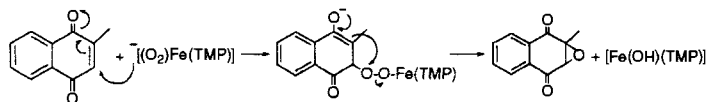


entstandenen Epoxid reagieren könnte. Dieser Schluß wurde in getrennten Versuchen bestätigt, in denen das Verschwinden des EPR-Signals des Peroxokomplexes sowie des HPLC-Peaks des Epoxids nachgewiesen wurden, wenn das Epoxid mit $[\text{Fe}(\text{O}_2)(\text{TMP})]^-$ umgesetzt wurde.

Wir schlagen für diese Reaktion einen Mechanismus analog dem vor, der für die Reaktion elektronenarmer Olefine mit basischem Wasserstoffperoxid HO_2^- angenommen wird (Schema 2)^[21, 22]: $[\text{Fe}(\text{O}_2)(\text{TMP})]^-$ greift Menadion (oder Cyclo-



Schema 2. Die Epoxidierung von Menadion (oder von 2-Cyclohexen-1-on) mit $[\text{Fe}(\text{O}_2)(\text{TMP})]^-$ verläuft vermutlich über eine Peroxyzwischenstufe, die zum Epoxid umlagert.

hexenon) unter Bildung einer Peroxyzwischenstufe an, die zum Menadioneperoxid und zu einem Porphyrinprodukt umlagert, dessen UV/Vis-Spektrum demjenigen von $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{TMP})]$ ähnelt^[23]. Die organischen Produkte der Reaktion mit $[\text{Fe}(\text{O}_2)(\text{TMP})]^-$ sind die gleichen wie bei einer Reaktion mit HO_2^- , was auf gleichartige Mechanismen hindeutet. Man könnte deshalb vermuten, daß HO_2^- aus dem Peroxokomplex freigesetzt wird und das Olefin epoxidiert. Allerdings lassen sich mit HO_2^- (aus 0.10 mM $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KHCO}_3$) nach 10 bis 15 Minuten nur $(5 \pm 1)\%$ Menadion erhalten (Tabelle 1), so daß unserer Meinung nach die hohen Ausbeuten an Epoxid mit $[\text{Fe}(\text{O}_2)(\text{TMP})]^-$ mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Reaktion des Eisenkomplexes selbst als auf eine von freiem HO_2^- zurückzuführen sind.

Unsere Ergebnisse zeigen, daß Peroxo(porphyrinato)-eisen(III)-Komplexe als Nucleophile mit elektronenarmen Olefinen reagieren. Dies stützt auch die Ergebnisse aus früheren Untersuchungen mit Acylhalogeniden^[9, 10], Aldehyden^[11] und Kohlendioxid^[12]. Ähnliche nucleophile Peroxohäm-Spezies werden als reaktive Intermediate der Reaktionen einer Reihe von Enzymen postuliert, z.B. von Cytochrom-P450-Aromatase^[24], die Androgene in Östrogene umwandelt, was vielleicht bei der Entstehung von Brustkrebs eine Rolle spielt, von Cytochrom P450 2B4, das das bicyclische Steroidanalogon 3-Oxodecalin-4-en-10-carboxaldehyd aromatisiert^[25], und von NO-Synthase, die Arginin in Citrullin und Stickstoffmonoxid umwandelt^[26]. Letzteres ist wichtig bei der Nervenleitung, der Gefäßerweiterung und der Makrophagentoxizität, um nur einige seiner biologischen Funktionen zu nennen. Die hier beschriebene nucleophile Reaktivität der Peroxo(porphyrinato)eisen(III)-Komplexe könnte ein gutes Modell für derartige enzymatische Abläufe sein.

Eingegangen am 12. Juli 1995 [Z 8201]

Stichworte: Enzymmimetica · Epoxidierungen · Peroxokomplexe · Porphyrinoide

- [1] a) E. McCandlish, A. R. Mikszal, M. Nappa, A. Q. Sprenger, J. S. Valentine, J. D. Stong, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4268–4271; b) J. N. Burstyn, J. A. Roe, A. R. Mikszal, B. A. Shaevitz, G. Lang, J. S. Valentine, *ibid.* **1988**, *110*, 1382–1388.
- [2] A. R. Mikszal, J. S. Valentine, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3548–3552.
- [3] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**, S. 81–97.
- [4] R. A. Sheldon, J. A. van Doorn, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 115–129.
- [5] S. L. Regen, G. M. Whitesides, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 293–297.
- [6] a) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1706–1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1638–1641; b) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *ibid.* **1993**, *105*, 1209–1212 bzw. **1993**, *32*, 1157–1160.

- [7] J. N. Burstyn, Dissertation, University of California, Los Angeles, **1986**.
- [8] J. S. Valentine, J. N. Burstyn, L. D. Margerum, *Mechanisms of Dioxygen Activation in Metal-Containing Monooxygenases: Enzymes and Model Systems*, Plenum, New York, **1988**.
- [9] J. T. Groves, Y. Watanabe, T. J. McMurry, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4489–4490.
- [10] A. M. Khenkin, A. A. Shteinman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1219–1220.
- [11] Y. Watanabe, Y. Ishimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 410–411, 8047–8049.
- [12] M. Schappacher, R. Weiss, R. Montiel-Montoya, A. Trautwein, A. Tabard, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3736–3738.
- [13] Im Text verwendete Abkürzungen: TPP = Tetraphenylporphyrindianion, TMP = Tetramesitylporphyrindianion, K222 = 1,10-Diaza-4,7,13,16,21,24-hexaoxabicyclo[8.8.8]hexacosan, HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriämid.
- [14] D. T. Sawyer, T. S. Calderwood, K. Yamaguchi, C. T. Angelis, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2577–2583.
- [15] Alle Reaktionen zur Herstellung der Peroxo(eisen(III))-Komplexe wurden in einer Inertgaskammer (Vacuum Atmospheres) unter Helium durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch absolutiert (THF wurde von Kalium/Benzophenon abdestilliert, Acetonitril von Calciumhydrid). $[\text{FeCl}(\text{TMP})]$ (1–3.44 mM) wurde mit 2 Äquiv. gepulvertem KO_2 und 2.6 Äquiv. K222 20 min in Acetonitril umgesetzt, das vor Gebrauch über neutrales Aluminiumoxid (Supelco) gefiltert worden war. Bei Bedarf wurde vor Zugabe der Substrate verdünnt.
- [16] H. Mimoun, *J. Mol. Catal.* **1980**, *7*, 1–29.
- [17] UV/Vis-Spektrum von Peroxo(tetramesitylporphyrinato)ferrat(1–): $\lambda_{\text{max}} = 434, 549$ (Schulter), 567, 595 (Schulter), 612 nm.
- [18] Analyse von Menadion und seinem Epoxid: durch C18-HPLC (Beckmann-114M-Lösungsmittelpumpe, Fließgeschwindigkeit 1 mL min⁻¹, Acetonitril/Wasser 65/35, durchstimmbare Detektor 165, eingestellt auf 265 nm, Kontrolleinheit 421 und Econosphere-Säule) und GC-MS (HP 5890 A mit einer mit 5% Methylphenylsilicon belegten Kapillarsäule und an einen Detektor HP 5970 angeschlossen). 2-Cyclohexen-1-on und sein Epoxid wurden durch GC-MS unter Verwendung von Decan als internem Standard analysiert. Die Ausbeuten an Epoxid wurden durch Vergleich mit Eichkurven ermittelt.
- [19] Vor der Analyse wurden 0.10 mM KO_2 mit 2 Äquiv. Menadion 10–15 min oder 3.44 mM KO_2 mit 2 Äquiv. 2-Cyclohexen-1-on 2–4 min umgesetzt.
- [20] Wegen der höheren Ausbeuten an Menadioneperoxid wurde der TMP-Komplex auch in den Reaktivitätsstudien mit 2-Cyclohexen-1-on verwendet.
- [21] L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1, Wiley, New York, **1967**, S. 466.
- [22] D. Felix, C. Wintner, A. Eschenmoser, *Org. Synth. Collective*, Vol. 6 **1988**, 679–682.
- [23] R.-J. Cheng, L. Latos-Grazynski, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2412–2418.
- [24] a) M. Akhtar, M. R. Calder, D. L. Corina, J. N. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 129–130; b) P. A. Cole, C. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8130–8137.
- [25] A. D. N. Vaz, K. J. Kessell, M. J. Coon, *Biochemistry* **1994**, *33*, 13651–13661.
- [26] M. A. Marletta, *J. Biol. Chem.* **1993**, *268*, 12231–12234.

Eine allgemeine und effiziente Methode zur Monohydroxylierung von Alkanen**

Gregorio Asensio*, Rossella Mello, María Elena González-Núñez, Gloria Castellano und Julia Corral

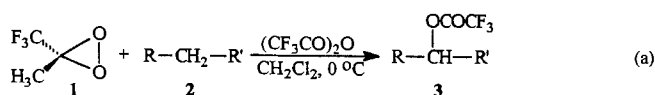
Die selektive Funktionalisierung von Alkanen ist eine bedeutende Herausforderung in der organischen Synthese. In diesem Kontext sind mehrere Verfahren zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen entwickelt worden^[1]. Als selektives und sehr wirksames Reagens zur Oxidation von Alkanen unter sehr milden

[*] Prof. Dr. G. Asensio, Dr. R. Mello, Prof. Dr. M. E. González-Núñez, G. Castellano, J. Corral
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia
Universidad de Valencia
Avda. Vicente Andrés Estellés s. n., E-46100 Burjassot, Valencia (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica unterstützt (PB93-0681). Für die Möglichkeit zur Nutzung von NMR- und GC/MS-Geräten danken wir dem S.C.S.I.E. Universidad de Valencia.

Bedingungen hat sich das cyclische Peroxid Methyl(trifluormethyl)dioxiran **1** erwiesen^[2]. So greift das Dioxiran **1** in Gegenwart von Methyl- und Methylgruppen deutlich bevorzugt tertiäre C-H-Bindungen unter Bildung tertiärer Alkohole an. Bei der Oxidation von Methylgruppen entstehen Ketone, weil die zuerst gebildeten sekundären Alkohole rasch von **1** weiteroxidiert werden^[1–3]. Entsprechend liefert die nur für wenige Beispiele beschriebene Oxidation von Methylgruppen^[4] Carbonsäuren als Reaktionsprodukte.

Beim Studium der Faktoren, welche die Selektivität der Oxidation von C-H-Bindungen durch Dioxirane beeinflussen, hat sich gezeigt, daß acylierte primäre und sekundäre Alkohole von **1** oxidativ nicht angegriffen werden. Dies veranlaßte uns, einen Weg zu suchen, die Oxidation von Methyl- und Methylgruppen auf der Alkoholstufe zu stoppen. Wir berichten nun darüber, daß nichtaktivierte primäre und sekundäre C-H-Bindungen durch **1** selektiv und mit hervorragenden Ausbeuten monohydroxyliert werden, wenn die Reaktionen in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an Trifluoracethanhydrid durchgeführt werden [Gl. (a)].



R = Alkyl, Aryl
R' = H, Alkyl, Aryl

Unter diesen Bedingungen entstanden in allen Fällen die entsprechenden Trifluoracetate **3**. Eine Weiteroxidation zu Ketonen oder Carbonsäuren trat nicht auf. Wurde Trifluoracethanhydrid nur in dreifachem Überschuß eingesetzt, sanken die Ausbeuten an monohydroxylierten Produkten. Die Trifluoracetate selbst waren unter den genannten Reaktionsbedingungen stabil. Die Ergebnisse unserer Versuche sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Bildung der Trifluoracetate **3** kann leicht wie folgt erklärt werden: Durch Oxidation des Alkans **2** mit **1** bildet sich primär ein Alkohol; dieser wird dann schnell durch im Überschuß vorhandenes Trifluoracethanhydrid acyliert, bevor eine weitere Oxidation mit **1** stattfinden kann. In allen Fällen verläuft der Sauerstofftransfer fast quantitativ, und es entstehen nur monohydroxylierte Produkte. Produkte einer durch **1** initiierten Radikalkettenreaktion^[5] konnten nicht registriert werden. Zu diesen Beobachtungen paßt am besten die konzertierte elektrophile Einschiebung^[6] eines O-Atoms in eine C-H-Bindung. Unsere Ergebnisse passen zu denen, die bei der Oxidation von Methylgruppen mit **1** zu Ketonen erhalten wurden; die Gegenwart von Trifluoracethanhydrid im Reaktionsmedium hat also offenbar keinen merklichen Einfluß auf den Sauerstofftransferprozeß.

Um die Oxidation von Methylgruppen zu studieren, wählten wir 2,2,3,3-Tetramethylbutan **2a** als Substrat (Tabelle 1). Die stöchiometrisch verlaufende Reaktion erfordert 60 h, um quantitativ den Ester **3a** zu liefern, ein Beweis für die niedrige Reaktivität primärer C-H-Bindungen. Aus *n*-Hexan **2b** entsteht bereits in vierzig Minuten ein Gemisch der sekundären Ester **3b** und **3b'** im fast statistischen Verhältnis von 58:42. In nur zehn Minuten erhält man aus Cyclohexan **2c** als einziges Produkt Cyclohexyltrifluoracetat **3c**.

Entsprechend der bevorzugten Reaktion von **1** mit tertiären C-H-Bindungen wird Bicyclo[2.2.2]octan **2d** an den tertiären und sekundären Positionen im Verhältnis 1:1 monohydroxyliert. Norbornan **2e**^[2,7] wird mit hoher *exo*-Selektivität (*exo*/*endo*-Verhältnis 95/5) an C-2 hydroxyliert.

Tabelle 1. Reaktion der Alkane **2** mit **1** in Gegenwart von Trifluoracethanhydrid [a].

Substrat	Reaktionszeit	Produkt(e) (Ausbeute [%]) [b]
	60 h	 3a (>99)
	40 min	 3b (58) (±)- 3b' (42)
	10 min	 3c (>99)
	2 min	 3d (50) (±)- 3d' (50)
	40 min	 (±)- 3e (5) (±)- 3e' (95)
	20 min	 (±)- 3f (75) [c]
	1 h	 (±)- 3g (>99) [d]

[a] Substratkonzentration (in CH₂Cl₂) ca. 0.1 M in allen Fällen; anfängliches Molverhältnis **2**/**1** = 1/1.2. Die Substratkonversion war bis auf die angezeigten Beispiele ([c], [d]) quantitativ. [b] Durch GC-Analyse ermittelt; alle Werte lagen innerhalb einer Fehlergrenze von 1%. [c] Substratkonversion 12%. [d] Substratkonversion

Auch Benzylpositionen werden bei diesem Vorgehen monohydroxyliert. Allerdings ist in diesen Fällen eine wichtige Nebenreaktion zu beobachten, nämlich die Oxidation des aktivierten aromatischen Rings, wodurch beispielsweise die Ausbeute am Ester **3f** verringert wird. Befindet sich aber wie bei **2g** eine elektronenziehende Trifluormethylgruppe am aromatischen Ring, unterbleibt diese Nebenreaktion. Zugleich sinkt aber auch die Geschwindigkeit der Sauerstoffeinschiebung (vgl. **2f** und **2g** in Tabelle 1).

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß mit **1** als Oxidationsmittel die hochselektive Monohydroxylierung von Alkanen bei geeigneter Reaktionsführung möglich ist.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung des Alkans **2** (0.5–1.0 mmol) in CH₂Cl₂ (0.13–0.15 M), die Trifluoracethanhydrid im zehnfachen Überschuß enthielt, gab man bei 0 °C einen 1.2fachen Überschuß einer 0.37 M Lösung von **1** in ketonfreiem CH₂Cl₂ [5]. Der Fortgang der Reaktion wurde iodometrisch [8] verfolgt. Nach dem Erreichen eines konstanten iodometrischen Titors wurde die Lösung mit festem Na₂CO₃ bei 0 °C 1 h gerührt und dann filtriert. Die flüchtigen Produkte wurden bei 0 °C im Vakuum entfernt, wobei die entsprechenden Trifluoracetate **3** zurückblieben. Die Ausbeuten wurden nach Neutralisation des Rohgemischs durch GC (*p*-ClC₆H₄CO₂CH₃ als interner Standard) ermittelt. Alle Produkte wurden isoliert und durch Vergleich (¹H-, ¹³C-NMR, GC/MS) mit authentischen Proben identifiziert.

Eingegangen am 4. Juli,
veränderte Fassung am 30. Oktober 1995 [Z 8170]

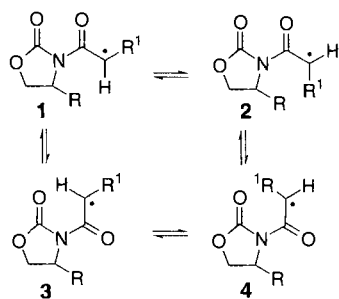
Stichworte: Alkane · Dioxirane · Hydroxylierungen · Oxidationen

- [1] a) O. Reiser, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 69; b) D. H. R. Barton, D. Doller, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 504; c) B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411; d) J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12129; e) K. Nomura, S. Uemura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 129; f) A. Tenaglia, E. Terranova, B. Wacell, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5271; g) P. H. J. Carlsen, *Synth. Commun.* **1987**, *17*, 19; h) D. D. Desmarteau, A. Donadelli, V. Montanari, V. A. Petrov, G. Resnati, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4897; i) M. D. Kaufman, P. A. Grieco, D. W. Bougie, *ibid.* **1993**, *115*, 11648; j) A. de Meijere, F. Wolf, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, E13, **1988**, S. 971–990, zit. Lit.; k) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, **1985**, zit. Lit.
- [2] R. Mello, M. Fiorentino, C. Fusco, R. Curci, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6749.
- [3] R. Mello, L. Cassidei, M. Fiorentino, C. Fusco, W. Hümmer, V. Jäger, R. Curci, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2205.
- [4] a) D. Kuck, A. Schuster, C. Fusco, M. Fiorentino, R. Curci, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2375; b) G. D. Maynard, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5480.
- [5] W. Adam, M. E. González-Núñez, R. Mello, R. Curci, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7654.
- [6] R. D. Bach, M.-D. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10103.
- [7] a) D. H. Giamalva, D. F. Church, W. A. Pryor, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3429; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7679.
- [8] W. Adam, G. Asensio, R. Curci, M. E. González-Núñez, R. Mello, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8345.

Acyclische Kontrolle der Produktkonfiguration in Radikalreaktionen: ρ -Selektivität bei der Verwendung von Oxazolidinon-Auxiliaren**

Von Mukund P. Sibi* und Jianguo Ji

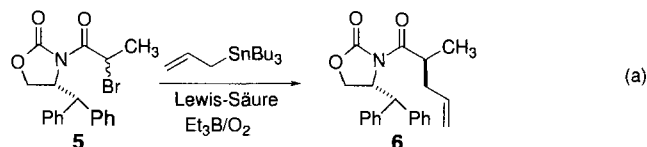
An der acyclischen Kontrolle der Produktkonfiguration in Radikalreaktionen wird intensiv gearbeitet^[1]. Durch chirale Auxiliare vermittelte ρ -diastereoselektive Radikalreaktionen^[2] wurden von den Arbeitsgruppen um Curran^[3], Porter^[4], Giese^[5] und Garner^[6] sowie von anderen untersucht^[7]. Oxazolidinone eignen sich jedoch nur begrenzt als Auxiliare in asymmetrischen Radikalreaktionen^[8], weil sie in Abwesenheit von Lewis-Säure-Additiven nicht in Form eines Rotamers vorliegen und bisher Lewis-Säuren in Radikalreaktionen ziemlich selten zur Anwendung kamen^[9]. Wir vermuteten, daß eine geeignete Kombination aus chelatbildender Lewis-Säure und R-Substituent im chiralen Auxiliar zu hochdiastereoselektiven Radikalreaktionen führen würde. Voraussetzung ist, daß das Radikal nur von einem einzigen Rotamer aus reagiert. Aus den möglichen Rotameren 1–4 kann man das Rotamer 1 durch Chelatisierung der Carbonylgruppen mit einer Lewis-Säure selektieren, weil sich zudem der Rest R¹ wegen sterischer Wechselwirkungen *syn* zur Carbonylgruppe orientiert^[10]. Die Addition eines Radikals an das so konformativ fixierte Substrat sollte von der am wenigsten gehinderten Seite gegenüber dem Substituen-



ten, weil sich zudem der Rest R¹ wegen sterischer Wechselwirkungen *syn* zur Carbonylgruppe orientiert^[10]. Die Addition eines Radikals an das so konformativ fixierte Substrat sollte von der am wenigsten gehinderten Seite gegenüber dem Substituen-

ten in der Ringposition vier erfolgen. Wir beschreiben nun die ausgeprägte ρ -Diastereoselektivität in Lewis-Säure-vermittelten radikalischen Allylierungen bei Verwendung eines einfachen, leicht zugänglichen und zu entfernenden, chiralen Oxazolidinon-Auxiliars sowie erstmalig den erfolgreichen Einsatz von Sc(OTf)₃ in Radikalreaktionen.

Die Übertragung einer Allylgruppe mittels eines Allylstannans [Gl. (a)] wurde zur Untersuchung der ρ -Diastereoselektivität bei Verwendung von Oxazolidinon-Auxiliaren ausgewählt^[11].



Das Ausgangsmaterial 5 wurde durch Acylierung unseres von Diphenylalaninol abgeleiteten Oxazolidinons^[12] mit racemischer α -Brompropionsäure erhalten. Die Reaktion von 5 mit Allyltributylstannan und Triethylboran/Sauerstoff als Radikalstarter^[13] lieferte in einer Ausbeute von 93% 6 als Diastereomergemisch im Verhältnis 1:1.8 (Tabelle 1, Eintrag 1). Die absolute Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums des Hauptdiastereomers ergab sich als R.

Tabelle 1. Die Ergebnisse von Allylierungen gemäß Gleichung (a) [a].

Eintrag	Lewis-Säure	Reaktionsbedingungen	Ausb. [%] [b]	RS:RR [c]
1	–	–78 °C, CH ₂ Cl ₂ , 3 h	93	1:1.8
2	BF ₃ · OEt ₂	–78 °C, CH ₂ Cl ₂ , 2.5 h	85	1:1.4
3	Et ₃ AlCl	–78 °C, CH ₂ Cl ₂ , 3 h	44	1.8:1
4	ZnCl ₂	–78 °C, CH ₂ Cl ₂ , 2 h	95	6:1
5	Zn(OTf) ₂	–78 °C, CH ₂ Cl ₂ /THF (1/1), 2 h	86	7.6:1
6	MgI ₂	–78 °C, CH ₂ Cl ₂ , 2 h	57 (39)	≥100:1
7	MgBr ₂	–78 °C, CH ₂ Cl ₂ , 2 h	94	≥100:1
8	MgBr ₂	25 °C, CH ₂ Cl ₂ , 2 h	94	30:1
9	Yb(OTf) ₃ [d]	–78 °C, CH ₂ Cl ₂ /THF (1/1), 2 h	64 (14)	5:1
10	Yb(OTf) ₃ [d]	–78 °C, THF, 2 h	86 (5)	5:1
11	Yb(OTf) ₃ [d]	–78 °C, Et ₂ O, 2 h	91	16:1
12	Yb(OTf) ₃ [d]	–78 °C, Et ₂ O, H ₂ O (10 Äquiv.), 2 h	77 (3)	9:1
13	Sm(OTf) ₃ [d]	–78 °C, Et ₂ O, 2 h	90	7:1
14	Sc(OTf) ₃ [d]	–78 °C, Et ₂ O, 2 h	94	≥100:1

[a] Falls nichts anderes angegeben ist, wurden zwei Äquivalente Lewis-Säure eingesetzt. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt; Ausbeute an reduziertem Produkt in Klammern. [c] Die Diastereomerenverhältnisse wurden ¹H-NMR-spektroskopisch (400 MHz) bestimmt. [d] Einsatz von einem Äquivalent Lewis-Säure.

Anschließend wurden einige ein- und mehrzählige Lewis-Säure-Additive variabler Stärke bei dieser Umsetzung zugesetzt. Dabei ergab sich folgendes: Mit einigen Lewis-Säuren wurden sehr gute Diastereoselektivitäten und hohe chemische Ausbeuten erreicht (Einträge 6–8 und 14). Die Scandium- und Magnesium-Lewis-Säuren bewirkten die höchste Selektivität^[14]. Diese Reaktionen sind die ersten Beispiele für die Verwendung von Scandiumtriflat in Radikalreaktionen. Chelatbildende Lewis-Säuren führten zu höheren Selektivitäten als solche, welche nur einfach koordinieren (vgl. Einträge 6–8 und 14 mit Eintrag 2). Eine Erhöhung der Temperatur von –78 °C auf Raumtemperatur bewirkte eine Abnahme der Diastereoselektivität (vgl. Einträge 7 und 8). Die absolute Konfiguration des mit Lewis-Säure-Additiven gewonnenen 6 war S, also umgekehrt zu der, die ohne Lewis-Säure resultierte^[15]. Die Richtung der Ste-

[*] Prof. M. P. Sibi, Dr. J. Ji
Department of Chemistry, North Dakota State University
Fargo, ND 58105-5516 (USA)
Telefax: Int. +701/231-8831
E-mail: Sibi@plains.nodak.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (OSR-9108770) gefördert. Wir danken Professor Craig Jasperse für hilfreiche Diskussionen.