

- [7] Nach 50 s sind immer noch nicht umgesetzte Zn^{+} -Ionen vorhanden. Die relevanten Ionisierungsenergien betragen für Zn 9.4 eV und für S_8 9.04 eV. S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, Suppl. 1.
- [8] Programm DMol, V. 2.3, Biosym Technologies Inc., San Diego, USA. Die Berechnungen wurden mit Double-Zeta-Basisätzen mit Polarisationsfunktionen unter Annahme eines frozen core durchgeführt. Das Korrelationsfunktional nach Vosko-Wilk-Nusair [8a] und das Austauschfunktional nach Becke [8b] mit nicht-lokalen Korrekturen wurden hier angewendet. Es werden ausschließlich Spin-beschränkte Rechnungen an einfach positiv geladenen Ionen mit einer geraden Anzahl an Elektronen präsentiert. Details der elektronischen Strukturen werden später veröffentlicht. a) S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 2547.
- [9] D. Hohl, R. O. Jones, R. Car, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1989**, 89, 6823.
- [10] M. Roch, J. Weber, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4571–4580, zit. Lit.
- [11] H. W. Roesky, M. Thomas, J. Schimkowiak, P. G. Jones, W. Pinkert, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 895.
- [12] P. P. Paul, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3316–3317; S. Dev, E. Ramli, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2514–2519; E. Ramli, T. B. Rauchfuss, C. A. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4043–4044.
- [13] A. J. Blake, M. Schroeder, *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, 35, 1.
- [14] S. C. Rawle, S. R. Cooper, *Struct. Bonding (Berlin)* **1991**, 72, 1.
- [15] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 745–760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 742–757.
- [16] A. Müller, *Polyhedron* **1986**, 5, 323; A. Müller, E. Dieman, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 89.
- [17] M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 509–621.

Diastereoselektive Kupplung anodisch erzeugter Radikale mit chiralen Amidgruppen**

Bruno Klotz-Berendes, Hans J. Schäfer*, Matthias Grehl und Roland Fröhlich

Professor Wolfgang Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet

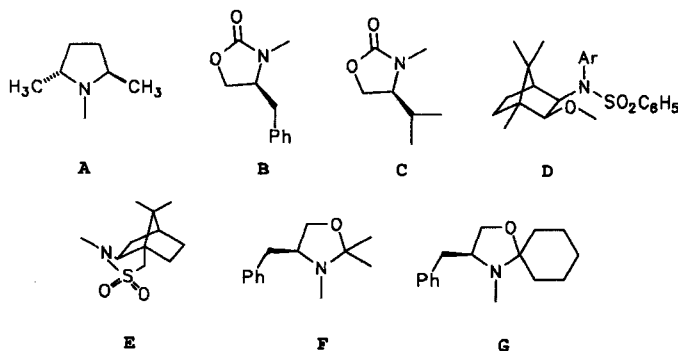
Durch anodische Decarboxylierung von Carbonsäuren werden Radikale (Kolbe-Elektrolyse) oder Carbokationen (Nicht-Kolbe-Elektrolyse) selektiv und einfach für die Synthese zugänglich^[1]. Die Radikale lassen sich für Homo- und Heterokupplungen oder für inter- und intramolekulare Additionen an Doppelbindungen nutzen. Die Konfiguration stereogener Zentren am C3-Atom oder entfernteren C-Atomen der Carbonsäure bleibt dabei erhalten, während sie am C2-Atom vollständig verloren geht^[2]. Mit chiralen Auxiliaren könnte es dagegen gelingen, an C2 ein stereogenes Zentrum zu bilden. Solche Induktionen sind für Kolbe-Elektrolysen noch nicht beschrieben, während einige Fälle für Nicht-Kolbe-Elektrolysen bekannt sind^[3]. Kürzlich wurden auch diastereoselektive Cyclisierungen durch Kupplung photochemisch erzeugter Radikale beschrieben^[4].

Wir berichten hier über diastereoselektive radikalische Kupplungen durch die Kolbe-Elektrolyse, in denen ein stereogenes Zentrum gebildet wird. Dabei werden 2-substituierte Malonsäureamide **1** mit einem als Amid gebundenen chiralen Auxiliär mit den Cosäuren **2** elektrolysiert. Es werden sieben Auxiliäre

A–G eingesetzt sowie Malonsäureamide **1** und Cosäuren **2** mit unterschiedlich großen Substituenten am C2-Atom genutzt, um deren Einfluß auf das Diastereomerenverhältnis der Kupplungsprodukte (**5:6**) zu prüfen.

Die Malonsäureamide **1a** und **1b** wurden aus den entsprechenden Diethylmalonaten durch partielle Hydrolyse (mit KOH in Ethanol), Umwandlung in das Säurechlorid (mit SOCl_2), dessen Reaktion mit dem Hydrochlorid von A–H (unter Triethylamin-Zusatz in absolutem Dichlormethan) und anschließende Hydrolyse der Estergruppe (mit 20% KOH in Ethanol) in 58–73% Gesamtausbeute gewonnen. Das Auxiliär A–H wurde nach einer Vorschrift von Masamune^[5] hergestellt. Zur Herstellung von **1c** und **1d** wurden zunächst die entsprechend substituierten Ethylmalonate aus Diethylmalonat durch Kon-

	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Aux}^* - \text{C} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{R}^1 \end{array} \quad \mathbf{1}$			$\text{R}^2 - \text{CO}_2\text{H} \quad \mathbf{2}$	
	R ¹	Auxiliar		R ²	
a	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	A	a	C_6H_{13}	
b	C_4H_9	A	b	C_4H_9	
c	$t\text{C}_4\text{H}_9$	A	c	$t\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$	
d	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$	<i>rac</i> - A	d	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CH}$	
e	$t\text{C}_4\text{H}_9$	B	e	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}$	
f	$t\text{C}_4\text{H}_9$	C			
g	$t\text{C}_4\text{H}_9$	D			
h	$t\text{C}_4\text{H}_9$	E			
i	$t\text{C}_4\text{H}_9$	F			
j	$t\text{C}_4\text{H}_9$	G			



densation mit Aceton (mit ZnCl_2 in Ac_2O)^[6a], nachfolgende Addition von Methyl- bzw. Ethylmagnesiumiodid in Gegenwart von CuCl ^[6a] und anschließende partielle Hydrolyse^[6b] in 26% bzw. 21% Ausbeute gewonnen. Diese Malonate wurden dann, wie bei **1a, b**, über das Säurechlorid in 75–84% Ausbeute in **1c, d** überführt. **1e** ließ sich nicht auf dem für **1a–d** beschriebenen Weg gewinnen. Im entsprechenden Ethyl-2-*tert*-butylmalonamid mit dem Auxiliär **B**^[7] ließ sich der Ethylester nicht selektiv hydrolysieren^[8]. Zur Herstellung von **1e** wurde deshalb das Dianion der 3,3-Dimethylbutansäure mit Benzylchlorformiat umgesetzt (87%). Nach Überführung der Säure in das Säurechlorid wird dieses mit dem Lithiumsalz von **B** in das Amid umgewandelt (93%) und die Benzylgruppe abschließend hydrogenolytisch abgespalten (56–58%). Zur Synthese von

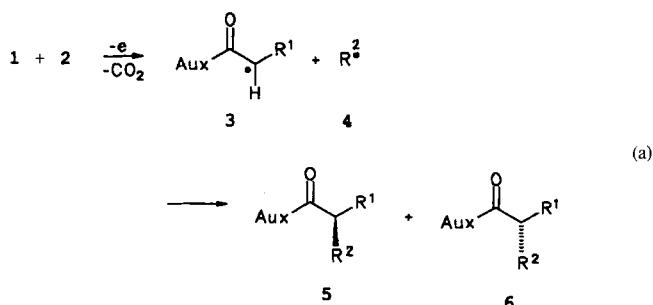
[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dipl.-Chem. B. Klotz-Berendes, Dr. M. Grehl^[+], Dr. R. Fröhlich^[+]
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/83-9772

[+] Röntgenstrukturanalysen

[**] Elektroorganische Synthese, 60. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom EC Human Capital and Mobility Programme (Nr. ERBCHRXCT 920073) gefördert. – 59. Mitteilung: C. Zielinski, H. J. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 5621–5624.

1f–i wird das vorgenannte Säurechlorid mit den Lithiumsalzen von **C**^[9] und **D**^[10] bzw. mit den nicht lithiierten Auxiliaren **E**^[11], **F**^[12] und **G**^[13] zu den entsprechenden Amiden umgesetzt und die Benzylgruppe wiederum hydrierend abgespalten.

Die Carbonsäuren **1** wurden mit einem fünf- bis zehnfachen Überschuß der Cosäure **2** in einer ungeteilten Zelle elektrolysiert. Die diastereomeren gemischten Kupplungsprodukte **5** und



6 [Gl. (a)] ließen sich in Ausbeuten zwischen 13–69 % (bezogen auf **1**) isolieren (Tabelle 1). Hauptsächliche Nebenprodukte sind die Disproportionierungsprodukte des aus **1** gebildeten Radikals **3**. Bei der Elektrolyse von **1g** mit **2** wurde keine Umsetzung beobachtet.

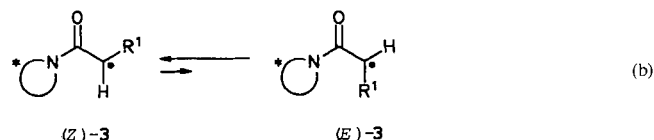
Tabelle 1. Diastereoselektive gemischte Kolbe-Elektrolysen von 2-substituierten Malonsäureamiden **1** und Cosäuren **2**.

Nr.	1	2	5, 6 (5:6)	Ausbeute 5 + 6 [%]	de von 5, 6 [%]
1	a	b	a (1.7:1) [a]	38	26
2	a	a	b (1.5:1) [b]	32	20
3	b	a	c (1.6:1) [c]	38	22
4	c	b	d (2.9:1) [d]	36	49
5	c	c	e (4.7:1) [d]	39	65
6	c	d	f (4.5:1) [d]	40	64
7	d	b	g (3.3:1) [d]	69	53
8	d	c	h (5.5:1) [d]	42	69
9	d	d	i (5.6:1) [d]	37	70
10	d	e	j (13.4:1) [d]	13	86
11	h	c	k (1:4.1) [e]	51	60
12	i	c	l (1:2.7) [e]	33	46
13	j	c	m (1:2.6) [f]	20	45

[a] Zuordnung der Stereochemie am C2-Zentrum gelang durch unabhängige asymmetrische Synthese [14]. [b] Die Konfiguration von **5b** wurde durch ein **5a** entsprechendes ¹H-NMR-Spektrum zugeordnet. [c] Die eindeutige Zuordnung der Konfiguration am neuen stereogenen Zentrum gelingt nicht, da weder eine unabhängige Synthese wie unter [a] möglich war, noch sich die Lage der Protonen im ¹H-NMR-Spektrum charakteristisch unterscheidet. [d] Die Zuordnung der Konfiguration am C2-Zentrum stützt sich auf drei charakteristische Signalverschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum von **5** gegenüber dem von **6**: a) die Hochfeld-Verschiebung der Methinprotonen im Auxiliar **A**, b) die Tieffeld-Verschiebung des Protons an C2 und c) die Hochfeld-Verschiebung des Protons in den Methylgruppen des *t*Bu- und des *iso*-Pentylrests. [e] Die Konfiguration an C2 ist durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert [15]. [f] Die Konfiguration von **6m** wurde durch ein **6l** entsprechendes ¹H-NMR-Spektrum zugeordnet.

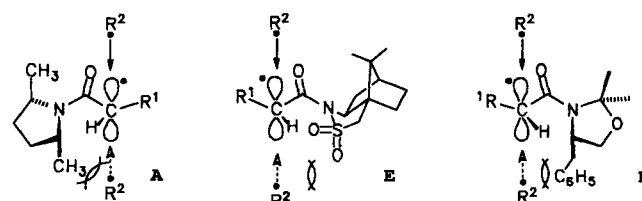
Die Kupplungen verlaufen mit hoher Wahrscheinlichkeit über freie Radikale. Da Carbonsäuren mit einem stereogenen Zentrum am C2-Atom bei der Kolbe-Elektrolyse völlig racemische Produkte liefern^[2a], ist eine Beteiligung der Elektrode durch Adsorption oder seitendifferenzierende Abschirmung des intermediären Radikals weitgehend ausgeschlossen. Die Diastereoselektivität wird somit durch die chirale Amidgruppe induziert. Das intermediäre Radikal **3** liegt bevorzugt in der (Z)-

Konfiguration vor [Gl. (b)]^[16], wobei das stereogene Zentrum im chiralen Auxiliar einen Halbraum stärker abschirmt als den anderen^[16b].



Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, sind die C₂-symmetrischen chiralen *trans*-2,5-Dimethylpyrrolidine^[17] **A** die wirksamsten Auxiliare (Nr. 1–10), ihnen folgen Oppolzers Campfersultam^[18] **E** (Nr. 11) und die Oxazolidine **F** und **G**^[19] (Nr. 12, 13). Mit den Oxaolidinonen **B** und **C** wird nahezu keine Seitendifferenzierung beobachtet. So wurden bei der Coelektrolyse von **1e** bzw. **1f** mit **2b–d** Diastereomerenüberschüsse von 0 bis 13 % erreicht.

Die Konfiguration am stereogenen Kohlenstoffatom des Überschußdiastereomers, die durch die radikalische Kombination entsteht, stimmt mit mechanistischen Vorstellungen überein, die für radikalische Additionen Auxiliar-substituierter Radikale entwickelt wurden^[20]. Danach liegen die Gruppen und Atome R¹, C^{*}, C(=O) und N in einer Ebene (Schema 1). Im



Schema 1. Bevorzugte Richtung der Annäherung des Coradikals an das Auxiliar-substituierte Radikal.

Auxiliar **A** wird die Kupplung von der *si*-Seite durch die axiale 2-Methylgruppe am Pyrrolidin^[17] behindert, so daß mehr oder minder bevorzugt das Coradikal an der *re*-Seite kuppelt. In **E** bewirkt das axiale Sauerstoffatom der Sulfonylgruppe^[18] und in **F** bzw. **G** die axiale Benzylgruppe das umgekehrte.

In der Struktur des Überschußdiastereomers **6k** (Abb. 1)^[15] ist die Vorzugskonformation des intermediären Radikals **3** und

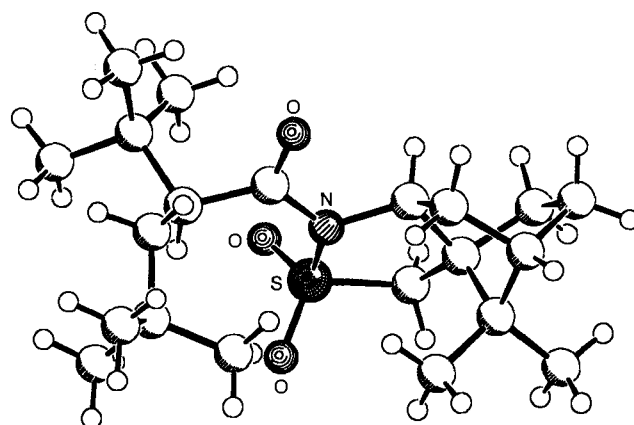


Abb. 1. Schakal-Darstellung der Struktur von **6k** im Kristall.

die begünstigte *si*-Kupplung mit **4** festgehalten. Die Diastereoselektivität mit dem Auxiliar **B** und **C** ist gering, offenbar ist hier die Carbonylgruppe und nicht der Benzylrest des Auxiliars *syn*-ständig zum radikalischen C-Atom orientiert, so daß sich hier die Seitendifferenzierung kaum ausbilden kann. Erwartungsgemäß steigt die Diastereoselektivität der Kupplung mit zunehmender Größe des Coradikals an (Nr. 7 < 8 < 9 < 10).

Da radikalische Kupplungen sehr schnell^[12], d. h. mit sehr kleiner Aktivierungsenergie, ablaufen, ist nach dem Hammond-Prinzip ein sehr früher Übergangszustand zu erwarten, in dem die sterische Wechselwirkung zwischen den Radikalen **3** und **4** noch wenig ausgeprägt ist. Trotzdem lassen sich mit den in radikalischen Additionen bewährten Auxiliaren und voluminösen Coradikalen auch in intermolekularen radikalischen Kupplungen bemerkenswerte Diastereoselektivitäten erreichen.

Experimentelles

5k, **6k**: 203 mg (0.568 mmol) **1h** und 660 mg (5.68 mmol) **2c** wurden in 10–13 mL wasserfreiem Methanol gelöst, mit 0.31 mL 1 M KOH-Lösung in wasserfreiem Methanol zu 5% neutralisiert und in einer Umlaufzelle mit einer Stahlkathode, einer Platinanode (4 cm²) (Elektrodenabstand: 0.5 mm) bei einer Stromdichte von 600 mA cm⁻² und einer Temperatur von 30–35 °C elektrolysiert. Mit dem Erreichen des pH-Werts 8–9 wurde die Elektrolyse abgebrochen, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Diethylether aufgenommen, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Der Diastereomerenüberschuß wurde im Rückstand durch Kapillargaschromatographie bestimmt und die Diastereomere flashchromatographisch und über HPLC isoliert. ¹H-NMR von **6k**: δ = 0.89 (s, 9H, CH₂C(CH₃)₃), 0.96 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.00 (s, 9H, CHC(CH₃)₃), 1.15 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.30–1.48 (m, 2H, Campher; dd, *J* = 14.0, 1.2 Hz, 1H, CH₂C(CH₃)₃), 1.82–1.99 (m, 3H, Campher; nicht vollständig aufgelöstes dd, *J* = 14.0, *J* = 10.7 Hz, 1H, CH₂C(CH₃)₃), 2.12–2.16 (m, 2H, Campher), 2.74 (dd, *J* = 10.7, *J* = 1.2 Hz, 1H, CHC(CH₃)₃), 3.47 (d, 2H, *J*_{AB} = 13.8 Hz, SCH₂), 3.83 (dd, *J* = 7.3, *J* = 5.8 Hz, 1H, CH₂CHN). ¹³C-NMR von **6k**: δ = 20.0 (q, C(CH₃)₂), 20.9 (q, C(CH₃)₂), 26.1 (t, CH₂), 27.6 (q, CH₂C(CH₃)₃), 29.3 (q, CHC(CH₃)₃), 30.5 (s, CH₂C(CH₃)₃), 33.6 (t, CH₂), 35.7 (s, CHC(CH₃)₃), 39.1 (t, CH₂), 44.5 (d, CH₂CHCH₃), 44.8 (t, CH₂C(CH₃)₃), 47.3 (s, C1, C(CH₃)₂), 49.5 (d, CHCO), 53.4 (t, SCH₂), 66.7 (d, CHN), 176.0 (s, CO-Amid).

Eingegangen am 27. August 1994 [Z 7275]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen · Auxiliare · Kolbe-Elektrolyse · Radikale

- [1] H. J. Schäfer, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *152*, 91–151.
- [2] L. Ebersson, G. Ryde-Pettersson, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 1159–1161; L. Ebersson, K. Nyberg, R. Servin, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1976**, *30*, 906–907; G. E. Hawkes, J. H. P. Utley, G. B. Yates, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 1709–1716.
- [3] D. Seebach, P. Renaud, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 836–838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 843–845.
- [4] P. Wessig, P. Wettstein, B. Giese, M. Neuburger, M. Zehnder, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 829–837.
- [5] S. Masamune, R. P. Short, R. M. Kennedy, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1755–1756.
- [6] a) E. L. Eliel, R. O. Hutchins, Sr. M. Knoeber, *Org. Synth.* **1970**, *50*, 38–42; b) F. W. Nader, A. Brecht, S. Kreis, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1196–1207.
- [7] D. Evans, J. R. Gage, *Org. Synth.* **1990**, *68*, 77–82.
- [8] Im Alkalischen wird nur der Oxazolidinon-Rest hydrolysiert, mit Schweineleberesterase und im Säuren bleibt eine Umsetzung aus.
- [9] M. S. Newman, A. Kutner, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4199–4204.
- [10] G. Helmchen, A. Selim, D. Dorsch, I. Taufer, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3213–3216.
- [11] Käufflich von Merck.
- [12] Als neues Auxiliar synthetisiert analog einer Vorschrift von N. A. Porter, I. J. Rosenstein, R. A. Breyer, J. D. Bruhnke, W. Wu, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7664–7676.
- [13] Als neues Auxiliar in Abwandlung einer Vorschrift zur Herstellung von Oxazolidinen nach P. Michon, A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 3561–3567, gewonnen.
- [14] Zur unabhängigen Synthese von **5a** wurde das Lithiumsalz von (S)-3-(1-Oxo-hexyl)-4-(phenylmethyl)-2-oxazolidinon in 98% de mit Benzylbromid nach D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737–1739, alkylert. Aus dem Mechanismus ergibt sich eine (*R*)-Konfiguration am neugebildeten stereogenen Zentrum. Die racemisierungsfreie Abspaltung des Auxiliars gelang nach D. A. Evans, J. R. Gage, *Org. Synth.* **1990**, *68*, 83–91.

Das Auxiliar **A** wurde anschließend über das Säurechlorid racemisierungsfrei angeknüpft. Das Produkt ist nach dem Vergleich der Gaschromatogramme und ¹H-NMR-Spektren identisch mit **5a**.

- [15] Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **6k**: C₂₁H₃₁NO₃S, *M* = 383.58, Kristallgröße 0.3 × 0.25 × 0.2 mm, *a* = 8.718(1), *b* = 11.861(3), *c* = 11.137(2) Å, β = 108.02(1)°, *V* = 1095.1(4) Å³, ρ_{ber.} = 1.163 g cm⁻³, μ = 14.6 cm⁻¹, *Z* = 2, monoklin, Raumgruppe *P*₂₁ (Nr. 4), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, λ = 1.54178 Å, *T* = 223 K, ω-2θ-Scan, 2455 gemessene Reflexe (±*h*, -*k*, +*l*), 2337 unabhängige und 2151 beobachtete [*I* ≥ 2σ(*I*)] Reflexe, 244 verfeinerte Parameter, *R* = 0.068, w*R*² = 0.172, Flack-Parameter 0.00(3), max. Restelektronendichte 0.85 (–0.61) e Å⁻³, Lösung mit Direkten Methoden, Wasserstoffatome in berechneten Positionen. – Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **6n** (Reaktion von **1e** mit **2c**): C₂₁H₃₁NO₃, *M* = 345.47, Kristallgröße 0.4 × 0.4 × 0.4 mm, *a* = 9.501(2), *b* = 11.489(2), *c* = 18.756(4) Å, *V* = 2047.3(7) Å³, ρ_{ber.} = 1.121 g cm⁻³, μ = 5.9 cm⁻¹, *Z* = 4, orthorhombisch, Raumgruppe *P*₂₁2₁2₁ (Nr. 19), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, λ = 1.54178 Å, *T* = 293 K, ω-2θ-Scan, 4802 gemessene Reflexe (–*h*, +*k*, ±*l*), 4210 unabhängige und 4028 beobachtete [*I* ≥ 2σ(*I*)] Reflexe, 233 verfeinerte Parameter, *R* = 0.042, w*R*² = 0.116, Flack-Parameter –0.2(2), max. Restelektronendichte 0.21 (–0.14) e Å⁻³, Lösung mit Direkten Methoden, Wasserstoffatome in berechneten Positionen. – Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **6l**: C₂₃H₃₃NO₂, *M* = 359.54, Kristallgröße 0.25 × 0.2 × 0.4 mm, *a* = 9.182(4), *b* = 13.564(4), *c* = 17.965(2) Å, *V* = 2237.4(12) Å³, ρ_{ber.} = 1.067 g cm⁻³, μ = 5.1 cm⁻¹, *Z* = 4, orthorhombisch, Raumgruppe *P*₂₁2₁2₁ (Nr. 19), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, λ = 1.54178 Å, *T* = 223 K, ω-2θ-Scan, 4213 gemessene Reflexe (+*h*, -*k*, ±*l*), 3793 unabhängige und 2187 beobachtete [*I* ≥ 2σ(*I*)] Reflexe, 244 verfeinerte Parameter, *R* = 0.061, w*R*² = 0.144, Flack-Parameter –2.0(6), max. Restelektronendichte 0.28 (–0.16) e Å⁻³, Lösung mit Direkten Methoden, Wasserstoffatome in berechneten Positionen. Benutzte Programme: SHELX-86, SHELX-93, SCHAKAL-92. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401246 für **6k**, CSD-401247 für **6n**, CSD-401248 für **6l** angefordert werden.
- [16] a) W. Strub, E. Roduner, H. Fischer, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4379–4383; b) N. A. Porter, I. J. Rosenstein, R. A. Breyer, J. D. Bruhnke, W.-X. Wu, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7664–7676.
- [17] Zu Anwendungen des Auxiliars **A** in diastereoselektiven radikalischen Additionen siehe: N. A. Porter, D. M. Scott, I. J. Rosenstein, B. Giese, H. G. Zeitz, H. J. Z. Veit, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1791–1799; N. A. Porter, D. M. Scott, A. T. McPhail, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1679–1682.
- [18] Zu Anwendungen des Auxiliars **E** in diastereoselektiven radikalischen Additionen siehe: D. Curran, W. Shen, W. Zhang, T. A. Heffner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6738–6740.
- [19] Zu Anwendungen der Oxazolidine als chirale Auxiliare in diastereoselektiven radikalischen Additionen siehe: N. A. Porter, I. J. Rosenstein, R. A. Breyer, J. D. Bruhnke, W. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7788.
- [20] a) N. A. Porter, B. Giese, D. P. Curran, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 296–304; b) W. Smadja, *Synlett* **1994**, 1–26.
- [21] K. K. Ingold in *Free Radicals*, Vol. 1 (Hrsg.: J. K. Kochi), Wiley, New York, **1973**, S. 37.

Elektrochemische Synthese eines redoxaktiven Polymers aus Buckminsterfullerenepoxid**

Milan Fedurco, David A. Costa, Alan L. Balch* und W. Ronald Fawcett*

Obwohl Interesse an der Herstellung von polymeren Materialien mit C₆₀-Bausteinen besteht, wurden darin bisher kaum Fortschritte erzielt. Rao et al.^[1a] beschrieben die photoinduzierte Polymerisation fester C₆₀-Filme. Takahashi et al.^[1b] verwendeten ein Hochfrequenzplasma, um die Polymerisation in einem durch Sublimation gebildeten Film aus C₆₀ und C₇₀ zu starten. Diederich et al. beschrieben kürzlich die elektrochemische Um-

* Prof. A. L. Balch, Prof. W. R. Fawcett, Dr. M. Fedurco, D. A. Costa
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Telefax: Int. +916/752-8995

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (ALB, Fördernummern CHE9022909 und CHE9321257) und dem Office of Naval Research (WRF) gefördert.