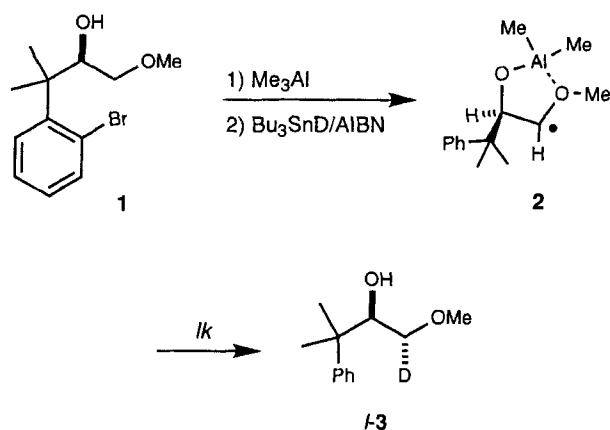


- [13] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2543.
 [14] H. C. Brown, P. K. Jadhav, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2092.
 [15] W. R. Roush, L. Banfi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3979.
 [16] G. R. Pettit, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 2271.
 [17] H. Maehr, M. Leach, L. Yarmchuk, M. Mitrouic, *J. Antibiot.* **1979**, *32*, 361.
 [18] T. Okazaki, T. Kitahara, Y. Okami, *J. Antibiot.* **1975**, *28*, 176.
 [19] R. Hutter, W. Keller-Schierlein, F. Knusel, V. Prelog, G. C. Rodgers, P. Suter, G. Vogel, W. Voser, H. Zahner, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 1533.
 [20] N. B. Perry, J. W. Blunt, M. H. Munro, L. K. Pannell, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4850.
 [21] Zu einer umfassenden Diskussion der Struktur und spektroskopischen Eigenschaften eines wohldefinierten chiralen Allyltitanokomplexes siehe: R. O. Duthaler, A. Hafner, M. Riediker in *Organic Synthesis via Organometallics*, (Hrsg.: K. H. Dötz, R. W. Hoffman), Vieweg, Braunschweig, **1991**, S. 285.

Stereoselektivität in Reaktionen von 1,2-Dioxy-substituierten Radikalen unter Chelatkontrolle: ein unerwartetes Resultat**

Michèle Gerster, Kurt Schenk und Philippe Renaud*

Kürzlich haben wir gezeigt, daß 2-Alkyl-1,2-dioxy-substituierte Radikale mit guten Diastereoselektivitäten unter Chelatkontrolle reagieren können^[1]. So ergab die Behandlung des einfach geschützten Diols **1** mit Trimethylaluminium^[2], gefolgt von der Umsetzung mit Bu₃SnD/AIBN (= Azobisisobutyronitril) das *like*-Produkt **l-3**. Vermutlich bildet das radikalische

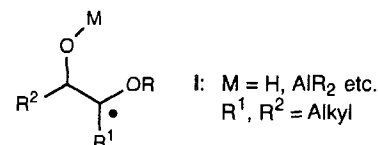


Intermediat, das durch 1,5-Verschiebung generiert wird, ein Chelat (**2**) und reagiert mit Bu₃SnD an der sterisch weniger gehinderten Seite, also *anti* zur vicinalen PhMe₂C-Gruppe. Dies war das erste Beispiel in der Radikalchemie für das Cram-Chelatmodell^[3–5].

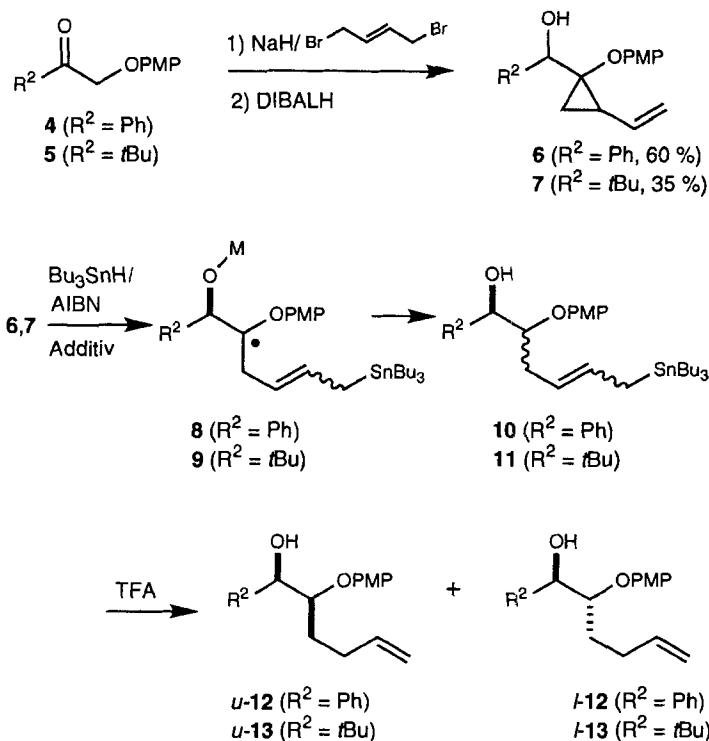
[*] Prof. P. Renaud, M. Gerster
 Université de Fribourg, Institut de Chimie Organique
 Pérolles, CH-1700 Fribourg (Schweiz)
 Telefax: Int. + 37/299739
 E-mail: philippe.renaud@unifr.ch
 Dr. K. Schenk
 Université de Lausanne, Institut de Cristallographie
 BSP, CH-1015 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt CHiral2, Nr. 2027-44/234.95) und vom Stipendienfonds der Chemischen Industrie Basel (M. G.) unterstützt. Wir danken der Firma Ciba-Geigy (Marly, Schweiz) für die Durchführung der Mikroanalysen.

Wir berichten nun, daß sich 1-Alkoxy-1,2-dialkyl-2-hydroxy-substituierte Radikale vom Typ **I** unter Chelatkontrolle anders verhalten, d. h. daß Produkte mit entgegengesetzter Konfiguration entstehen. Dies ist einer der wenigen Fälle, in denen das ursprünglich für ionische Reaktionen (hier nucleophile Additionen) entwickelte Modell nicht auf die analogen Radikalreaktionen angewendet werden kann. Unsere Befunde belegen die Wichtigkeit der Pyramidalisierung des Radikalzentrums im Grund- und Übergangszustand.



Die Radikale vom Typ **I** wurden aus Vinylcyclopropanen generiert, indem die sehr effiziente Ringöffnungsreaktion von Cyclopropylmethylradikalen^[6] genutzt wurde. Die Vorläuferverbindungen **6** und **7** wurden aus den (*p*-Methoxyphenoxy-(PMPO))methylketonen **4** bzw. **5** durch eine Eintopf-Dop-

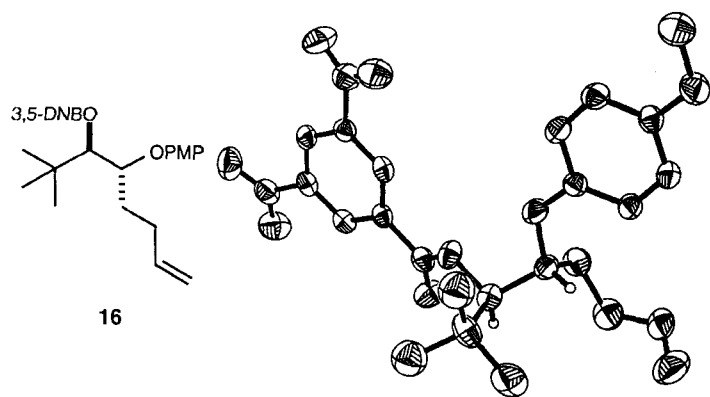
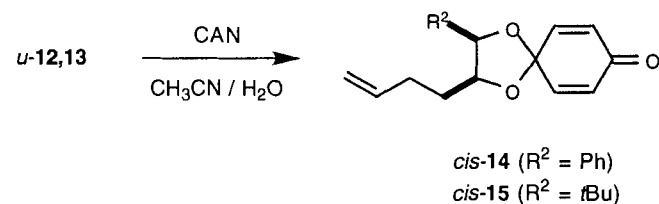
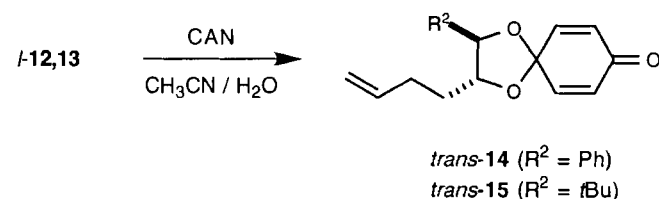


pelalkylierung^[7], gefolgt von einer Reduktion mit DIBALH (= Diisobutylaluminiumhydrid) hergestellt. Bestrahlung des Vinylcyclopropan **6** mit einer Sonnenlichtlampe in Gegenwart von Bu₃SnH/AIBN in Dichlormethan ergab das acyclische, einfach geschützte Diol **10** via das intermediäre Radikal **8** als ein *u/l*-Diastereomergemisch im Verhältnis 1.5:1 (Tabelle 1, Eintrag 1). Das Diastereomerenverhältnis wurde nach der Eliminierung der *E/Z*-Isomerie durch Protodestannylierung von **10** zu **12** mit Trifluoressigsäure (TFA) bestimmt. Überraschenderweise hat die Zugabe von 1.1 Äquivalenten Me₃Al keinen Einfluß auf die Stereoselektivität (Eintrag 2). Aufgrund unserer früheren Ergebnisse^[1] waren wir trotzdem überzeugt, daß das radikalische Zwischenprodukt das Metallatom, wie in **8.1** gezeigt (siehe später), chelatisiert. Verwendung des sterisch anspruchsvollen MAD (Methylaluminium-bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenoxyl)) als Additiv ergab nach dem Behandeln mit TFA leicht bevorzugt *l*-**12** (Eintrag 3).

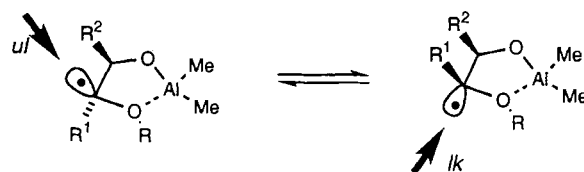
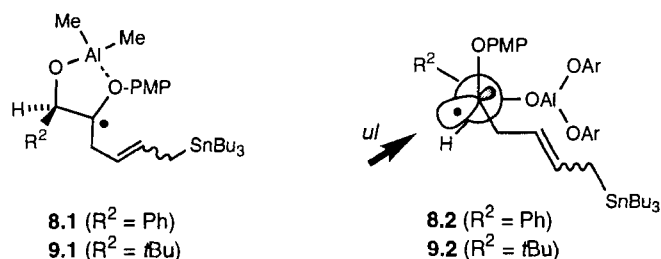
Tabelle 1. Radikalische Hydrostannylierung der Vinylcyclopropane **6** und **7** in Gegenwart von Additiven.

Eintrag	Edukt	Additiv (Äquiv.)	Produkt	Ausb. [%]	<i>u/l</i>
1	6	–	10	80	1.5:1
2	6	Me ₃ Al (1.1)	10	67	1.8:1
3	6	MAD (1.1)	10	43	1:1.6
4	7	–	11	87	1:1
5	7	Me ₃ Al (1.1)	11	77	1: > 20
6	7	MeMgCl (1.1)	11	77	1:2.7
7	7	Et ₂ BH (1.1)	11	58	1:2.6
8	7	MAD (1.1)	11	51	1:3.2

Als nächstes wurde das sterisch anspruchsvollere Radikal **9** untersucht. Ohne Additiv war die Umwandlung von **7** in **13** nicht stereoselektiv (Eintrag 4). Wenn aber das Aluminiumalkoxid durch vorhergehende Behandlung von **7** mit 1.1 Äquivalenten Me₃Al gebildet wurde, war die Reaktion hoch stereoselektiv, wobei unerwartet bevorzugt das *like*-Isomer entstand (*u/l* 1: > 20, Eintrag 5). Andere Additive, die eine Chelatkontrolle begünstigen sollten, wie MeMgCl (Eintrag 6) und Et₂BH (Eintrag 7), waren weniger effizient als Me₃Al. Mit MAD (Eintrag 8) wurde wie im Fall von **6** bevorzugt das *like*-Isomer, allerdings mit bescheidener Selektivität, gebildet. Die relativen Konfigurationen von *u*- und *l*-**12**, **13** wurden durch deren Umwandlung in *cis*- bzw. *trans*-**14**, **15** mit CAN (Cer(IV)-ammoniumnitrat) und anschließende NOE-Messungen bestimmt. Die *like*-Konfiguration des Hauptisomers **13** wurde durch Röntgenstrukturanalyse seines 3,5-Dinitrobenzoesäure(3,5-DNB)-Esters **16** ermittelt (Abb. 1)^[8].


Abb. 1. Bestimmung der relativen Konfigurationen von *u*- und *l*-**12**, **13**.

Um unsere Befunde erklären zu können, nehmen wir an, daß die nach dem Behandeln der Alkohole **6** und **7** mit Me₃Al gebildeten Radikale chelatisierte Aluminiumalkoxide vom Typ **8.1** bzw. **9.1** sind^[9]. Diese Annahme wird durch die Resultate, die wir mit Radikal **2** erhalten haben, bestätigt. Dieses reagiert bevorzugt mit einer *like*(*lk*)-Topizität; **8** reagiert mit einer niedrigen Stereoselektivität, und **9** wird mit einer hohen *unlike*(*ul*)-Topizität reduziert^[10].



Die H-Abstraktion aus dem Zinnhydrid sollte über einen pyramidalen Übergangszustand verlaufen^[11]. Man weiß, daß sogar die Grundzustandskonformation von Alkoxyradikalen pyramidal ist^[12], so daß die Alkoxy-substituierten Radikale in den beiden Konformationen **A** und **B** vorliegen dürften. Für das Radikal **2** sind die beiden Konformationen einfach zugänglich, und die Reaktion erfolgt bevorzugt an der weniger gehinderten Seite, d. h. aus **2B** (Curtin-Hammet-Prinzip). Das Radikal **8.1** dagegen existiert bevorzugt in der Konformation **8.1A**, um die sterischen Wechselwirkungen zwischen R² und R¹ zu minimieren. Das Konformer **8.1B** ist aber auch zugänglich und wahrscheinlich reaktiver (Angriff sterisch weniger gehindert). Deshalb werden sowohl *lk*- als auch *ul*-Topizität beobachtet. Das Radikal **9.1** wiederum existiert nur in der Konformation **9.1A**, da in **9.1B** eine starke ekliptische Wechselwirkung zwischen der *tert*-Butylgruppe und der Alkylgruppe R¹ bestünde. Die Pyramidalisierung von **9.1A** erzwingt zudem die Reduktion von der sterisch abgeschirmten Seite mit der Topizität *ul* (*syn* zur *tert*-Butylgruppe)^[13]. Die niedrige Stereoselektivität, die beobachtet wird, wenn MAD als Zusatz verwendet wird (Einträge 3 und 8), kann mit Felkin-Anh-artigen Übergangszuständen **8.2** bzw. **9.2** erklärt werden.

Wir haben somit gezeigt, daß der C1-Substituent von 1,2-Dioxy-substituierten Radikalen von kritischer Bedeutung für den stereochemischen Ausgang von chelatkontrollierten Reaktionen ist. Unseres Wissens tritt ein derartiger Effekt bei der nucleophilen Addition an Carbonylverbindungen unter Chelatkontrolle nicht auf^[14]. Ursache dürfte die starke Pyramidalisie-

rung der Radikale im Übergangszustand sein, so daß ähnliches auch in einigen anderen Systemen mit pyramidalisierten Radikalen wie Oxiranyl^[15], Tetrahydrofuran-2-yl- und Aziridinylradikalen^[16] auftreten sollte. Außerdem sind ähnliche Effekte wegen der Pyramidalisierung des Übergangszustandes für jegliche Art von 1,2-disubstituierten Cycloalkylradikalen zu erwarten. Ihre Größenordnung wird gegenwärtig von uns untersucht^[17].

Experimentelles

10, 11: Zu einer Lösung von **6** bzw. **7** (1.00 mmol) und AIBN (16 mg) in C₆H₆ (3.3 mL) wurden unter Stickstoff das Additiv (1.10 mmol) und anschließend Bu₃SnH (380 mg, 1.30 mmol) gegeben. Die Mischung wurde bei 10 °C mit einer Sonnenlichtlampe (300 W) bestrahlt. Weitere Portionen an AIBN (16 mg) wurden alle 8 h zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wurde das Lösungsmittel abgezogen. Nach Zugabe von CH₂Cl₂ (15 mL) wurde mit Na₂CO₃ · 10 H₂O (1.15 g) hydrolysiert. Das heterogene Gemisch wurde 1 h gerührt, über Celite filtriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde durch Blitzchromatographie (FC) gereinigt.

12, 13: Zu einer Lösung von **10** bzw. **11** (1.00 mmol) in Chloroform (1.0 mL) wurde unter Stickstoff TFA (1.30 mmol) gegeben. Die Mischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die organische Phase mit H₂O und NaHCO₃-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Einengen wurde der Rückstand durch FC gereinigt. Das Diastereomerenverhältnis wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

14, 15: Zu einer Lösung von **12** bzw. **13** (1.00 mmol) in CH₃CN/H₂O (4/1) wurden bei 0 °C CAN (3.00 mmol) auf einmal gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend auf eine Mischung aus EtOAc und gesättigter NaCl-Lösung gegossen. Die organische Phase wurde mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wurde durch FC gereinigt.

2,2-Dimethyl-4-(*p*-methoxyphenoxy)oct-7-en-3-ol **13:** Aus **7** (276 mg, 1.00 mmol) wurde nach FC (Et₂O/Hexan 1/5) **11** (434 mg, 77%) als Diastereomerenmischungs erhalten und direkt protodestannyliert. FC (Et₂O/Hexan 1/3) des Rohmaterials ergab **13** (198 mg, 93%) als Diastereomerenmischungs (*u*-**13**/*l*-**13**), das ebenfalls chromatographisch getrennt werden konnte.

u-**13:** ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 6.88–6.78 (m, 4 arom. H), 5.82 (dddd, *J* = 17.1, 10.2, 6.9, 6.3 Hz, H₂C=CH), 5.09–4.99 (m, H₂C=CH), 4.37–4.29 (m, CH–OAr), 3.78 (s, MeO), 3.27 (dd, *J* = 10.3, 0.9 Hz, HO–CH), 2.59 (d, *J* = 10.3 Hz, HO), 2.26–2.09 (m, H₂C=CH–CH₂), 1.94 (ddd, *J* = 13.8, 8.5, 5.4 Hz, O–CH–CHH), 1.83–1.70 (m, O–CH–CHH), 0.95 (s, *t*Bu); ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 154.09 (s), 151.00 (s), 137.67 (d), 116.61 (d), 115.30 (t), 114.85 (d), 78.59 (d), 75.17 (d), 55.66 (q), 35.11 (s), 30.75 (t), 29.66 (t), 26.45 (q).

l-**13:** ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.84 (s, 4 arom. H), 5.97–5.70 (m, H₂C=CH), 5.10–4.92 (m, H₂C=CH), 4.30 (td, *J* = 6.5, 3.2 Hz, CH–OAr), 3.78 (s, MeO), 3.57 (t, *J* = 3.5 Hz, HO–CH), 2.46–2.07 (m, H₂C=CH–CH₂), 2.05–1.67 (m, O–CH–CH₂), 1.91 (d, *J* = 3.9 Hz, HO), 0.97 (s, *t*Bu); ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 154.14 (s), 151.88 (s), 138.53 (d), 117.56 (d), 115.01 (t), 114.83 (d), 79.24 (d), 78.97 (d), 55.72 (q), 34.22 (s), 29.74 (t), 29.16 (t), 26.90 (q); Diastereomerenmischungs: C, H-Analyse ber. für C₁₇H₂₆O₃ (278.40): C 73.35, H 9.41; gef.: C 73.06, H 9.52.

trans-**1**-(But-3-en-1-yl)-3-*tert*-butyl-1,4-dioxaspiro[4.5]deca-6,9-dien-8-on *trans*-**15:** Aus *l*-**13** (80 mg, 0.30 mmol) wurde nach FC (Et₂O/Hexan 1/3) *trans*-**15** (60 mg, 80%) als gelbliche Flüssigkeit erhalten. Ein Gemisch aus *l*- und *u*-**13** lieferte ein Gemisch aus *trans*- und *cis*-**15**. Die Diastereomere wurden chromatographisch getrennt.

trans-**15:** ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.72–6.53 (m, HC=CH–C=O, 2H), 6.22–6.04 (m, HC=CH–C=O, 2H), 5.82 (dddd, *J* = 17.2, 10.2, 7.0, 6.3 Hz, H₂C=CH), 5.13–4.92 (m, H₂C=CH), 4.01 (dt, *J* = 8.3, 3.2 Hz, O–CH–CH₂), 3.62 (d, *J* = 7.9 Hz, *t*Bu–CH), 2.45–2.06 (m, CH₂–CH–CH₂), 1.87–1.53 (m, O–CH–CH₂), 0.98 (s, *t*Bu); ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 185.36 (s), 144.77 (d), 144.67 (d), 137.54 (d), 128.94 (d), 127.89 (d), 115.37 (t), 97.68 (s), 89.78 (d), 78.13 (d), 34.97 (t), 32.82 (t), 30.29 (s), 26.05 (q).

cis-**15:** ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 6.76 (dd, *J* = 10.2, 2.9 Hz, HC=CH–C=O, 1H), 6.19 (dd, *J* = 10.0, 2.3 Hz, HC=CH–C=O, 1H), 6.13 (dd, *J* = 10.2, 2.2 Hz, HC=CH–C=O, 2H), 5.85 (dddd, *J* = 17.2, 10.2, 7.0, 6.3 Hz, H₂C=CH), 5.06 (dm, *J* = 17.2 Hz, HHC=CH), 5.02 (dm, *J* = 10.2 Hz, HHC=CH), 4.29–4.21 (m, O–CH–CH₂), 3.92 (d, *J* = 5.3 Hz, *t*Bu–CH), 2.36–2.28 (m, H₂C=CH–CHH), 2.17–2.05 (m, H₂C=CH–CHH), 1.76–1.65 (m, O–CH–CH₂), 1.06 (s, *t*Bu); ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 185.35 (s), 145.71 (d), 143.49 (d), 137.63 (d), 129.52 (d), 127.84 (d), 115.40 (t), 96.73 (s), 86.81 (d), 79.19 (d), 32.71 (t), 31.21 (s), 30.12 (t), 26.99 (q); Diastereomerenmischungs: C, H-Analyse ber. für C₁₆H₂₂O₃ (262.35): C 73.25, H 8.45; gef.: C 73.20, H 8.42.

Stichworte: Asymmetrische Induktion • Chelatkontrolle • Diole • Hydrostannylierungen • Radikale

- [1] P. Renaud, M. Gerster, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6607–6608.
- [2] Seit dem Erscheinen unserer Arbeit [1] durchgeführte Experimente zeigten, daß es besser ist, Me₃Al statt Et₂AlCl/Na₂CO₃ zu verwenden, um das Aluminiumalkoxid herzustellen.
- [3] Übersichtsartikel zur Stereoselektivität von Radikalreaktionen: N. A. Porter, B. Giese, D. P. Curran, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 296–304; W. Smadja, *Synlett* **1994**, 1–26; D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [4] Für auf 1-Oxy-Radikalen basierende stereoselektive Reaktionen siehe B. Giese, W. Damm, J. Dickhaut, F. Wetterich, S. Sun, D. P. Curran, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6097–6100; B. Giese, B. Carboni, T. Göbel, R. Muhn, F. Wetterich, *ibid.* **1992**, *33*, 2673–2676.
- [5] Zur Chelatkontrolle in Radikalreaktionen siehe Y. Guindon, J.-F. Lavallée, M. Llinas-Brunet, G. Horner, J. Rancourt, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9701–9702; Y. Guindon, B. Guérin, C. Chabot, N. Mackintosh, W. W. Ogilvie, *Synlett* **1995**, 449–451; H. Nagano, Y. Kuno, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 987–988; T. Toru, Y. Watanabe, M. Tsusaka, Y. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10464–10465; M. Kito, T. Sakai, K. Yamada, F. Matsuda, H. Shiramata, *Synlett* **1993**, 158–162; T. Gillmann, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 607–610; Y. Yamamoto, S. Onuki, M. Yumoto, N. Asao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 421–422; M. Kawatsura, F. Matsuda, H. Shirahama, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6900–6901; A. G. Molander, J. A. McKie, *ibid.* **1995**, *60*, 872–882; H. Urabe, K. Yamashita, K. Suzuki, K. Kobayashi, F. Sato, *ibid.* **1995**, *60*, 3576–3577; J. Hongliu, R. Radinov, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11029–11030; M. P. Sibi, C. J. Jasperse, J. Ji, *ibid.* **1995**, *117*, 10779–10780; H. Stadtmüller, P. Knochel, *Synlett* **1995**, 463–464; M. P. Sibi, J. Ji, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 198–200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 190–192.
- [6] K. S. Feldman, H. M. Berven, P. H. Weinreb, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11364–11369.
- [7] R. N. Saicic, R. Matovic, Z. Cekovic, *Gazz. Chim. Ital.* **1991**, *121*, 325–328.
- [8] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) von **16** wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-89“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [9] Erste ¹³C-NMR-Befunde stützen die Annahme einer Chelatbildung. Einzelheiten werden getrennt veröffentlicht werden.
- [10] Die Reaktion mit *like*(*lk*)-Topizität gibt das *unlike*(*u*)-Produkt und umgekehrt.
- [11] J. E. Eksterowicz, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 427–430; W. Damm, J. Dickhaut, F. Wetterich, B. Giese, *ibid.* **1993**, *34*, 431–434.
- [12] R. D. McKelvey, T. Sugarawa, H. Iwamura, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*, 330–334; Y.-D. Wu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1656–1661.
- [13] Kürzlich wurde festgestellt, daß die Stereoselektivität bei 1-Amino-substituierten cyclischen Radikalen stark von der Natur des Substituenten R am Radikalzentrum abhängt. Es wurde eine Pyramidalisierung des reaktiven Zentrums im Übergangszustand vorgeschlagen: D. Crich, S. Natarajan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6237–6241.
- [14] D. J. Cram, F. A. A. Elhazef, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5828–5835; D. J. Cram, K. R. Kopecky, *ibid.* **1959**, *81*, 2748–2755; D. J. Cram, D. R. Wilson, *ibid.* **1963**, *85*, 1245–1249; J. H. Stocker, P. Sidisunthorn, B. M. Benjamin, C. J. Collins, *ibid.* **1960**, *82*, 3913–3918; für eine Übersicht siehe E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**.
- [15] Erste Experimente haben gezeigt, daß das 2-*tert*-Butyl-1-methyloxiranyl-Radikal bevorzugt mit *ul*-Topizität, also *syn* zur *tert*-Butylgruppe reagiert. Für Reaktionen von monosubstituierten Oxiranylradikalen siehe F. E. Ziegler, P. G. Harran, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4505–4508.
- [16] Die *syn*-Bromierung von 2-substituierten Aziridinylradikalen wurde beschrieben: F. E. Ziegler, M. Belena, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7962–7967.
- [17] Für ein neues Ergebnis, das in diese Kategorie eingegliedert werden kann, siehe H. Urabe, K. Kobayashi, F. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1043–1044; siehe auch J. O. Metzger, K. Schwarzkopf, W. Saak, S. Pohl, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1069–1073.