilberbromid (**5**) und 35 mmol des Alkens **8** in 200 ml CH_2Cl_2 versetzte man unter N_2 und Kühlen auf 10–15°C mit 1.3 g (34 mmol) NaBH_4 , suspendiert in 1–5 ml Wasser. Nach 30 min wurde mit MgSO_4 getrocknet, filtriert, im Rotationsverdampfer eingeeengt, im Kugelrohr destilliert und säulenchromatographisch gereinigt. Die Ausbeuten an Additionsprodukten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

2-Chlor-3-cyclopropylpropanitril (9c): Sdp. 125°C (Badtemp.)/100 Torr. — IR (Film): 3085, 3015 (Cyclopropyl-C–H), 2990–2920, 2870, 2240 (C \equiv N), 1425, 1020, 675 cm^{-1} (C–Cl). — ¹H-NMR: δ = 0.02–0.40 (m; 2H, Cyclopropan- CH_2), 0.42–0.80 (m; 2H, Cyclopropan-

CH_2), 0.80–1.20 (m; 1H, Cyclopropan-CH), 1.98 (t, $J = 7.3$ Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{-CHClCN}$), 4.50 (t, $J = 7.3$ Hz; 1H, $\text{CH}_2\text{-CHClCN}$). – MS (70 eV): $m/z = 131/129$ (1%, M^+), 102/100 (3%, $\text{M} - \text{HCN}$).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{ClN}$ (129.6) Ber. C 55.61 H 6.22 N 10.81 Gef. C 55.23 H 6.25 N 10.62

2-Chlor-3-cyclopropylpropane-säure-methylester (**9d**): Sdp. 125°C (Badtemp.)/100 Torr. – IR (Film): 3085, 3000 (Cyclopropyl-C–H), 2960, 2940, 2860, 1735 (C=O), 1435 (C–O), 1420, 1020, 730 cm^{-1} (C–Cl). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.05\text{--}0.98$ (m; 5H, Cyclopropan- CH_2 , Cyclopropan-CH), 1.20 (t, $J = 6.5$ Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cl}$), 3.82 (s; 3H, CO_2CH_3), 4.25 (dd, $J = 6.5$ Hz; 1H, $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cl}$). – MS (70 eV): $m/z = 162$ (1%, M^+), 147 (1%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 131 (3%, $\text{M} - \text{OCH}_3$), 130 (2%, $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$), 127 (3%, $\text{M} - \text{Cl}$), 126 (2%, $\text{M} - \text{HCl}$), 103 (4%, $\text{M} - \text{OCH}_3 - \text{CO}$).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ (162.6) Ber. C 51.70 H 6.82 Gef. C 51.40 H 6.79

2-Cyclopropylbutandisäure-diethylester (**9i**): Sdp. 50°C (Badtemp.)/0.06 Torr. – IR (Film): 3090, 3005 (Cyclopropyl-C–H), 2990, 2940, 1735 (C=O), 1030 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.05\text{--}1.00$ (m; 5H, Cyclopropan- CH_2 und Cyclopropan-CH), 1.24, 1.26 (2 t, $J = 8.0$ Hz; 6H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.05, 2.09 (2 t, $J = 10.0$ Hz; 1H, $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$), 2.66, 2.72 (2 q, $J = 10.0$ Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$), 4.07, 4.09 (2 q, $J = 8.0$ Hz; 4H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 3.98$ (t; C-2' oder C-3'), 4.14 (t; C-3' oder C-2'), 13.60 (d; C-1'), 14.18 (q; $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ an C-1 oder C-4), 14.25 (q; $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ an C-4 oder C-1), 36.72 (t; C-3), 46.32 (d; C-2), 60.54 (t; $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ an C-1 und C-4), 171.87 (s; C-1 oder C-4), 174.28 (s; C-4 oder C-1). – MS (70 eV): $m/z = 186$ (1%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$), 169 (24%, $\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_5$), 168 (6%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 141 (100%, $\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{CO}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (214.3) Ber. C 61.66 H 8.47 Gef. C 61.62 H 8.52

Zinnmethode: 1-Cyclopropyl-2-phenylpropan (**9h**): Eine Lösung von 1.21 g (10 mmol) Cyclopropylbromid und 5.9 g (50 mmol) α -Methylstyrol in 50 ml Toluol versetzte man bei 60°C mit einer Lösung von 3.8 g (13 mmol) Bu_3SnH und 100 mg (0.6 mmol) Azobisisobutyronitril in 30 ml Toluol. Nach 2 h wurde eingeeengt und 450 mg (28%) des analysenreinen CC-Verknüpfungsprodukts **9h** bei 100°C (Badtemp.)/3 Torr im Kugelrohrföfen destilliert. – IR (Film): 3100, 3020 (aromat. C–H, Cyclopropyl-C–H), 2960, 2930, 1495, 1480, 1455 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.05\text{--}1.20$ (m; 8H, $\text{C}_3\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$), 1.10 (d, $J = 7.0$ Hz; 3H, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$), 7.30 (m; 5H, C_6H_5). – MS (70 eV): $m/z = 160$ (20%, M^+), 145 (15%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 117 (25%, $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ (160.3) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.51 H 9.82

2) Synthesen mit dem Norbornansystem

7-Norbornylquecksilberbromid (**6**): 11.0 g (66 mmol) 7-Bromnorbornan setzte man mit 1.6 g (66 mmol) Magnesium in 100 ml Ether zur Grignard-Verbindung um. Vom unumgesetzten Magnesium wurde unter N_2 dekantiert und portionsweise mit 18.0 g (50 mmol) Quecksilberbromid versetzt. Nach 6 h Erhitzen unter Rückfluß hydrolysierte man mit 150 ml Eiswasser, dem 2 ml konz. Salzsäure zugesetzt waren. Der Niederschlag wurde in 100 ml siedendem Wasser digeriert und aus Diethylether umkristallisiert. 6.5 g (35%) 7-Norbornylquecksilberbromid (**6**) wurden von dem ebenfalls entstandenen 7,7'-Binorbornyl (1.2 g, 20%) chromatographisch an Kieselgel abgetrennt. – Schmp. 165°C. – IR (CHCl_3): 2915–2959, 2850, 1465, 1320, 1155 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.20\text{--}1.70$ (m; 8H, Norbornyl- CH_2), 2.18–2.42 (m; 1H, 7-H), 2.44–2.75 (verbr. s; 2H, 1-H, 4-H). – MS (70 eV): $m/z =$

348/350 (4%, (1:1), M - C₂H₂), 279–283 (2%, HgBr), 197–204 (13%, Hg), 95 (51%, M - HgBr, C₇H₁₁), 67 (100%, 95 - C₂H₄).

C₇H₁₁BrHg (375.7) Ber. C 22.38 H 2.95 Gef. C 22.45 H 2.89

CC-Verknüpfungsprodukte (**10**) des Norbornans: Eine Lösung von 2.40 g (6.4 mmol) 7-Norbornylquecksilberbromid (**6**) und 20 mmol des Alkens **8** in 200 ml CH₂Cl₂ versetzt man unter N₂ und Kühlen auf 10–15°C rasch mit 800 mg (20 mmol) NaBH₄, suspendiert in 5 ml Wasser. Nach 30–60 min wurde über MgSO₄ filtriert und im Kugelrohrföfen destilliert. Die Ausbeuten an CC-Verknüpfungsprodukten **10** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

3-(7-Norbornyl)propannitril (**10a**): Sdp. 40°C (Badtemp.)/0.3 Torr. – IR (Film): 2945, 2880 (C–H), 2240 (C≡N), 1470, 1455, 1415 cm⁻¹ (C–H). – ¹H-NMR: δ = 1.12–1.34 (m; 4H, Norbornyl-CH₂), 1.44–1.71 (m; 7H, Norbornyl-CH₂, 7'-H, 3-H), 2.00 (verbr. s; 2H, 1'-H, 4'-H), 2.33 (t, J = 8.0 Hz; 2H, 2-H). – MS (70 eV): m/z = 149 (23%, M⁺), 134 (10%, M - CH₃), 122 (1%, M - HCN), 108 (29%, M - CH₃CN).

C₁₀H₁₅N (149.2) Ber. C 80.48 H 10.13 N 9.39 Gef. C 80.24 H 10.24 N 9.22

3-(7-Norbornyl)propansäure-methylester (**10b**): Sdp. 100°C (Badtemp.)/0.8 Torr. – IR (Film): 2950, 2870 (C–H), 1735 (C=O), 1470, 1455, 1415 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 1.10–1.30 (m; 4H, Norbornyl-CH₂), 1.46–1.68 (m; 5H, Norbornyl-CH₂, 7'-H), 1.57 (q, J = 8.0 Hz; 2H, 3-H), 1.92 (verbr. s; 2H, 1'-H, 4'-H), 2.32 (t, J = 8.0 Hz; 2H, 2-H), 3.69 (s; 3H, CO₂CH₃). – MS (70 eV): m/z = 182 (20%, M⁺), 167 (3%, M - CH₃), 151 (42%, M - OCH₃), 150 (93%, M - CH₃OH), 123 (9%, M - OCH₃ - CO), 122 (49%, M - CH₃OH - CO), 108 (95%, M - CH₂=C(OH)OCH₃), 74 (95%, CH₂=C(OH)OCH₃).

C₁₁H₁₈O₂ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.46 H 9.59

2-Chlor-3-(7-norbornyl)propannitril (**10c**): Sdp. 100°C (Badtemp.)/0.8 Torr. – IR (Film): 2960, 2890 (C–H), 2255 (C≡N), 1480, 1460, 1425 (C–H), 670 cm⁻¹ (C–Cl). – ¹H-NMR: δ = 1.10–1.42 (m; 4H, Norbornyl-CH₂), 1.44–1.76 (m; 4H, Norbornyl-CH₂), 1.83 (t, J = 7.0 Hz; 1H, 7'-H), 1.90–2.16 (m; 4H, 3-H, 1'-H, 4'-H), 4.41 (t, J = 7.0 Hz; 1H, 2-H). – MS (70 eV): m/z = 183/185 (1%, M⁺), 148 (28%, M - Cl), 121 (16%, M - Cl - HCN), 120 (14%, M - HCl - HCN).

C₁₀H₁₄ClN (183.7) Ber. C 65.39 H 7.68 N 7.62 Gef. C 65.20 H 7.68 N 7.55

2-Chlor-3-(7-norbornyl)propansäure-methylester (**10d**): Sdp. 65°C (Badtemp.)/0.1 Torr. – IR (Film): 2960, 2880 (C–H), 1750 (C=O), 1480, 1460, 1435 (C–H), 710 cm⁻¹ (C–Cl). – ¹H-NMR: δ = 1.14–1.28 (m; 4H, Norbornyl-CH₂), 1.54–1.74 (m; 5H, Norbornyl-CH₂, 7'-H), 1.82–2.06 (m; 4H, 3-H, 1'-H, 4'-H), 3.80 (s; 3H, CO₂CH₃), 4.28 (dd, J = 6.5 Hz; 1H, 2-H). – MS (70 eV): m/z = 218/216 (10%, M⁺), 201 (1%, M - CH₃), 185 (3%, M - OCH₃), 184 (2%, M - CH₃OH), 181 (30%, M - Cl), 180 (16%, M - HCl), 165 (4%, M - HCl - CH₃).

C₁₁H₁₇ClO₂ (216.7) Ber. C 60.97 H 7.91 Gef. C 60.96 H 7.69

2-Methyl-3-(7-norbornyl)propansäure-methylester (**10e**): Sdp. 90°C (Badtemp.)/0.1 Torr. – IR (Film): 2960, 2860 (C–H), 1735 (C=O), 1480, 1450, 1410 cm⁻¹ (C–H). – ¹H-NMR: δ = 1.14–1.40 (m; 5H, Norbornyl-CH₂, 7'-H), 1.16 (d, J = 7.0 Hz; 3H, CH₃), 1.46–1.72 (m; 6H, Norbornyl-CH₂, 3-H), 1.87, 1.93 (verbr. s; 2H, 1'-H, 4'-H), 2.43 (sext, J = 7.0 Hz; 1H, 2-H), 3.67 (s; 3H, CO₂CH₃). – MS (70 eV): m/z = 196 (4%, M⁺), 181 (2%, M - CH₃), 165 (3%, M - OCH₃), 164 (8%, M - CH₃OH), 137 (3%, M - OCH₃ - CO), 136 (5%, M - CH₃OH - CO).

C₁₂H₂₀O₂ (196.3) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.10 H 10.17

2-Methoxy-3-(7-norbornyl)propansäure-methylester (10f): Sdp. 115°C (Badtemp.)/0.1 Torr. – IR (Film): 2970, 2880 (C–H), 1750 (C=O), 1735 (C=O), 1475, 1460, 1430 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.13\text{--}1.45$ (m; 6H, Norbornyl- CH_2 , 3-H), 1.52–1.76 (m; 5H, Norbornyl- CH_2 , 7'-H), 1.90 (mc; 2H, 1'-H, 4'-H), 3.39 (s; 3H, OCH_3), 3.76 (s; 3H, CO_2CH_3), 3.70–3.80 (m; 1H, 2-H). – MS (70 eV): $m/z = 212$ (1%, M^+), 197 (1%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 181 (3%, $\text{M} - \text{OCH}_3$), 180 (5%, $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$), 153 (12%, $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (212.3) Ber. C 67.89 H 9.50 Gef. C 67.95 H 9.43

3-(7-Norbornyl)-2-phenylpropansäure-methylester (10g): Sdp. 80°C (Badtemp.)/0.1 Torr. – IR (Film): 3100, 3070, 3040 (aromat. C–H), 2960, 2880 (aliph. C–H), 1740 (C–O), 1495, 1480, 1455, 1435 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.10\text{--}1.80$ (m; 8H, Norbornyl- CH_2), 1.68; 1.74 (tt, $J = 7.5$ Hz; $J = 7.0$ Hz; 2H, 3-H), 1.84; 1.95 (verbr. s; 2H, 1'-H, 4'-H), 2.00–2.13 (m; 1H, 7'-H), 3.54; 3.57 (dd, $J = 7.5$ Hz; 1H, 2-H), 3.66 (s; 3H, CO_2CH_3), 7.20–7.34 (m; 5H, C_6H_5). – MS (70 eV): $m/z = 258$ (19%, M^+), 227 (2%, $\text{M} - \text{OCH}_3$), 226 (11%, $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$), 199 (12%, $\text{M} - \text{OCH}_3 - \text{CO}$), 198 (7%, $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{CO}$), 150 (100%, $\text{M} - \text{OCH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (258.4) Ber. C 79.03 H 8.58 Gef. C 79.18 H 8.53

2-(7-Norbornyl)butandisäure-diethylester (10i): Sdp. 150°C (Badtemp.)/0.05 Torr. – IR (Film): 2960, 2890 (C–H), 1735 (C=O), 1490, 1460, 1410 cm^{-1} (C–H). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.05\text{--}2.12$ (m; 11H, Norbornyl- CH_2 , Norbornyl- CH), 1.22; 1.24 (tt, $J = 8.0$ Hz; 6H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.35–2.90 (m; 3H, 2-H, 3-H), 4.08; 4.10 (qq, $J = 8.0$ Hz; 4H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.18$ (q; $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ an C-1 oder C-4), 14.30 (q; $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ an C-4 oder C-1), 27.14 (t; C-5' und C-6'), 29.96 (t; C-2' oder C-3'), 30.00 (t; C-3' oder C-2'), 36.44 (t; C-3), 38.03 (d; C-1' oder C-4'), 38.71 (d; C-4' oder C-1'), 40.18 (d; C-7'), 52.59 (d; C-2), 60.37 (t; $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ an C-1 oder C-4), 60.55 (t; $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ an C-4 oder C-1), 172.12 (s; C-1 oder C-4), 175.33 (s; C-1 oder C-4). – MS (70 eV): $m/z = 268$ (8%, M^+), 224 (12%, $\text{M} - \text{CO}_2$), 223 (81%, $\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_5$), 222 (100%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 195 (31%, $\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{CO}$), 194 (35%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CO}$), 180 (4%, $\text{M} - \text{CH}_2 = \text{C}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$), 149 (31%, 195 – OC_2H_5), 148 (30%, 195 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 121 (45%, 195 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CO}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (268.4) Ber. C 67.14 H 9.01 Gef. C 67.07 H 9.03

3) Synthesen mit dem Camphensystem

1-Camphenylquecksilberchlorid (7): 20 g (120 mmol) Campherhydrazon, gelöst in 400 ml Ether, wurden in 1 h zu einer siedenden Lösung von 32.6 g (120 mmol) HgCl_2 in 600 ml Ether getropft. Nach dem Abkühlen wurden 45 g (86%) des Campherhydrazon/ HgCl_2 -Additionsproduktes abfiltriert. 21.9 g (50 mmol) dieses Komplexes suspendierte man in 200 ml Methanol und setzte 12.9 g (100 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin sowie 23.7 g (118 mmol) HgO unter starkem Rühren in kleinen Portionen zu. Nach 1/2 h bei Raumtemp. wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt und heiß abfiltriert. Den Niederschlag extrahierte man mit Methanol am Soxhlet, destillierte dann das Methanol ab und behandelte mit 500 ml heißem Ether. Die Etherlösung wurde auf -70°C abgekühlt, wobei 3.62 g (20%) des 1-Camphenylquecksilberchlorids (7) ausfielen. – Schmp. 141°C . – IR (KBr): 3050 (olefin. C–H), 2980–2800 (aliph. C–H), 1640 (C=C), 870 cm^{-1} (Hg–Cl). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.07$ (s; 3H, 9-H), 1.08 (s; 3H, 10-H), 1.35–2.20 (m; 6H, 5-H, 6-H, 7-H), 2.06 (mc; 1H, 4-H), 4.43 (s; 1H, 8-H), 4.89 (s; 1H, 8-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.16$ (t; C-5), 26.00 (q; C-9), 29.71 (q; C-10), 35.21 (t; C-7), 42.62 (s; C-1), 42.80 (t; C-6), 43.24 (s; C-3), 46.86 (d; C-4), 102.88 (t; C-8), 167.75 (s; C-2).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClHg}$ (371.3) Ber. C 32.35 H 4.07 Gef. C 32.65 H 4.07

CC-Verknüpfungsprodukte (11) des Camphens: Eine Lösung von 1.20 g (3.2 mmol) 1-Camphenylquecksilberchlorid (7) und 10–30 mmol des Alkens 8 in 50 ml CH_2Cl_2 wurde mit 340 mg (9.0 mmol) NaBH_4 , suspendiert in 1.5 ml Wasser, bei 0–5°C versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wurde mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und destilliert. Analysenreine Produkte wurden durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Ether (9:1) in Ausbeuten erhalten, die in Tab. 1 zusammengestellt sind.

3-(1-Camphenyl)propansäure-methylester (11b): Sdp. 150°C (Badtemp.)/12 Torr. – IR (Film): 3080 (vinyl. C–H), 1745 (C=O), 1650 (C=C), 1435 cm^{-1} (C–O). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.98 (s; 3H, 9'-H), 1.07 (s; 3H, 10'-H), 1.05–1.80 (m; 6H, 5'-H, 6'-H, 7'-H), 1.84 (verbr. s; 1H, 4'-H), 1.80–2.08 (symm. m; 2H, 3-H), 2.25–2.48 (symm. m; 2H, 2-H), 3.67 (s; 3H, CO_2CH_3), 4.59 (s; 1H, 8'-H), 4.61 (s; 1H, 8'-H). – MS (70 eV): m/z = 222 (72%, M^+), 207 (12%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 191 (16%, $\text{M} - \text{OCH}_3$), 190 (3%, $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222.3) Ber. C 75.63 H 9.97 Gef. C 75.43 H 10.15

3-(1-Camphenyl)-2-chlorpropannitril (11c): Sdp. 120°C (Badtemp.)/0.2 Torr. – IR (Film): 3050 (vinyl. C–H), 2240 (C≡N), 1650 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (mit Hilfe des Programms PANIC Version 820601.1 wurde eine vollständige Analyse des ABX-Systems durchgeführt): Diastereomerenverhältnis = 56:44. Überschußdiastereomeres 11c: δ = 1.03 (s; 3H, 9'-H), 1.09 (s; 3H, 10'-H), 1.20–1.90 (m; 6H, 5'-H, 6'-H, 7'-H), 1.95 (verbr. s; 1H, 4'-H), 2.42–2.52 (m, $J_{\text{AX}} = 4.0$ Hz, $J_{\text{BX}} = 10.3$ Hz, $J_{\text{AB}} = -14.6$ Hz; 2H, 3- H_A , 3- H_B), 4.50 (dd, $J_{\text{AX}} = 4.0$ Hz, $J_{\text{BX}} = 10.3$ Hz; 1H, 2- H_X), 4.57 (s; 1H, 8'-H), 4.71 (s; 1H, 8'-H). Unterschußdiastereomeres 11c: δ = 1.03 (s; 3H, 9'-H), 1.09 (s; 3H, 10'-H), 1.20–1.90 (m; 6H, 5'-H, 6'-H, 7'-H), 1.95 (verbr. s; 1H, 4'-H), 2.32 (dd, $J_{\text{AX}} = 7.3$ Hz, $J_{\text{AB}} = -15.2$ Hz; 1H, 3- H_A), 2.61 (dd, $J_{\text{BX}} = 5.9$ Hz, $J_{\text{AB}} = -15.2$ Hz; 1H, 3- H_B), 4.52 (dd, $J_{\text{AX}} = 7.3$ Hz, $J_{\text{BX}} = 5.9$ Hz; 1H, 2- H_X), 4.57 (s; 1H, 8'-H), 4.70 (s; 1H, 8'-H). – MS (70 eV): m/z = 225/223 (7/20%, M^+), 210/208 (5/18%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 188 (18%, $\text{M} - \text{Cl}$), 149 (29%, $\text{M} - \text{Cl} - \text{HCN}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ClN}$ (223.7) Ber. C 69.79 H 8.11 N 6.26 Gef. C 69.68 H 8.16 N 6.02

3-(1-Camphenyl)-2-chlorpropansäure-methylester (11d): Sdp. 120°C (Badtemp.)/0.2 Torr. – IR (Film): 3050 (vinyl. C–H), 1740 (C=O), 1650 (C=C), 1440 (C–O), 700 cm^{-1} (C–Cl). – $^1\text{H-NMR}$: Diastereomerenverhältnis = 58:42. Überschußdiastereomeres 11d: δ = 0.98 (s; 3H, 9'-H), 1.06 (s; 3H, 10'-H), 1.14–1.84 (m; 6H, 5'-H, 6'-H, 7'-H), 1.86–1.90 (m; 1H, 4'-H), 2.14 (dd, $J_{\text{AX}} = 7.0$ Hz, $J_{\text{AM}} = -15.0$ Hz; 1H, 3- H_A), 2.58 (dd, $J_{\text{MX}} = 5.5$ Hz, $J_{\text{AM}} = -15.0$ Hz; 1H, 3- H_M), 3.76 (s; 3H, CO_2CH_3), 4.38 (dd, $J_{\text{AX}} = 7.0$ Hz, $J_{\text{MX}} = 5.5$ Hz; 1H, 2- H_X), 4.56 (s; 1H, 8'-H), 4.63 (s; 1H, 8'-H). Unterschußdiastereomeres 11d: δ = 1.00 (s; 3H, 9'-H), 1.07 (s; 3H, 10'-H), 1.14–1.84 (m; 6H, 5'-H, 6'-H, 7'-H), 1.86–1.90 (m; 1H, 4'-H), 2.28 (dd, $J_{\text{AX}} = 4.5$ Hz, $J_{\text{AM}} = -14.5$ Hz; 1H, 3- H_A), 2.50 (dd, $J_{\text{MX}} = 9.5$ Hz, $J_{\text{AM}} = -14.5$ Hz; 1H, 3- H_M), 3.77 (s; 3H, CO_2CH_3), 4.32 (dd, $J_{\text{AX}} = 4.5$ Hz, $J_{\text{MX}} = 9.5$ Hz; 1H, 2- H_X), 4.64 (s; 1H, 8'-H), 4.66 (s; 1H, 8'-H). – MS (70 eV): m/z = 258/256 (20/63%, M^+), 243/241 (4/12%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 227/225 (3/9%, $\text{M} - \text{OCH}_3$), 220 (49%, $\text{M} - \text{HCl}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ClO}_2$ (256.8) Ber. C 65.49 H 8.24 Gef. C 65.37 H 8.07

3-(1-Camphenyl)-2-methylpropansäure-methylester (11e): Sdp. 90°C (Badtemp.)/0.2 Torr. – IR (Film): 3080 (vinyl. C–H), 1740 (C=O), 1650 (C=C), 1430 cm^{-1} (C–O). – $^1\text{H-NMR}$: Diastereomerenverhältnis = 68:32. Überschußdiastereomeres 11e: δ = 0.99 (s; 3H, 9'-H), 1.06 (s; 3H, 10'-H), 1.08–1.76 (m; 6H, 5'-H, 6'-H, 7'-H), 1.20 (d, $J = 7.0$ Hz; 3H, 2- CH_3), 1.55 (dd, teilweise verdeckt, $J_{\text{AX}} = 4.0$ Hz, $J_{\text{AM}} = -14.5$ Hz; 1H, 3- H_A), 1.82 (verbr. s; 1H, 4'-H), 2.20 (dd, $J_{\text{MX}} = 8.0$ Hz, $J_{\text{AM}} = -14.5$ Hz; 1H, 3- H_M), 2.52–2.64 (m; 1H, 2- H_X), 3.63 (s; 3H, CO_2CH_3), 4.57 (s; 1H, 8'-H), 4.59 (s; 1H, 8'-H). Unterschußdiastereomeres 11e: δ = 0.99 (s; 3H, 9'-H), 1.06 (s; 3H, 10'-H), 1.08–1.76 (m; 6H, 5'-H, 6'-H, 7'-H), 1.19

(d, $J = 7.1$ Hz; 3H, 2- CH_3), 1.68 (dd, $J_{\text{AX}} = 3.5$ Hz, $J_{\text{AM}} = -14.5$ Hz; 1H, 3- H_A), 1.82 (verbr. s; 1H, 4'-H), 2.09 (dd, $J_{\text{MX}} = 9.5$ Hz, $J_{\text{MA}} = -14.5$ Hz; 1H, 3- H_M), 2.52–2.64 (m; 1H, 2- H_X), 3.66 (s; 3H, CO_2CH_3), 4.60 (s; 1H, 8'-H), 4.61 (s; 1H, 8'-H). — MS (70 eV): $m/z = 236$ (40%, M^+), 221 (5%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 205 (8%, $\text{M} - \text{OCH}_3$), 204 (3%, $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$), 176 (7%, $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{CO}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (236.4) Ber. C 76.23 H 10.23 Gef. C 75.98 H 10.18

2-(1-Camphenyl)butandisäure-diethylester (11i): Sdp. 170°C (Badtemp.)/0.1 Torr. — IR (Film): 3050 (vinyl. C—H), 1730 (C=O), 1650 (C=C), 1450 cm^{-1} (C—O). — $^1\text{H-NMR}$: Diastereomerenverhältnis = 61:39. Überschußdiastereomeres 11i: $\delta = 0.99$ (s; 3H, 9'-H), 1.05 (s; 3H, 10'-H), 1.12–1.89 (m; 7H, 4'-H, 5'-H, 6'-H, 7'-H), 1.20–1.30 (m; 6H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ an C-1 und C-4), 2.59 (dd, $J_{\text{AX}} = 3.0$ Hz, $J_{\text{AM}} = -16.9$ Hz; 1H, 3- H_A), 2.91 (dd, $J_{\text{MX}} = 11.3$ Hz, $J_{\text{AM}} = -16.9$ Hz; 1H, 3- H_M), 3.21 (dd, $J_{\text{AX}} = 3.0$ Hz, $J_{\text{MX}} = 11.3$ Hz; 1H, 2- H_X), 4.06–4.26 (m; 4H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ an C-1 und C-4), 4.64 (s; 1H, 8'-H), 4.79 (s; 1H, 8'-H). Unterschlußdiastereomeres 11i: $\delta = 1.00$ (s; 3H, 9'-H), 1.08 (s; 3H, 10'-H), 1.12–1.89 (m; 7H, 4'-H, 5'-H, 6'-H, 7'-H), 1.20–1.30 (m; 6H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ an C-1 und C-4), 2.60 (dd, $J_{\text{AX}} = 3.0$ Hz, $J_{\text{AM}} = -16.9$ Hz; 1H, 3- H_A), 2.80 (dd, $J_{\text{MX}} = 11.5$ Hz, $J_{\text{AM}} = -16.9$ Hz; 1H, 3- H_M), 3.19 (dd, $J_{\text{AX}} = 3.0$ Hz, $J_{\text{MX}} = 11.5$ Hz, 1H, 2- H_X), 4.06–4.26 (m; 4H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ an C-1 und C-4), 4.65 (s; 1H, 8'-H), 4.69 (s; 1H, 8'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.19$ (q; $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ an C-1 oder C-4), 14.30 (q; $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ an C-1 oder C-4), 24.52; 24.77 (t; C-6'), 25.93; 26.11 (q; C-9'), 29.16; 29.62 (q; C-10'), 31.11; 32.98 (t; C-5'), 33.91; 34.35 (t; C-3), 38.26; 41.44 (t; C-7'), 42.81; 43.80 (d; C-1'), 43.41; 43.48 (s; C-2'), 46.35; 46.44 (d; C-2), 54.29; 54.88 (s; C-4'), 60.37; 60.54 (t; $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ an C-1 oder C-4), 60.38; 60.56 (t; $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ an C-1 oder C-4), 99.71; 99.95 (t; C-8'), 164.98; 165.37 (s; C-3'), 172.45; 172.49 (s; C-1 oder C-4), 174.02; 174.32 (s; C-1 oder C-4). — MS (70 eV): $m/z = 308$ (5%, M^+), 293 (1%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 279 (1%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$), 263 (42%, $\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_5$), 262 (77%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 234 (44%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CO}$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (308.4) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 69.94 H 9.26

4) Konkurrenzkinetische Messungen

Jeweils 0.2–0.4 mmol der Alkylquecksilbersalze 5–7 wurden in 5–20 ml Dichlormethan gelöst und ein mindestens 10 molarer Überschuß aus Mischungen der Alkene 8 zugegeben. Bei $25 \pm 1^\circ\text{C}$ versetzte man rasch mit einem 3–5 molaren Überschuß an NaBH_4 , gelöst in 0.5–1.0 ml Wasser. Im Falle des Cyclopropylsystems und α -Methylstyrol verwendete man äquimolare Mengen an Bu_3SnH . Nach 15 min wurde über MgSO_4 abfiltriert und nach teilweisem Einengen der Lösung die Produktzusammensetzung gaschromatographisch bestimmt. Für jedes Konkurrenzsystem wurden vier Experimente mit unterschiedlichen Alkenkonzentrationsverhältnissen durchgeführt und die Konkurrenzkonstanten graphisch gemäß dem analytischen Ausdruck für Reaktionen pseudoerster Ordnung ermittelt (Tab. 2).

CAS-Registry-Nummern

1: 2417-82-5 / 2: 30734-19-1 / 3: 99966-97-9 / 4: 4333-56-6 / 5: 83020-41-1 / 6: 83020-42-2 / 7: 64120-46-3 / 8a: 107-13-1 / 8b: 96-33-3 / 8c: 920-37-6 / 8d: 80-63-7 / 8e: 80-62-6 / 8f: 7001-18-5 / 8g: 1865-29-8 / 8h: 98-83-9 / 8i: 623-91-6 / 9a: 5266-72-8 / 9b: 62021-34-5 / 9c: 83020-43-3 / 9d: 99966-98-0 / 9e: 62021-35-6 / 9h: 99966-99-1 / 9i: 83020-44-4 / 10a: 83020-46-6 / 10b: 83020-45-5 / 10c: 83020-47-7 / 10d: 99967-00-7 / 10e: 99967-01-8 / 10f: 99967-02-9 / 10g: 99967-03-0 / 10i: 83020-48-8 / 11b: 99967-04-1 / 11c (Isomeres 1): 99967-05-2 / 11c (Isomeres 2): 100100-63-8 / 11d (Isomeres 1): 99967-06-3 / 11d (Isomeres 2): 100100-64-9 / 11e (Isomeres 1): 99967-07-4 / 11e (Isomeres 2): 100100-65-0 / 11i (Isomeres 1): 99967-08-5 / 11i (Isomeres 2): 100100-66-1 / 7-Bromnorbornan: 13237-88-2 / Campherhydrazon: 770-53-6

- ¹⁾ L. J. Johnston, J. C. Scaiano und K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4877 (1984).
- ²⁾ B. Giese, *Angew. Chem.* **95**, 771 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 753 (1983); K. Münger und H. Fischer, *Int. J. Chem. Kin.*, im Druck.
- ³⁾ R. W. Fessenden und R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **43**, 2704 (1965).
- ⁴⁾ H. Fischer in *Free Radicals* (J. K. Kochi), Bd. II, S. 435, John Wiley, New York 1973.
- ⁵⁾ K. Herwig, P. Lorenz und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **108**, 1421 (1975); B. Giese und H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **90**, 635 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 594 (1978).
- ⁶⁾ F. Minisci, *Top. Curr. Chem.* **62**, 1 (1976).
- ⁷⁾ B. Giese, *Angew. Chem.* **95**, 771 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 753 (1983).
- ⁸⁾ B. Giese, G. Kretzschmar und J. Meixner, *Chem. Ber.* **113**, 2787 (1980).
- ⁹⁾ R. Engelbrecht, Dissertation, TH Darmstadt, 1984.
- ¹⁰⁾ B. Giese, R. Engelbrecht und C. Feix, *Isr. J. Chem.*, im Druck.

[224/85]