

## Aromatische Carbonylverbindungen aus 2-Aryloxycarbonsäureestern

Erich Wörgötter\* und Kraft Hohenlohe-Oehringen

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie, Universität Innsbruck,  
A-6020 Innsbruck, Österreich

(Eingegangen 5. Oktober 1984. Angenommen 7. November 1984)

### *Aromatic Carbonyl Compounds from 2-Aryloxycarboxylic Acid Esters*

Reactions of 2-(4-methoxyphenoxy)propanoic acid methyl ester, aryloxyacetic acids and their derivatives with di-*tert*-butylperoxide at 150 °C result in the formation of 4-methoxyacetophenone and benzaldehydes. This transformation is explained by a 1,2 O → C aryl-migration, induced by a *capto-dativ* substituted radical and followed by a β-fragmentation of an alkoxy radical. The success of this radical rearrangement depends heavily on the nature of the *capto*-substituent and on the reaction temperature. Both parameters are subjects of this investigation.

(Keywords: *Capto-dativ* substituted radical; 1,2 O → C Arylmigration; Neophyllike radical rearrangement; S<sub>H</sub>2-Reaction)

### Einleitung

Wird Methoxyessigsäuremethylester mit Di-*tert*-butylperoxid erhitzt, so erhält man durch Dimerisierung des intermediär auftretenden *capto-dativ* substituierten C-Radikals 2,3-Dimethoxybernsteinsäuredimethylester<sup>1</sup>.

Wir erwarteten deshalb, daß 1,2-Phenylendioxydiessigsäurediethylester (**1**) bei analoger Behandlung unter intramolekularer C—C-Verknüpfung den 1,4-Benzodioxin-2,3-dihydro-2,3-dicarbonsäurediethylester (**2**) liefern könnte. Zu unserer Überraschung war jedoch **2** unter den Reaktionsprodukten nicht zu finden. Statt dessen wurde in 32% Ausbeute (56% bezogen auf effektiv umgesetztes **1**) 2-Formylphenoxyessigsäureethylester (**3**) als Hauptprodukt isoliert. Analog dazu lieferte 2-(4-

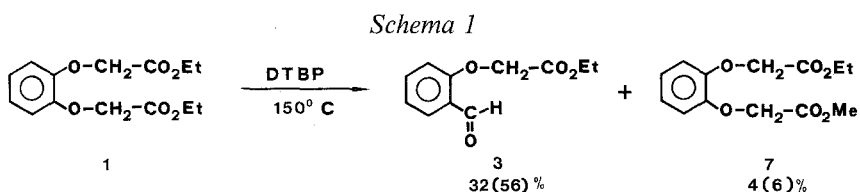
---

\* Herrn Prof. Dr. H. Bretschneider zum 80. Geburtstag gewidmet.

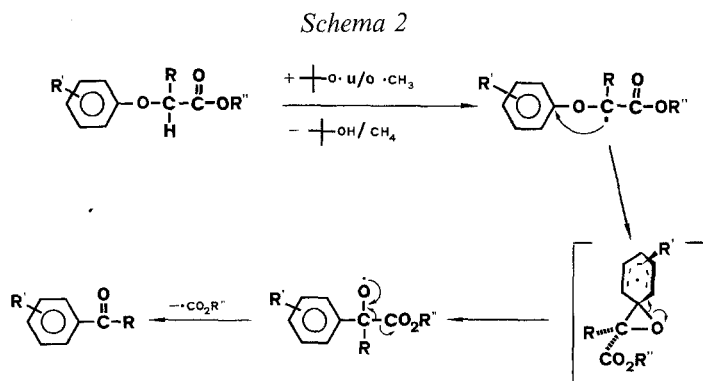
Methoxyphenoxy)propionsäuremethylester (**4**) 17% 4-Methoxy-acetophenon (**5**) und vergleichbare Mengen des Produkts einer intermolekularen oxidativen Dimerisierung (**6**).

### Ergebnisse

Erwärmt man 14 mmol des Diesters **1** mit einer äquimolaren Menge Di-*tert*-butylperoxid (DTBP) in 250 ml O<sub>2</sub>-freiem 1,2-Dichlorbenzol für 14 Stunden auf 150 °C, erhält man die in Schema 1 gezeigte Produktverteilung. Die Aufarbeitung ergibt neben **3** und **7** noch 42% nicht umgesetztes Edukt **1**, was bei den Ausbeuteangaben in Klammern ( ) berücksichtigt ist.



Die Bildung der Aldehydfunktion im Hauptprodukt (**3**) erklären wir mit einer Kaskade radikalischer Reaktionen (s. Schema 2): Als Ausgangsspezies wird ein *capto-dativ* substituiertes C-Radikal<sup>1</sup> angenommen, das durch eine homolytische H-Abstraktion aus dem Eduktmolekül entsteht. Dieses C-Radikal wandelt sich über ein Cyclohexadienylspiroradikal<sup>2</sup> mit anschließender Rearomatisierung unter Spaltung der C<sub>aryl</sub>-O-Bindung in ein Alkoxyradikal um. Eine nachfolgende  $\beta$ -Fragmentierung beendet schließlich mit der Ausbildung einer Carbonylfunktion diese mehrstufige Transformation.

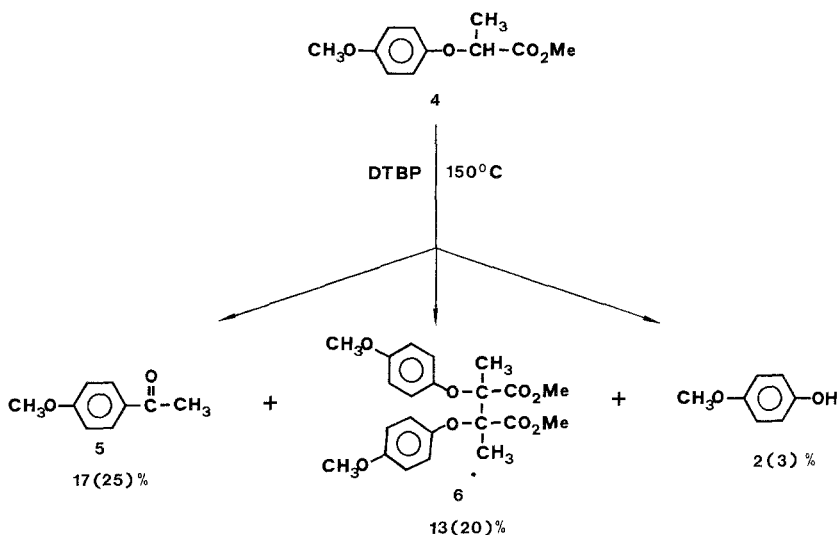


Sowohl H-Abstraktionen von *c,d*-substituierten Methylene- und Methingruppen<sup>1</sup> als auch  $\beta$ -Fragmentierungen von Alkoxyradikalen<sup>3a</sup> sind

ausführlich dokumentiert. Hingegen stellt das Kernstück der Kaskade einen bislang nur selten aufgefundenen Reaktionstyp dar<sup>4,8,9</sup> — eine radikalinduzierte 1,2 O → C Arylwanderung, die formal dem O-Analogen der gut untersuchten Neophylradikalumlagerung<sup>3b</sup> entspricht.

Der zu oben analoge Umsatz des Propionsäurederivats **4** bestätigt die Anwendbarkeit des vorgeschlagenen Mechanismus in doppelter Hinsicht (Schema 3). Zum einen wird eine strukturelle Änderung am proradikalischen Zentrum ( $R = \text{CH}_3$  in Schema 2) bis ins Umlagerungsprodukt, dem 4-Methoxyacetophenon (**5**), mitgeschleppt, und zum zweiten beweist die Bildung des Dimeren **6**, daß im Reaktionssystem vorübergehend ein *c,d*-substituiertes C-Radikal auftritt.

Schema 3



Das zweite Reaktionsprodukt in Schema 1, der gemischte Diester **7**, kann mit einer  $\text{S}_{\text{H}}2$ -Reaktion<sup>3c</sup> erklärt werden. Dabei erfährt die Ethylgruppe im Edukt **1** eine homolytische Substitution durch ein Methylradikal, welches wiederum aus einer  $\beta$ -Fragmentierung der primär erzeugten *tert*-Butoxyradikale resultiert.

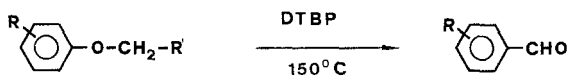
Die im folgenden angeführten Experimente zur Struktur- und Temperaturabhängigkeit dieser Radikalumlagerung sollen einen Einblick in die Breite des hier aufgedeckten Reaktionsfensters vermitteln.

*Untersuchung der Strukturabhängigkeit*

Besonderes Interesse wurde dabei dem Einfluß des *capto*-Substituenten auf eine erfolgreiche Aldehydbildung entgegengebracht: Denn dieser trägt nicht nur im Verein mit dem Donorsubstituenten zur Stabilisierung der ersten Zwischenstufe (Schema 2) bei, sondern ermöglicht erst durch seine Fähigkeit, als radikalische Fluchtgruppe abzugehen, den Abschluß der Reaktionsfolge.

Tab. 1 gibt Auskunft über die gewählten Substrate.

Tabelle 1. Einfluß von *capto*-Substituenten auf die Aldehydbildung



R	R' = <i>capto</i> -Substituent	Aldehydbildung
H	CO <sub>2</sub> Et (8), CO <sub>2</sub> H (9)	—
	CO <sub>2</sub> Et (10), COCl (11), CO <sub>2</sub> H (12)	+
4-CH <sub>3</sub> O	COCH <sub>3</sub> (13), C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (14), CN (15)	—
	4-Nitrophenyl (16)	—
4-Cl	CO <sub>2</sub> Et (17), COCl (18), CO <sub>2</sub> H (19)	+
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (20), CONH <sub>2</sub> (21), 4-Nitrophenyl (22)	—

Abgesehen von einer Reduktion der Ansatzgröße auf 0.4 mmol erfolgte der Umsatz oben angeführter Verbindungen analog zu **1**. Zeigte die DC-Analyse der Reaktionsgemische bzgl. der Aldehydbildung ein positives Ergebnis, wurde zur approximativen Ausbeuteermittlung gaschromatographisch aufgearbeitet. Die Ausbeuten an Aldehyd bewegten sich zwischen 9% (Verbindung **10**) und 0.1% (Verbindung **19**). Von den untersuchten *capto*-Substituenten lieferten nur bestimmte Carbonsäurederivate (CO<sub>2</sub>Et vor COCl vor CO<sub>2</sub>H) umgelagerte Produkte. Weiters zeigten Substrate mit einem 4-Methoxyrest im „Donorsubstituenten“ höhere Ausbeuten als die 4-Chloranaloga. Nicht umgesetztes Ausgangsmaterial stellte in allen Ansätzen die Hauptkomponente des Reaktionsgemisches dar.

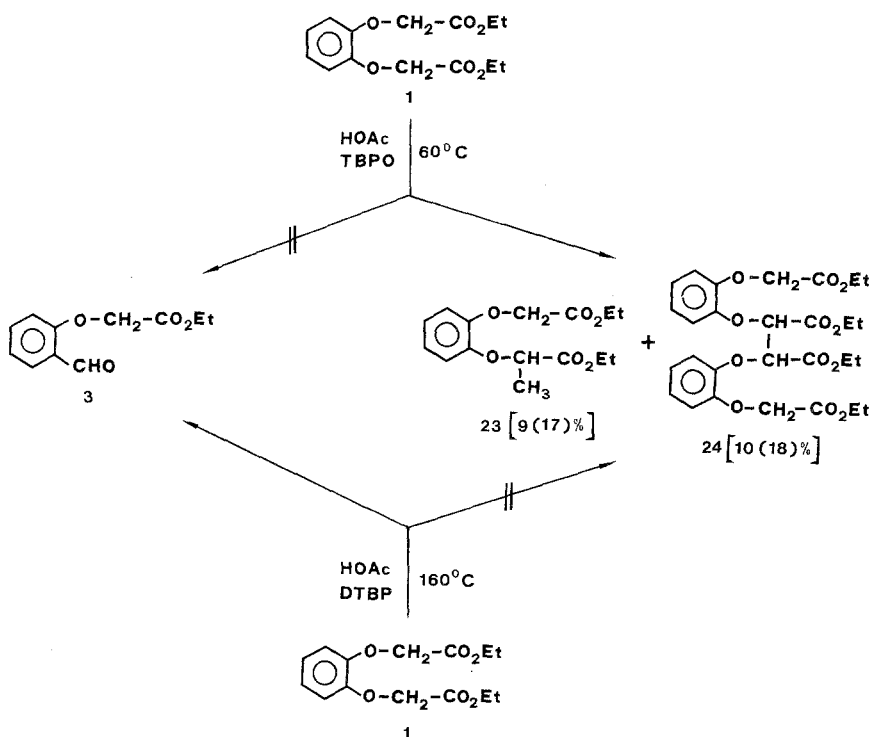
*Untersuchung der Temperaturabhängigkeit*

Zur Durchführung von Experimenten bei Reaktionstemperaturen < 150 °C wurde auf Verbindung **1**, welche mit 32% (56%) die weitaus

beste Ausbeute an Umlagerungsprodukt lieferte, zurückgegriffen. Eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur verlangte einen zu *DTBP* alternativen Radikalgenerator, wollte man die *tert*-Butoxyradikale durch Zuführung thermischer Energie erzeugen. Als geeignet erwies sich der Oxalsäure-di-*tert*-butyldiperester (*TBPO* = Tertiärbutylperoxyoxalat), der bereits bei 60 °C in die gewünschte Radikalspezies und CO<sub>2</sub> zerfällt<sup>5</sup>. Weiters wurde zur einfacheren Aufarbeitung das Lösungsmittel von 1,2-Dichlorbenzol auf Eisessig gewechselt.

Die veränderten Bedingungen — auf **1** angewendet — erbrachte das in Schema 4 gezeigte Ergebnis.

Schema 4



Mit einer Reaktionstemperatur von 60 °C trat keine Aldehydbildung (**3**) ein. Wohl aber konnten mit **23** und **24** zwei Produkte isoliert werden, die das intermediäre Auftreten eines *c,d*-substituierten C-Radikals, welches als Ausgangsspezies der O-analogen Neophylradikalumlagerung angesehen wird, zweifelsfrei belegen. Besonders das Dimere **24** stellt ein typisches Reaktionsprodukt eines *c,d*-Radikals dar<sup>6,7</sup>.

Als potentielle Methylgruppendonoren für die Bildung von **23** sind sowohl *TBPO* als auch das Lösungsmittel in Betracht zu ziehen.

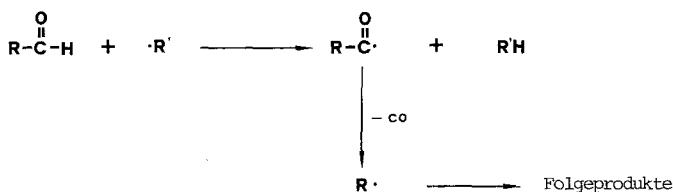
### Diskussion

Die aufgefundene Reaktionsweise ist nicht ohne Parallelen:

Bereits 1965 wurde beobachtet<sup>8</sup>, daß ein gasförmiges Gemisch aus Anisol und *DTBP* unter vermindertem Druck bei 487 K Benzaldehyd liefert. In ähnlicher Weise erhielt *De Mayo* durch Flash-Thermolyse aus Anisolderivaten Benzaldehyde<sup>4</sup>. *Rivalle* und *Bisagni* stellten fest, daß bei einer Zersetzungsdestillation (280—320 °C) von  $\alpha$ -Aryloxyketonen aromatische Carbonylverbindungen zu erhalten sind<sup>9</sup>. Ebenfalls untersuchte Aryloxyessigestertypen gaben unter den dort beschriebenen Reaktionsbedingungen nur Spuren bis max. 5% an aromatischen Aldehyden.

Die oben untersuchten Substrate (s. Tab. 1) können die beim Umsatz von **1** und **4** erzielten Ausbeuten an Umlagerungsprodukten nicht erreichen. Vergleicht man die strukturell ähnlichen Verbindungen **4** und **10**, so ist die um den Faktor 2 unterschiedliche Ausbeute zugunsten von **4** darauf zurückzuführen, daß der 4-Methoxybenzaldehyd, das eigentliche Umlagerungsprodukt von **10**, selbst wieder Reaktionspartner der *tert*-Butoxy- und Methylradikale ist, während das Acetophenon aus **4** keine solche Möglichkeit einer unerwünschten Folgereaktion bietet (s. Schema 5). Dies gilt generell für alle Edukte der Tab. 1.

Schema 5



Unter diesem Gesichtspunkt stellt die hohe Ausbeute an Aldehyd **3** mit 32% (56%) zweifellos ein bemerkenswertes Ergebnis dar.

Nur 3 der insgesamt 8 verschiedenen *capto*-Substituenten ( $\text{CO}_2\text{Et} \cong \text{CO}_2\text{Me}$ ) führten zu umgelagerten Produkten (s. Tab. 1). In welchem Stadium der Reaktionsfolge diese ihren Einfluß geltend machen — als am besten geeignet in Verbindung mit Aryloxy als Donor erwiesen sich Carbonsäureethyl- oder -methylester —, kann nicht sicher angegeben werden.

Wie der Umsatz von **8** zeigt, gehen unsubstituierte Aromaten trotz „idealem“ *capto*-Rest keine Transformation ein.

Neben obigen strukturellen Voraussetzungen benötigt diese O-analoge Neophylradikalumlagerung noch eine erhöhte Reaktionstemperatur. Das abweichende Verhalten von **1** bei 60 °C ist auf die tiefere Reaktionstemperatur und nicht auf das unterschiedliche Lösungsmittel zurückzuführen. Dies beweist das Versuchsergebnis in einer Glasampulle, ebenfalls mit Eisessig als Lösungsmittel, aber mit *DTBP* als Radikalgenerator und bei 160 °C (s. Schema 4).

An dieser Stelle muß noch auf das temperaturabhängige Verhalten der *tert*-Butoxyradikale hingewiesen werden. Da das Ausmaß der  $\beta$ -Fragmentierung zu Aceton und Methylradikalen mit steigender Temperatur zunimmt<sup>10</sup> und die Methylradikale bei höheren Temperaturen somit vermehrt auftreten, agieren in den Lösungen bei 60 °C und 160 °C Spezies mit unterschiedlichem H-Abstraktionspotential.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (Schmp.): Thermovar-Kofler-Schmelzpunktmikroskop (Reichert), nicht korrigiert. Siedepunkte (Sdp.): Ofentemperatur der Büchi-Kugelrohrdestillationsanlage. Kapillar-GC: Varian Model 3700 Gas Chromatograph, FID, Kapillarsäule: SE-52, 30 m lang. MS: Varian MAT 44 S. IR: Beckmann Acculab<sup>TM</sup> Infrared Spectrophotometer. <sup>1</sup>H-NMR: Jeol JNM-PMX 60 (60 MHz).

Die literaturbekannten Verbindungen (**1**, **3**, **4**, **5**) und **8** bis **22** wurden nach bereits beschriebenen Methoden synthetisiert und durch mehrfache Destillation bzw. Umkristallisation gereinigt. Die physikalischen Daten stimmten mit den Literaturwerten überein, und die spektroskopische Analyse (IR, <sup>1</sup>H-NMR, MS) bestätigte die Strukturen.

#### Umsatz von **1** mit Di-*tert*-butylperoxid (*DTBP*)

Eine Lösung von 4.00 g (14.2 mmol) (**1**) und 2.07 g (14.2 mmol) *DTBP* in 250 ml frisch destilliertem, N<sub>2</sub>-gespültem 1,2-Dichlorbenzol wurde 14 h unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre auf 150 ± 2 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen (*p* = 16 Torr, Badtemperatur: 70 °C) und der braune Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet [500 g Kieselgel 60, Fa. Merck, *p* = 760 Torr, Laufmittel: PE (40–60)/Ether = 6/4]. Eine anschließende Vakuumdestillation der Rohfraktionen ergab folgende Produktverteilung:

**1**: 1.68 g (42%); **3**: 0.95 g (32%); **7**: 0.14 g (4%).

Die physikalischen und spektroskopischen Daten (IR, <sup>1</sup>H-NMR, MS) von **1** und **3** stimmten mit denen literaturbekannter Referenzsubstanzen überein.

#### 1,2-Phenylendioxy-diessigsäureethyl, methylester (**7**)

Sdp.: 120 °C/0.04 Torr.

IR (CHCl<sub>3</sub>): 1 755 s, 1 735 s (Schulter), 1 500 s, 1 185 s, 1 070 m (breit).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): 6.90 (m, *w*<sub>1/2</sub> = 2 Hz, 4H<sub>arom.</sub>); 4.70, 4.67 (2 s, 4 H, 2 × O—CH<sub>2</sub>—CO); 4.27 (qa, *J* = 7 Hz, 2 H, O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>); 3.77 (s, 3 H, —OCH<sub>3</sub>); 1.25 (tr, *J* = 7 Hz, 3 H, O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>).

MS (CI, Isobutan): 269 (100, *M*<sup>+</sup> + 1), 209 (7), 195 (8).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (268.27). Ber. C 58.21 H 6.01%.

Gef. C 58.11 H 5.97%.

*Umsatz von 4 mit Di-tert-butylperoxid (DTBP)*

4.00 g (19.0 mmol) **4** und 1.65 (11.3 mmol) *DTBP* wurden analog zu oben umgesetzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum ( $p = 0.04$  Torr, Badtemperatur:  $0^\circ\text{C}$ ) wurde der rotbraune Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (500 g Kieselgel 60, Fa. Merck,  $p = 760$  Torr, Laufmittel: PE (40—60)/Ether = 6/4). Eine anschließende Vakuumdestillation bzw. Umkristallisation von **6** aus Methanol/Wasser ergab folgende Produktverteilung:

**4**: 1.52 g (38%); **6**: 0.53 g (13%); Gemisch aus **5** und 4-Methoxyphenol: 0.52 g (Das relative Verhältnis der beiden Komponenten wurde auf Grund der chemischen Verschiebungen der Methoxygruppen NMR-spektroskopisch ermittelt):

**5**: 0.48 g (17%); 4-Methoxyphenol: 0.04 g (2%).

Die physikalischen und spektroskopischen Daten (IR,  $^1\text{H-NMR}$ , MS) von **4**, **5** und 4-Methoxyphenol stimmten mit denen von Referenzsubstanzen überein.

*2,3-Bis(4-methoxyphenoxy)-2,3-dimethylbernsteinsäure dimethylester (6)*

Schmp.:  $106\text{--}114^\circ\text{C}$  (Methanol/Wasser; Stereoisomerengemisch).

IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 2990 w, 2840 m, 2830 w, 1730 s (breit), 1495 s, 1455 m, 1435 m, 1105 s, 1095 m (Schulter), 835 m.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS): 7.05—6.64 (m, 8 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 3.83 (s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{O}$ —); 3.73 (s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{O}$ —); 1.60 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ — $\text{C}_{\text{gem}}$ ).

MS (CI, Isobutan): 419 (55,  $M^+ + 1$ ), 387 (2), 295 (5), 263 (20), 235 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$  (418.45). Ber. C 63.14 H 6.26%.

Gef. C 63.16 H 6.20%.

*Untersuchung der Strukturabhängigkeit**Umsatz von 10 mit Di-tert-butylperoxid (DTBP)*

Eine Lösung von 80 mg (0.41 mmol) **10** und 60 mg (0.41 mmol) *DTBP* in 4 ml 1,2-Dichlorbenzol wurde 2.5 h unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre auf  $155 \pm 2^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit 4 ml PE(50—70) verdünnt und über 5 g Kieselgel (Fa. Macherey-Nagel, 0.05—0.20 mm, mit 10% Wasser desaktiviert) mit PE(50—70) als Laufmittel filtriert. Nach vollständiger Eluierung des 1,2-Dichlorbenzols erfolgte ein Wechsel des Laufmittels auf  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die den 4-Methoxybenzaldehyd enthaltenden Fraktionen wurden im Vakuum eingengt und der Rückstand gaschromatographisch untersucht.

Mit dem Temperaturprogramm:  $80^\circ\text{C}/4$  min,  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $150^\circ\text{C}/10$  min erschien 4-Methoxybenzaldehyd mit einer Retentionszeit von 19 min.

*Umsatz von 8, 9 und 11—22 mit Di-tert-butylperoxid (DTBP)*

Obige Verbindungen wurden analog zu **10** umgesetzt. Die Reaktionsgemische der Verbindungen **8**, **9**, **13—16** und **20—22** zeigten bzgl. der Aldehydbildung negative DC-Ergebnisse und wurden nicht gaschromatographisch untersucht.

Die Aryloxyessigsäuren **9**, **12** und **19** gingen erst während des Erwärms in Lösung. Die nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur auskristallisierte Säure wurde nach der Zugabe des PE(50—70) vor der Säulenfiltration abfiltriert.

Die Retentionszeit von 4-Chlorbenzaldehyd mit obigem Temperaturprogramm betrug 14 min.

Zur gaschromatographischen Abschätzung der Reaktionsausbeuten an 4-Methoxybenzaldehyd wurde 4-Chlorbenzaldehyd als interner Standard verwendet und vice versa.



*Untersuchung der Temperaturabhängigkeit*

Eine Lösung von 2.00 g (7.1 mmol) **1** und 1.65 g (7.0 mmol) *TBPO* (Tertiärbu-tylperoxyoxalat) in 5 ml Eisessig (Sdp.: 114—117°C, mit N<sub>2</sub> geflutet) wurde 4 h unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre auf 60°C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand chromatographiert (500 g Kieselgel 60, Fa. Merck, *P* = 760 Torr, Laufmittel: PE (40—60)/Ether = 1/1). Eine anschließende Vaku-umdestillation bzw. Umkristallisation von (24) aus Ethanol ergab folgende Produktverteilung:

**1**: 0.92 g (46%); **23**: 0.19 g (9%); **24**: 0.19 g (10%).

*1,2-Phenylendioxy-essigsäure-2-propionsäure diethylester (23)*

Sdp.: 160°C/0.4 Torr.

IR (CCl<sub>4</sub>): 1785 s, 1730 s, 1590 m, 1490 s, 1455 m, 1445 m, 1190 s.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS): 6.75 (m, *w*<sub>1/2</sub> = 2 Hz, 4 H<sub>arom</sub>); 4.68 (qa, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>—CH—); 4.53 (s, 2 H, —CH<sub>2</sub>—CO); 4.13, 4.08 (2 qa, *J* = 7 Hz, 4 H, —CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>); 1.56 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>—CH—); 1.26, 1.20 (2 t, *J* = 7 Hz, 6 H, —CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>).

MS (EI): 296 (8, *M*<sup>+</sup>), 122 (33), 121 (37), 109 (25), 73 (100), 59 (62), 45 (37), 43 (29).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (296.31). Ber. C 60.79 H 6.80%.  
Gef. C 60.51 H 6.79%.

*2,3-Bis[ (2-ethoxycarbonylmethoxy)-phenoxy]bernsteinsäurediethylester (24)*

Schmp.: 42—64°C (Ethanol, Stereoisomerenengemisch).

IR (CCl<sub>4</sub>): 1760 s, 1730 s, 1590 m, 1495 s, 1455 m, 1265 s, 1185 s.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS): 6.83 (m, *w*<sub>1/2</sub> = 2.5 Hz, 8 H<sub>arom</sub>); 5.27, 5.20 (2 s, 2 H, H—C<sub>qa</sub>); 4.57, 4.52 (2 s, 4 H, O—CH<sub>2</sub>—CO); 4.30—3.92 (m, 8 H, 4 × CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>); 1.53—1.09 (m, 12 H, 4 × CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>).

MS (EI): 562 (3, *M*<sup>+</sup>), 338 (6), 275 (4), 247 (5), 196 (21), 150 (31), 122 (30), 73 (35), 59 (100).

C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>12</sub> (562.55). Ber. C 59.78 H 6.09%.  
Gef. C 59.60 H 5.97%.

**Literatur**

- <sup>1</sup> Viehe H. G., Merenyi R., Stella L., Janousek Z., *Angew. Chem.* **91**, 982 (1979).
- <sup>2</sup> Sakurai H., Nozue I., Hosomi A., *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 8279 (1976).
- <sup>3</sup> Kochi J. K., *Free Radicals*. New York: Wiley. 1973. a) Vol. 2, 677 ff.; b) Vol. 1, 348 ff.; c) Vol. 1, 67 ff.
- <sup>4</sup> Marty R. A., De Mayo P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 127.
- <sup>5</sup> Bartlett P. D., Benzing E. P., Pincock R. E., *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 1762 (1960).
- <sup>6</sup> Korth H. G., Sustmann R., Merenyi R., Viehe H. G., *J. Chem. Soc. Perkin Transactions II* **1983**, 67.
- <sup>7</sup> Zamkanej M., Kaiser J. H., Birkhofer H., Beckhaus H. D., Rüchardt C., *Chem. Ber.* **116**, 3216 (1983).
- <sup>8</sup> Mulcahy M. F., Tucker B. G., Williams D. J., Wilmschurst J. R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 609.
- <sup>9</sup> Rivalle C., Bisagni E., *Bull. Soc. Chim. France* **1972**, 2749 und frühere Arbeiten.
- <sup>10</sup> Nokazi K., Bartlett P. D., *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 1686 (1946).