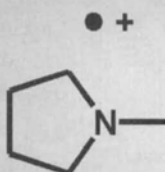
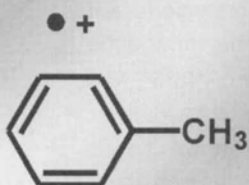


Verschiedene Elektrophorsysteme

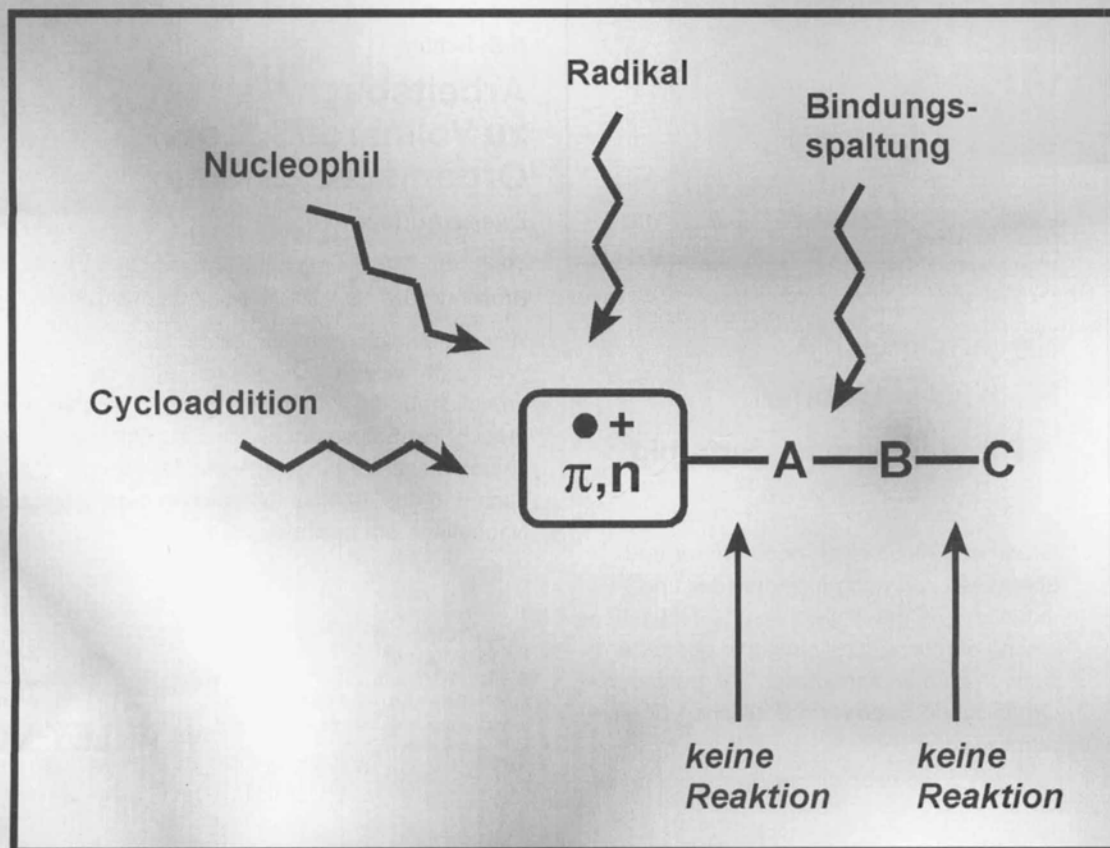
π - Systeme

n - Systeme

σ - Systeme



Ein vereinheitlichendes Reaktivitätsschema



Zum Verständnis der Reaktionsmuster von Radikalkationen**

Michael Schmittle* und Armin Burghart

Professor Dr. Waldemar Adam zum 60. Geburtstag gewidmet

In den letzten 15 Jahren hat sich die Aktivierung durch Eielektronentransfer als ein bedeutendes Konzept zur Entwicklung neuer Reaktionen bewährt und vielfach Anwendung bei selektiven Umsetzungen zunehmend komplexerer Verbindungen gefunden. Der vorliegende Übersichtsartikel soll die große Reaktionsvielfalt der Radikalkationen, unabhängig davon, ob sie

nach chemischer, elektrochemischer oder photoinduzierter Eielektronenoxidation entstehen, in übersichtlicher Form präsentieren. Um den Leser mit Elektronentransferkonzepten vertraut zu machen, wird eine neuartige, übersichtliche Einteilung der Radikalkationen-Reaktionen vorgenommen, so daß verschiedenartigste Reaktivitätsmuster auf schnell einsichtige Art und

Weise nachvollzogen werden können. Nach Möglichkeit werden thermodynamische und kinetische Daten aufgeführt.

Stichwörter: Elektronentransfer • Kinetik • Radikationen • Reaktionsmechanismen • Thermodynamik

1. Einleitung

Während in den letzten Jahren eine stetig wachsende Bereitschaft zu verzeichnen war, komplexe Reaktionssysteme zur Ausführung hochselektiver Reaktionen zu verwenden, wurde der Nutzung von Elektronentransferkonzepten in der organischen Synthese vergleichsweise wenig Aufmerksamkeit entgegengebracht. Dies erstaunt um so mehr, als daß die Übertragung eines Elektrons eine der einfachsten Elementarreaktionen in der Chemie ist und vom Ansatz her mit der photochemischen Aktivierung verknüpft ist. Aber während die präparative Photochemie einen wichtigen Platz in der Synthesechemie eingenommen hat,^[1] fehlt es der Elektronentransferchemie,^[2] trotz der unbestreitbaren Verdienste der organischen Elektrochemie,^[3] von seiten der Synthetiker immer noch weitgehend an Akzeptanz.

In der Tat basiert derzeit nur ein kleiner Bruchteil der zur Verfügung stehenden präparativen Methoden auf Elektronentransferprozessen,^[4] z.B. die Birch-Reduktion,^[5] die Acyloinkondensation,^[6] die Ullmann-Kupplung,^[7] die Bildung von Grignard-Reagentien^[8] und $S_{RN}1$ -Reaktionen.^[9] Dennoch scheuen sich die meisten präparativ arbeitenden Che-

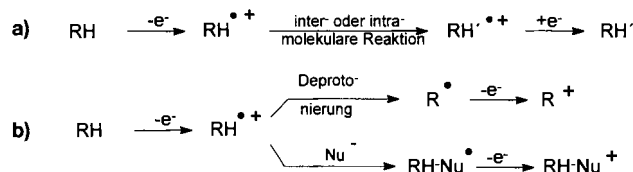
miker, für den Entwurf neuer Reaktionen Elektronentransfer(ET)-Prozesse im weitesten Sinn ins Kalkül zu nehmen. Symptomatisch für die weitverbreitete Geringschätzung von Elektronentransferkonzepten ist die Tatsache, daß man üblicherweise die IR-, NMR- und UV-spektroskopischen Eigenschaften von Verbindungen untersucht, nicht aber deren elektrochemische. Eine oftmals angeführte Begründung für diese offenkundige Vernachlässigung ist die inhärente Komplexität von ET-initiierten Prozessen und das Fehlen von Daten, mit denen verlässliche Vorhersagen zur Entwicklung neuer Reaktionen möglich würden. Dieser Artikel wurde mit der Absicht geschrieben, ein stimmiges Bild von Konzepten der Elektronentransfer-Aktivierung zu entwerfen, indem Ergebnisse der präparativen Elektronentransferchemie und physikalisch-organische Betrachtungen vergleichend gegenübergestellt werden.

Interessanterweise wurde in den letzten Jahren eine wachsende Zahl ET-induzierter Reaktionen entdeckt, die mit hoher Selektivität ablaufen und vereinzelt zuvor nicht realisierbare Umsetzungen möglich machen, wie die Diels-Alder-Reaktionen mit Indolen^[10] und Ketenen^[11] als Dienophilen, mit Vinylindolen als Dienen^[12] usw.^[2] Und auch die Natur führt uns in enzymatischen Prozessen die Leistungsfähigkeit der ET-Aktivierung^[13] vor Augen, z.B. bei den Reaktionen der Monoaminoxidase^[14] und der DNA-Photolyase.^[15,16] Darüber hinaus spielen selektive ET-Prozesse und radikalionische Zwischenverbindungen eine wichtige Rolle in der Kohlechemie,^[17] beim Photoabbau von Polymeren^[18] und beim DNA-Strangbruch.^[19] Folglich gibt die derzeitige Entwicklung auf dem Gebiet der Elektronentransferchemie Anlaß zur Annahme, daß eine noch viel größere Zahl derartiger Prozesse entdeckt werden wird.

[*] Prof. Dr. M. Schmittle, Dipl.-Chem. A. Burghart
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 0931/888-4606
E-mail: mjls@chemie.uni-wuerzburg.de

[**] In diesem Beitrag wurden für einige Eielektronenoxidationsmittel folgende Abkürzungen verwendet: NR⁺: Triarylammoniumsalz; CAN: Ce(NH₄)₂(NO₃)₆; Th⁺: Thianthrenium-Perchlorat; DCB: 1,4-Dicyanbenzol; 1-CN: 1-Cyannaphthalin; TCB: 1,2,4,5-Tetracyanbenzol; DCN: 1,4-Dicyannaphthalin; DCA: 9,10-Dicyananthracen; TPP⁺: 2,4,6-Triphenylpyryliumsalz; CA: Chloranil.

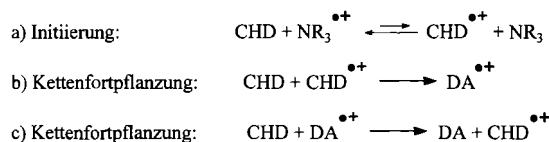
Gewiß besteht ein Grund für die limitierte Anwendung der ET-Konzepte bei Synthesen in der schon erwähnten Schwierigkeit, die vielfältigen Reaktionsschritte, welche offenschalige Spezies sowohl in katalytischen (Schema 1a) als auch in stöchiometrischen Umsetzungen (Schema 1b) eingehen können, zu kontrollieren.



Schema 1. Reaktionen offenschaliger Spezies in katalytischen (a) und in stöchiometrischen Umsetzungen (b).

Um uns mit diesem Problem eingehender auseinanderzusetzen, wollen wir eine gut untersuchte ET-induzierte Reaktion näher betrachten, und zwar die Radikalkationen-katalysierte Diels-Alder-Reaktion, die ein herausragendes Beispiel für das Potential der ET-Aktivierung ist. Nach Zusatz von 5–10 Mol-% Tris(*p*-bromphenyl)aminium-hexachloroantimonat (CH_2Cl_2 , RT, 15 min) kann die Diels-Alder-Cyclodimerisierung von Cyclohexadien beeindruckenderweise um einen Faktor von 10^{15} gegenüber der thermischen Reaktion beschleunigt werden.^[20] Basierend auf wegweisenden mechanistischen Untersuchungen, vor allem von Bauld^[20] und Ebersson,^[21] kann der folgende Mechanismus vorgeschlagen werden.^[22] Nach einer Eielektronenoxidation zu Anfang (Schema 2a; CHD = 1,3-Cyclohexadien, DA = Diels-Alder-

Produkt), deren endergonisches Gleichgewicht man auf der Basis von Redoxpotentialdaten kontrollieren kann, findet die zu $\text{DA}^{\bullet+}$ führende Cycloaddition von $\text{CHD}^{\bullet+}$ mit CHD fast ohne Aktivierungsbarriere statt ($\Delta H^\ddagger = 1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, Schema 2b).^[22e] Um aber die erwünschte Gesamtreaktion zu bewerkstelligen, muß das hochreaktive offenschalige $\text{DA}^{\bullet+}$ gleich nach der Cycloaddition kontrolliert reduziert werden, was durch reduktiven ET entweder vom Dien oder Triarylamin auf $\text{DA}^{\bullet+}$ erreicht werden kann (Schema 2c).^[23] Neue Arbeiten^[11b] unterstreichen die Bedeutung des letzten Reduktionsschrittes für die ganze Reaktionssequenz, weswegen Redoxpotentiale und Reorganisationsenergien sowohl der Edukte als auch der Produkte zu beachten sind.



Schema 2. Mechanismus der ET-induzierten Diels-Alder-Cyclodimerisierung von 1,3-Cyclohexadien (CHD). DA = Diels-Alder-Produkt.

Generell zeigen die bereits erwähnte Cycloaddition und alle nachstehenden Beispiele auf, daß man für eine erfolgreiche Reaktionsführung immer eine Serie von Einzelschritten kontrollieren muß (Schema 3): a) den Elektronentransfer (ET), b) die Primärreaktion des Radikalkations, c) die Reaktion der als Folgeprodukt gebildeten offenschaligen Spezies (Sekundärreaktion) und d) den Abfang der kationischen Zwischenstufe.

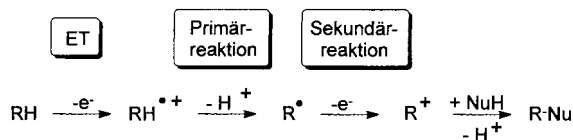
Michael Schmittl, geboren 1956, studierte Chemie an der Universität Freiburg. Nach seinem Diplom (1980) gab er für kurze Zeit anderen Interessen nach und studierte als Stipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes Französisch an der Sorbonne in Paris, wo er mit dem *Diplôme de langue et civilisation française* abschloß. Nach seiner Rückkehr nach Freiburg untersuchte er die *cis* → *trans*-Isomerisierung von Azoalkanen und promovierte 1985 bei Christoph Rüchardt mit einer Arbeit, die mit dem Gödecke-Preis ausgezeichnet wurde. Bei einem Postdoc-Aufenthalt, finanziert durch ein NATO-Stipendium, bei Joseph P. Dinnocenzo an der University of Rochester begann er, sich für die Elektronentransferchemie zu interessieren. Er erhielt ein Liebig-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie, kehrte 1987 an die Universität Freiburg zurück, habilitierte sich 1992 und wurde 1993 zum Professor für Organische Chemie an der Universität Würzburg ernannt. Seine Forschungsinteressen umfassen die Elektronentransferaktivierung, die Radikalkationenkatalyse, die elektroanalytische Chemie, einfache stabile Enole, Triggermechanismen für Endiin-Cycloaromatisierungen, thermische Diradikal-Cyclisierungen, elektroaktive Schutzgruppen, die Aktivierung von Sauerstoff, Radikalkationen, redoxaktive Materialien für die Sensorik, supramolekulare Koordinationsverbindungen und Topologie in der Chemie.

Armin Burghart, geboren 1968, studierte Chemie an der Universität Freiburg. Nach dem Diplom (1993) wechselte er nach Würzburg, wo er 1997 in der Arbeitsgruppe von Michael Schmittl seine Dissertation über stereoselektive Reaktionen von Enol-Radikalkationen abschloß. Seine Arbeiten wurden durch ein Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie ausgezeichnet.



A. Burghart

M. Schmittl



Schema 3. Die Einzelschritte ET-induzierter Reaktionssequenzen.

Aus Platzgründen werden wir die verschiedenen Möglichkeiten der Eielektronenübertragung nur sehr kurz abhandeln und uns eher darauf konzentrieren, wie das Schicksal der Radikalkationen durch Strukturfaktoren vorbestimmt ist (Primärreaktionen). Ebenso ist für den Entwurf einer effizienten, präparativ brauchbaren Reaktion entscheidend, die Folgereaktionen offenschaliger Intermediate (Sekundärreaktionen) in gewünschter Weise zu lenken, um schließlich geschlossenschalige Spezies abzufangen.

Im folgenden werden wir unsere Diskussion auf die Eielektronenoxidationschemie von Neutramolekülen beschränken, da über eine ähnliche Analyse der Chemie von Radikalanionen an anderer Stelle berichtet werden soll. Der vorliegende Aufsatz schließt aber gleichfalls distonische^[24] Radikalkationen, d. h. offenschalige Spezies, in denen Ladung und Radikalzentrum nicht am gleichen Atom lokalisiert werden können, aus, deren Eigenschaften denen ungeladener elektrophiler Radikale gleichen. Darüber hinaus werden wir die Eielektronenoxidationschemie von Carbonsäuren (die Kolbe-Reaktion) nicht behandeln, welche in umfassender Weise in neueren Übersichtsartikeln^[25] beschrieben ist, zumal in vielen Fällen nicht klar ist, inwieweit die Oxidation der Neutramoleküle oder der Carboxylate vonstatten geht. Diese wichtige Reaktion wurde vor kurzem für Makrocyclisierungen^[26] und für diastereoselektive Kupplungen^[27] verwendet. Ebenso finden Oxidationen mit Mn^{III} -Salzen, die weithin Anwendung in der Synthese gefunden haben,^[28] hier keine Berücksichtigung, da die Radikale durch Inner-sphere-ET über Manganenolate gebildet werden, ohne daß radikalkationische Spezies auftreten.

2. Bildung von Radikalkationen in Lösung

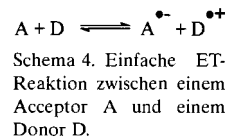
Zunächst zwei Vorbemerkungen: Anders als Neutramoleküle sind Radikale viel leichter zu oxidieren.^[29] Es gibt allerdings eine Ausnahme: Die Oxidationspotentiale von α -Carbonylradi-kalen elektronenarmer Substrate liegen höher als die der zugrundeliegenden Enolvorstufen.^[30] Im Normalfall jedoch werden unter Bedingungen der chemischen und der anodischen Oxidation neutrale Radikale sofort zu kationischen Intermediaten oxidiert.

Nicht immer laufen unter oxidativen Bedingungen Radikalkationenprozesse ab. Unabhängig von der Methode zur Herstellung von Radikalkationen in Lösung sollte man immer mit dem Problem rechnen, daß diese in höchstem Maß aciden Spezies säurekatalysierte Reaktionen auslösen,^[31,32] die leicht für ET-katalysierte Prozesse gehalten werden können.^[33]

2.1. Chemische Oxidation

Die Bildung von Radikalkationen in Lösung kann durch mehrere Methoden bewerkstelligt werden, von denen die

chemische Oxidation neutraler Verbindungen eine der wichtigsten Modi operandi ist. Die Thermochemie einer einfachen ET-Reaktion^[34] (Schema 4) läßt sich durch $\Delta G = -nF(E_{\text{A/A}^+}^0 - E_{\text{D/D}^+}^0)$ beschreiben. Folglich wird die Gibbs-Enthalpie ΔG nur dann negativ sein, wenn E^0 des Redoxpaares A/A⁺ positiver ist als E^0 von D^{•+}/D. Strenggenommen sind Redoxpotentiale E^0 als Reduktionspotentiale definiert,^[34,35] doch werden für organische Substrate oft die Oxidationspotentiale der neutralen Verbindungen benutzt.^[36] Wegen der hohen Reaktivität der meisten organischen Radikalkationen gibt man häufig nur die anodischen Peakpotentiale an, die thermodynamisch nicht relevant sind, aber akzeptable Näherungen sind (± 0.2 V), sofern der heterogene Elektronentransfer schnell ist. Einzelheiten hierzu finden sich in einigen Lehrbüchern.^[2,3]



In den meisten Syntheseverfahren findet der Eielektronentransfer in einem vorgelagerten, endergonischen Gleichgewicht statt, das durch schnelle Folgereaktionen der Radikalkationen rasch auf die Produktseite verlagert wird. Dadurch werden hohe Konzentrationen an Radikalkationen vermieden, die im allgemeinen zu unerwünschten Reaktionen führen.

Während viele Oxidationsmittel, wie Übergangsmetalloxide, nach einem Inner-sphere-ET-Mechanismus reagieren und keine freien Radikalkation-Intermediate bilden, werden stabile Aminiumsalze^[37a,b] und Phenanthrolineisen(III)-Verbindungen^[37c,d] häufig als gut definierte Eielektronenoxidantien verwendet. Oxidationsmittel^[38] wie Ce^{IV} , Cu^{II} , Ag^{II} bilden Grenzfälle, die schwierig zu klassifizieren sind.^[2b] Wir haben sie trotz einer gewissen Unsicherheit nicht von unserer Analyse in Abschnitt 4 ausgeschlossen.

2.2. Anodische Oxidation

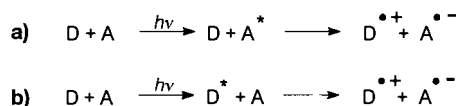
Radikalkationen können auch elektrochemisch durch heterogenen ET zwischen einer Elektrode und einem Substrat in Lösung gebildet werden.^[3a-e] Elektrochemische Methoden haben den Vorteil, daß genau das für die Umsetzung des Reaktanten gewünschte Elektrodenpotential angelegt werden kann (potentiostatisches Verfahren). Wenn Bedingungen mit konstantem Strom gewählt werden, ist das Elektrodenpotential meist nicht konstant, weswegen Selektivitätsprobleme auftreten können. Um hohe Chemo- und Regioselektivitäten zu erzielen, werden deshalb Methoden mit festgelegtem Potential oft bevorzugt.

Eine Besonderheit der anodischen Oxidation besteht darin, daß die Radikalkationen in sehr viel höheren Stationärkonzentrationen als in homogener Lösung gebildet werden, was oft die Folgereaktionen beeinflusst. Beispielsweise sind Radikalkationen-katalysierte Prozesse weniger effizient und haben eine geringere Kettenlänge unter anodischen Oxidationsbedingungen. Die Anwendungsmöglichkeiten elektroorganischer Methoden wurden glücklicherweise bedeutend erweitert, besonders durch Arbeiten von Steckhan,^[39] indem

man elektrochemische Mediatoren in homogener Lösung benutzt, was den Bedingungen der chemischen Oxidation sehr nahekommt.

2.3. Oxidation durch photoinduzierten Elektronentransfer

Der photoinduzierte Elektronentransfer (PET) ist ein recht neues Oxidationsverfahren mit großem Potential.^[2b,40] Bei dieser Methode wird die Tatsache genutzt, daß a) elektronisch angeregte Acceptoren A als starke Oxidantien fungieren (Schema 5 a) und b) elektronisch angeregte Dono-



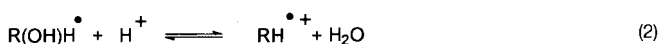
Schema 5. Photoinduzierter Elektronentransfer nach Anregung des Acceptors A (a) oder des Donors D (b).

ren D leicht ein Elektron abgeben (Schema 5 b). Bei a) ist das Oxidationsmittel ein kurzlebige Intermediat, welches folglich nicht mit anderen kurzlebigen Intermediaten wie Radikalen reagieren wird.^[41] Die Substratoxidation wird daher unter lokal oxidativen Bedingungen erreicht, doch herrschen nach dem ET reduktive Bedingungen vor.

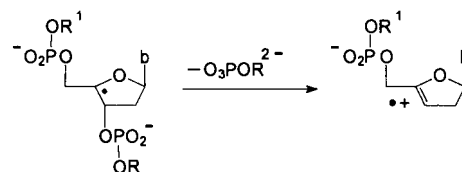
Es gibt viele Möglichkeiten, den energieverschwendenden Rückelektrotransfer durch die richtige Wahl der Lösungsmittel und Acceptoren, insbesondere durch Zugabe von Li⁺-Ionen,^[42] Cosensibilisatoren oder Opfer-Acceptoren sowie durch Komplexbildung von Acceptoren im angeregten Zustand mit Mg²⁺^[43] etc. zu vermeiden. Für Einzelheiten sollte die spezielle Literatur zum PET konsultiert werden.^[2b,40]

2.4. Spezielle Methoden für die Bildung von Radikalkationen

Wenn auch weniger gebräuchlich, existieren einige nicht-oxidative Verfahren, um Radikalkationen zu bilden (Schema 6, [Gl. (1)–(5)], z. B. entsprechend Gleichung (5) in der Hofmann-Löffler-Freytag-Reaktion.^[44] Beispielsweise liegt beim DNA-Strangbruch von 4'-Nucleotidradikalen eine heterolytische C-O-Bindungsspaltung unter Bildung des entsprechenden Radikalkations vor^[19c] [Gl. (4) und Schema 7].



Schema 6. Nichtoxidative Verfahren zur Bildung von Radikalkationen.



Schema 7. C-O-Bindungsspaltung beim DNA-Strangbruch von 4'-Nucleotidradikalen.

3. Unsere Klassifizierungsschemata – Primär- und Sekundärreaktionen

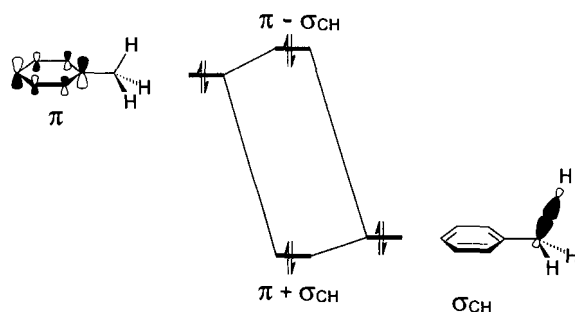
Mehrere Monographien und Übersichtsartikel, besonders zur elektroorganischen^[3] und photoinduzierten Elektronentransferchemie,^[40] haben die Charakteristika der Elektronentransferaktivierung anhand verschiedener Klassifizierungsschemata herausgehoben, um die Vielzahl der möglichen Reaktionen einzuteilen. In den meisten Fällen zielte die Einteilung auf die präparativen Aspekte ab, z. B. standen Klassifizierungen gemäß den Bindungsbildungsprozessen oder den für die Reaktion wesentlichen funktionellen Gruppen im Vordergrund. Wenn dieser Ansatz auch für das Auffinden einer bestimmten Reaktion zu bevorzugen ist, geht er nicht auf die zugrundeliegenden Prinzipien der Radikalkationenchemie in Lösung ein.

Im Unterschied zu früheren Präsentationen wollen wir unsere Analyse nach den Primärreaktionen der drei wesentlichen elektrophilen Systeme ordnen, welche bei Eielektronenoxidationsprozessen beteiligt sind. Hierdurch können die Reaktivitätsmuster auf einsichtige Art und Weise offen gelegt werden.

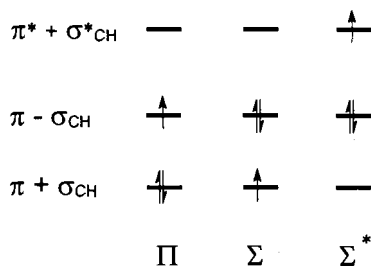
Der Elektrophor im zu oxidierenden Substrat ist definiert durch das Atom oder Molekülfragment, welches die höchsten HOMO-Koeffizienten aufweist, woraus die Unterteilung in π -, n- und σ -Donoren resultiert. Dementsprechend ist Toluol ein typischer π -, Triethylamin ein n- und Cyclopropan ein σ -Donor. Um die direkt am Elektrophor angeknüpften Bindungen hervorzuheben, werden wir uns mit einer speziellen Präsentation behelfen. Demnach werden die benzyllischen Wasserstoffe in einem π -Donor wie Toluol auf folgende Weise gekennzeichnet: π -C-H

3.1. Molekülorbital-Darstellung eines Radikalkations

Um einige konzeptionelle Eigenheiten der Radikalkationenchemie zu verstehen, ist ein Abstecher zum Molekülorbital(MO)-Schema von Toluol und zur Elektronenkonfiguration von Toluol^{•+} sehr hilfreich (Schema 8). Eine Analyse von Toluol^{•+} anhand des „Drei-Elektronen-drei-Orbitale-drei-Konfigurationen“-Modells^[45] ergibt, daß dieses Radikalkation einen Π -Grundzustand aufweist. Entsprechend würde man vor allem einen nucleophilen und radikalischen Angriff am aromatischen Kern erwarten, aber die Deprotonierung in Benzylposition ist ebenfalls ein wichtiger Reaktionsweg. Offenbar können die angeregten Elektronenkonfigurationen, in denen die C-H-Bindung stark geschwächt vorliegt (die Σ - und die Σ^* -Konfiguration, Schema 9), mit der Π -Grundzu-



Schema 8. Vereinfachtes Orbitalwechselwirkungsschema für Toluol.



Schema 9. Drei-Elektronen-drei-Orbitale-drei-Konfigurationen-Modell[45].

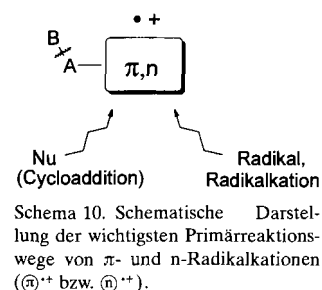
standskonfiguration unter Vermeidung eines Übergangs mischen („avoided crossing“).

Bei \odot^{++} ist die Chemie recht einfach nachvollziehbar; da das Elektron von einer spaltbaren Bindung entfernt wird, resultiert im wesentlichen ausschließlich die entsprechende σ -Bindungsspaltung.

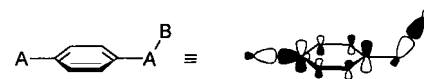
3.2. Primärreaktionswege von π - und n -Radikalkationen

Die Chemie eines Radikalkations in Lösung wird hauptsächlich durch seine Primärreaktion bestimmt, die leicht kategorisiert werden kann, sobald man den Elektrophor mit dem niedrigsten Oxidationspotential identifiziert hat. Denn bemerkenswerterweise hängt die Art der in Lösung beobachteten Radikalkationenreaktionen nicht von der Natur des Elektrophors, z.B. π^{++} oder n^{++} , ab, sondern von den Strukturmotiven an der Peripherie des Elektrophors. Insgesamt wird nur eine beschränkte Zahl an Reaktionstypen beobachtet, die bei π^{++} und n^{++} gleichermaßen auftreten (Schema 10, Tabelle 1).

- 1) A-B-Bindungsspaltungsprozesse an der Peripherie des Elektrophors (A-B = C-H, A-H, C-X, C-C und X-Y, siehe Tabelle 1),
- 2) durch den Angriff von Nucleophilen initiierte Reaktionen (einschließlich Umlagerungs- und Cycloadditionsprozessen) und
- 3) Reaktionen mit Radikalspezies (ET, Dimerisierungen, Reaktionen mit Radikalen und Wasserstofftransfer).

Schema 10. Schematische Darstellung der wichtigsten Primärreaktionswege von π - und n -Radikalkationen (\odot^{++} bzw. \ominus^{++}).

Im Unterschied zu A-B-Spaltungen sind π -A $^{++}$ - und \ominus -A $^{++}$ -Bindungsbruchprozesse direkt am Elektrophor sehr selten, weil die zu spaltende Bindung orthogonal zu den Orbitalen des Elektrophors steht, wohingegen sich die A-B-Bindung zu den p-Orbitalen des Elektrophors ausrichten kann (Schema 11).

Schema 11. Betrachtungen zur Orbitalüberlappung veranschaulichen, warum der A-B-Bindungsbruch bevorzugt gegenüber der π -A $^{++}$ -Spaltung abläuft.

Während Schema 10 ein grobes Bild der unterschiedlichen Primärreaktionswege widerspiegelt, die für π - und n -Radikalkationen verfügbar sind, enthält Tabelle 1 eine detailliertere Auflistung. Es soll aber angemerkt werden, daß häufig innerhalb einer Reihe ähnlicher Verbindungen durch Substituentenvariation an einer Position des Elektrophors ein Wechsel von π^{++} zu n^{++} auftritt (siehe Abschnitt 3.4).^[46]

3.3. Sekundärreaktionswege

Wie Tabelle 1 zeigt, handelt es sich bei der Mehrzahl der Primärreaktionsprodukte um offenschalige oder andere hoch-

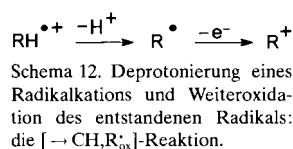
Tabelle 1. Die wichtigsten Primärreaktionen in der Radikalkationenchemie von π -A-B $^{++}$ und die verwendete Symbolik. Gleiche Muster gelten auch für \ominus -A-B $^{++}$.

Symbol	Bezeichnung	Primärreaktion	A	B
CH	C-H-Deprotonierung	π -C-H $^{++} \rightarrow \pi$ -C $^+$ + H $^+$	C	H
AH	A-H-Deprotonierung	π -A-H $^{++} \rightarrow \pi$ -A $^+$ + H $^+$	O, N, S, X	H
AB	A-B-Bindungsspaltung	π -A-B $^{++} \rightarrow \pi$ -A $^+$ + B $^+$ oder π -A $^+$ + B $^+$	A	B
CC	C-C-Bindungsspaltung	π -C-C $^{++} \rightarrow \pi$ -C $^+$ + C $^+$	C	C
CX	C-X-Bindungsspaltung	π -C-X $^{++} \rightarrow \pi$ -C $^+$ + X $^+$	C	Si, Sn
Nu	Angriff durch Nu	Nu + π -A-B $^{++} \rightarrow$ Nu- π -A-B $^{++}$	A	B
CA	Cycloaddition	Cycloaddition	A	B
R	Umlagerung	Umlagerung	A	B
ET	ET	π -A-B $^{++} \pm e^- \rightarrow \pi$ -A-B oder π -A-B $^{2+}$	A	B
Rad	Angriff durch ein Radikal	R $^+$ + π -A-B $^{++} \rightarrow$ R- π -A-B $^+$	A	B
RA	Reaktion mit einem Radikalanion	RA $^{--} + \pi^{++} \rightarrow$ RA- π^{++}	A	B
Dim	Dimerisierung	2 π -A-B $^{++} \rightarrow$ (B-A- π) $^{2+}$	A	B
H	Wasserstofftransfer	H $^+$ + π -A-B $^{++} \rightarrow$ H- π -A-B $^+$	A	B

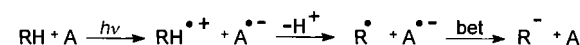
reaktive Spezies, deren Folgereaktionen beim Design einer erfolgreichen Reaktion geordnet zusammenspielen sollten. Die Sekundärreaktion und damit das Schicksal des Primärintermediats können zum Teil durch die geeignete Wahl des anfänglichen ET-Oxidationssystems gelenkt werden. Dabei macht es einen grundlegenden Unterschied, ob man eine Reaktion unter Bedingungen des PET oder der chemischen Oxidation ablaufen läßt.

3.3.1. Radikale als Primärintermediate

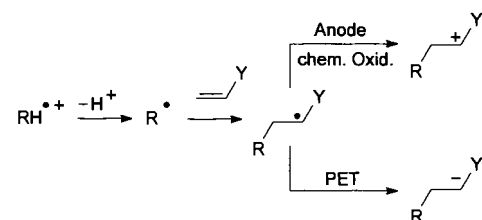
Bei chemischer oder anodischer Oxidation werden die nach $\text{C-H}^{\bullet+}$ -Deprotonierung ($[\rightarrow \text{CH}]$, zur Bezeichnungsweise siehe unten sowie Tabelle 1–3) entstehenden Radikale in den meisten Fällen weiteroxidiert ($[\text{R}_{\text{ox}}^{\bullet}]$), so daß sich letztlich die Produkte von Kationen-Zwischenstufen ableiten lassen ($[\rightarrow \text{CH}, \text{R}_{\text{ox}}^{\bullet}]$, Schema 12).



Unter Bedingungen des photoinduzierten Elektronentransfers dagegen werden Radikale wie Radikalkationen als Primärintermediate häufig vom Acceptor $\text{A}^{\bullet-}$ reduziert. Im ersten Fall leiten sich die Produkte daher von Anionen als Intermediaten ab ($[\rightarrow \text{CH}, \text{R}_{\text{red}}^{\bullet}]$, Schema 13). Zusätzlich können radikalische Intermediate effizient durch Addition an ungesättigte Verbindungen abgefangen werden, wenn ihre Oxidation oder Reduktion langsamer ist als Addition. Erst das entstehende Sekundärradikal wird dann oxidiert oder reduziert ($[\rightarrow \text{CH}, \text{R}_{\text{add,ox}}^{\bullet}]$ bzw. $[\rightarrow \text{CH}, \text{R}_{\text{add,red}}^{\bullet}]$, Schema 14).



Schema 13. Durch photoinduzierten Elektronentransfer gebildete Radikalkationen reagieren nach Deprotonierung zu Radikalen, die durch einen Acceptor zum Anion reduziert werden: die $[\rightarrow \text{CH}, \text{R}_{\text{red}}^{\bullet}]$ -Reaktion. bet = back electron transfer (Rückelektroentransfer).



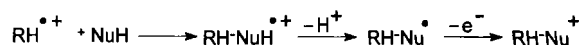
Schema 14. Addition radikalischer Intermediate an ungesättigte Verbindungen und erst nachfolgende Oxidation oder Reduktion: die $[\rightarrow \text{CH}, \text{R}_{\text{add,ox}}^{\bullet}]$ - bzw. $[\rightarrow \text{CH}, \text{R}_{\text{add,red}}^{\bullet}]$ -Reaktion.

Um den Mechanismus anzugeben, nach dem die verschiedenen Radikal-Intermediate gebildet werden und reagieren, haben wir einen einfachen Code eingeführt, der die Primär- (Tabelle 1) und Sekundärreaktionswege (Tabelle 2) verdeutlichen soll. Es ist jedoch anzumerken, daß wir darauf verzichtet haben, einfache Heteroatomdeprotonierungen als Sekundärreaktionen mit aufzuführen, damit wichtigere Folgereaktionen herausgestellt werden können. So ist der Code für die in Schema 15 gezeigte Reaktionsfolge: $[\rightarrow \text{Nu}, \text{R}_{\text{ox}}^{\bullet}]$.

Tabelle 2. Die wichtigsten Sekundärreaktionen in der Radikalkationenchemie und das Oxidationssystem, um solche Reaktionen auszuführen. Teil 1: Radikale (R^{\bullet}) als Primärintermediate.

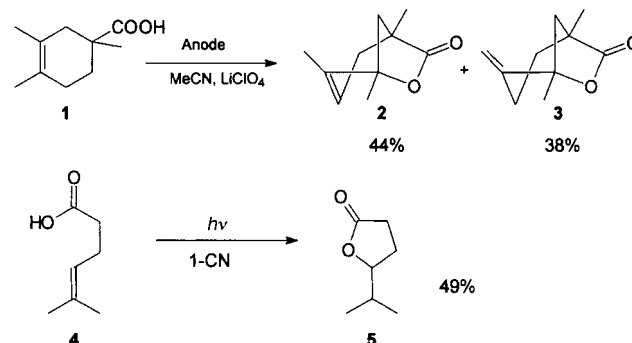
Code	Sekundärreaktion	Produkt	Oxidationssystem
$\text{R}_{\text{ox}}^{\bullet}$	$\text{R}^{\bullet} \rightarrow \text{R}^+$	Kation	Anode, chemische Oxidation
$\text{R}_{\text{red}}^{\bullet}$ $\text{R}_{\text{rad}}^{\bullet}$	$\text{R}^{\bullet} \rightarrow \text{R}^-$ typische Radikalreaktionen	Anion verschieden	PET unter allen Bedingungen
$\text{R}_{\text{add,ox}}^{\bullet}$	$\text{R}^{\bullet} + \text{C}=\text{C} \rightarrow \text{R}-\text{C}-\text{C}^{\bullet} \rightarrow \text{R}-\text{C}-\text{C}^+[a]$	Kation	Anode, chemische Oxidation
$\text{R}_{\text{add,red}}^{\bullet}$ $\text{R}_{\text{RA}}^{\bullet}$	$\text{R}^{\bullet} + \text{C}=\text{C} \rightarrow \text{R}-\text{C}-\text{C}^{\bullet} \rightarrow \text{R}-\text{C}-\text{C}^-[a]$ Reaktion mit Radikalanion	Anion Anion	PET PET

[a] Addition an Doppel- oder Dreifachbindung.



Schema 15. Die $[\rightarrow \text{Nu}, \text{R}_{\text{ox}}^{\bullet}]$ -Reaktion.

Zwei anschauliche Beispiele (Schema 16) sollen zeigen, wie das Resultat durch Kontrolle der Sekundärreaktion verändert werden kann. In beiden Fällen werden die zunächst gebildeten Olefinradikalkationen intramolekular durch die Carboxygruppe unter Bildung der Lactone **3** bzw. **5** angegriffen,^[47,48] aber im ersten Beispiel wird das entstehende Radikal oxidiert und im zweiten reduziert. Um die Primär-

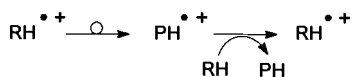


Schema 16. $[\rightarrow \text{Nu}, \text{R}_{\text{ox}}^{\bullet}]$ -Reaktion nach Utley (1978, oben) sowie $[\rightarrow \text{Nu}, \text{R}_{\text{red}}^{\bullet}]$ -Reaktion nach Gassmann (1987, unten).

und Sekundärprozesse anzugeben, werden wir das in Tabelle 1–3 eingeführte Klassifikationssystem verwenden. Somit wird die Primärreaktion als $[\rightarrow \text{Nu}]$ bezeichnet, um dem nucleophilen Angriff der Carboxygruppe auf das Radikalkation des Olefins Rechnung zu tragen, und die Sekundärreaktionen werden klassifiziert als Radikaloxidation $[\text{R}_{\text{ox}}^{\bullet}]$ ^[47] bzw. Radikalreduktion $[\text{R}_{\text{red}}^{\bullet}]$.^[48]

3.3.2. Radikalkationen als Primärintermediate

Radikalkationen treten als Primärintermediate sowohl in Radikalkationen-katalysierten Reaktionen auf, z.B. in Cycloadditionen oder Umlagerungen, als auch nach intramolekularen Bindungsspaltungen. Die typische Situation einer Radikalkationen-katalysierten Reaktion ist nachfolgend dargestellt. Nach Umlagerung ($[\rightarrow \text{R}]$) des Edukt-Radikalkations $\text{RH}^{\bullet+}$ zu $\text{PH}^{\bullet+}$ wird die Kette durch ET-Reduktion zwischen RH und $\text{PH}^{\bullet+}$ fortgesetzt ($[\rightarrow \text{R}, \text{R}_{\text{red}}^{\bullet}]$, Schema 17).

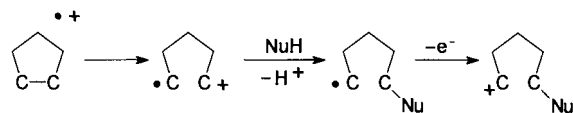


Schema 17. Regeneration des Edukt-Radikalkations bei Radikalkationen-katalysierten Reaktionen durch Umlagerung und anschließende ET-Reduktion.

Meist wird nach intramolekularer Bindungsspaltung ein distonisches Radikalkation gebildet, in dem Radikal- und Kationentrennen getrennt vorliegen.

Während das Radikalzentrum Folgereaktionen analog denen von Primärradikalen eingehen wird (siehe Tabelle 2), wird das kationische Zentrum gewöhnlich mit zugesetzten Nucleophilen reagieren. Die Abfolge dieser Reaktionen ist meist nicht durch mechanistische Untersuchungen gesichert, so daß die angegebene Sequenz im Code willkürlich gewählt ist.

Ein einfaches Beispiel soll die Klassifizierung erläutern. Nach einer C-C-Bindungsspaltung in der Primärreaktion [\rightarrow CC] wird das distonische Radikalkation durch ein Nucleophil am kationischen Zentrum abgefangen und zudem das Radikal oxidiert (Schema 18). Der Index für die Nucleophilabfangreaktion (Nu) wird daher mit dem der Radikaloxidation kombiniert: [\rightarrow CC,RC_{Nu,ox}] (Tabelle 3).



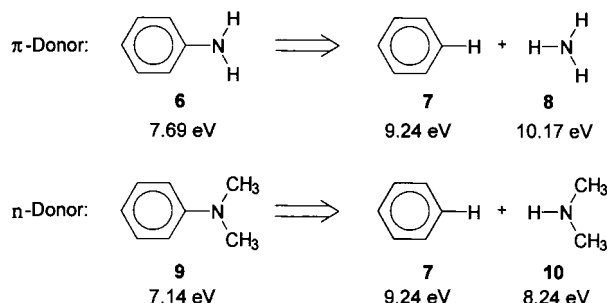
Schema 18. Beispiel für eine [\rightarrow CC,RC_{Nu,ox}]-Reaktion.

Die wichtigsten Codes sind in Tabelle 3 angegeben, wobei immer der erste Index das Schicksal des kationischen Zentrums und der zweite die Folgereaktion des Radikalzentrums benennt. Zwar wird es nicht immer möglich sein, ohne detaillierte Aufklärung des Mechanismus die Abfolge der Einzelschritte in komplexen Reaktionskaskaden zu verifizieren, doch betrachten wir diese Kurzklassifizierung für Primär- und Sekundärreaktionen als ein sehr hilfreiches Werkzeug, um ohne detaillierte mechanistische Diskussionen die Bildung der Produkte nachvollziehbar zu machen.

3.4. Einteilung der Elektrophor-Typen

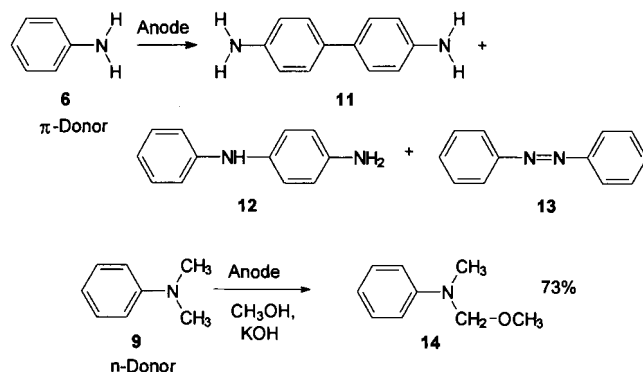
Bei der Klassifizierung der Elektrophorsysteme scheint eine besondere Schwierigkeit aufzutreten, wenn zwei Donortypen durch eine kovalente Bindung aneinander gebunden sind, z. B. (π)-(n). Folgende Vorgehensweise wird daher empfohlen. Die Bindung zwischen den beiden Elektrophorsystemen wird gebrochen, und den beiden Fragmenten werden

Wasserstoffatome (π -H und n-H) angeheftet. Das (π)-(n)-System wird nun dem Elektrophortyp zugerechnet, der in isoliertem Zustand das niedrigere Oxidations- (oder Ionisierungs-)potential aufweist. Dementsprechend würde Anilin **6** beispielsweise in den Aminteil (n-Donor) und in den Phenylteil (π -Donor) aufgespalten. Da Benzol **7** das niedrigere Oxidations- (oder Ionisierungs-)potential hat (Schema 19), wird Anilin als ein π -Elektrophorsystem bezeichnet, aber *N,N*-Dimethylanilin **9** als ein n-Donorsystem.



Schema 19. Klassifizierungsschema für kombinierte Elektrophorsysteme (Einzelheiten siehe Text). Ionisierungspotentiale aus Lit. [49].

Interessanterweise führt dieses einfache Klassifizierungsschema oftmals zu einer überzeugenden Erklärung der beobachteten Radikalkationenchemie. Beispielsweise bildet sich bei der anodischen Oxidation des n-Donors **9**^[50] das Hauptprodukt **14** durch Seitenkettenfunktionalisierung, eine Reaktion ähnlich der anodischen Oxidation einfacher aliphatischer Amine. Hingegen gibt der π -Donor **6** nach Einelektronenoxidation^[51] die für Arenoxidationen typischen Kuppelungsprodukte **11–13** (Schema 20).



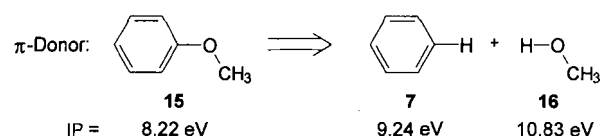
Schema 20. [\rightarrow Nu,R_{ox}]-Reaktion nach Nelson (1974, oben) und [\rightarrow CH,R_{ox}]-Reaktion nach Shono (1982, unten).

Tabelle 3. Die wichtigsten Sekundärreaktionen in der Radikalkationenchemie und das Oxidationssystem, um solche Reaktionen auszuführen. Teil 2: Distonische und einfache Radikalkationen (RC) als Primärintermediate [a].

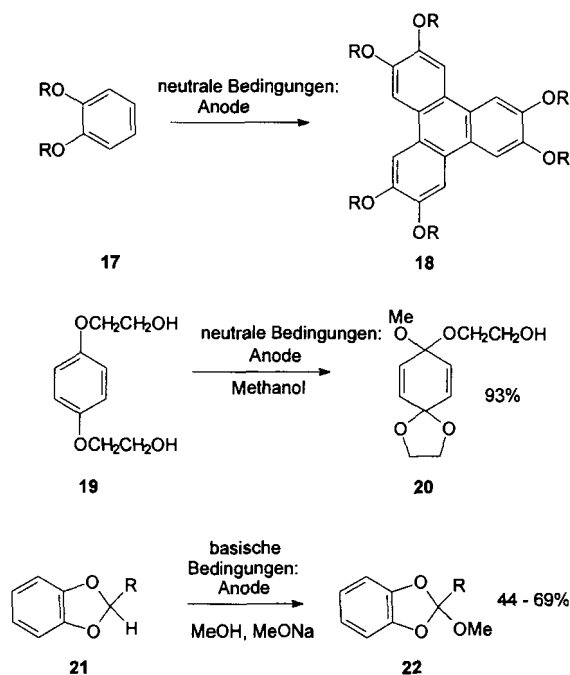
Code	Sekundärreaktion	Produkt	Oxidationssystem
RC _{ox}	RH ^{•+} \rightarrow RH ²⁺	Dikation	Anode, chemische Oxidation
RC _{red}	RH ^{•+} \rightarrow RH	neutral	PET, Radikalkationenkette
RC _{Nu}	kationisches Zentrum reagiert mit Nucleophil	Radikal	unter allen Bedingungen
RC _{Nu,ox}	kationisches Zentrum reagiert mit Nucleophil, radikalisches wird oxidiert	Kation	Anode, chemische Oxidation
RC _{RA}	Reaktion mit Radikalanion	neutral	PET
RC _{add}	Radikalzentrum addiert an ungesättigte Bindungen	Radikalkation	unter allen Bedingungen
RC _{CA,red}	Cycloaddition und Reduktion des Adduktes	neutral	unter allen Bedingungen

[a] Distonische Radikalkationen entstehen meist durch intramolekulare Bindungsspaltung.

Es verwundert nicht, daß dieser einfache Ansatz auch einige Begrenzungen haben muß. So gibt es durchaus solche Fälle, wo die Hauptreaktionspfade des Radikalkations sich von dem Elektrophorteil mit dem höheren Oxidationspotential ableiten, z. B. bei Phenylalkylethern. Gemäß den obigen Betrachtungen zu Ionisationspotentialen sollte Anisol **15** als π -Donor eingestuft werden (Schema 21), und tatsächlich, bei der Mehrzahl der anodischen Oxidationsreaktionen unter Neutralbedingungen werden die typischen Reaktionen für π^{++} beobachtet, z. B. Kupplungen^[52] und der nucleophile Angriff am aromatischen Kern.^[53] Beim Übergang zu basischen Oxidationsbedingungen finden jedoch oft Deprotonierungen an dem zum Sauerstoffatom α -ständigen Zentrum statt,^[54] die gemäß unserer Einteilung π -C-H⁺-Deprotonierungen sind (Schema 22).



Schema 21. Klassifizierungsschema für Anisol **15**; Ionisierungspotentiale aus Lit.[49].



Schema 22. $[\rightarrow \text{Nu}, \text{R}_{\text{ox}}^{\bullet}]$ -Reaktionen nach Parker (1972, oben) und nach Tissot (1975, Mitte) sowie $[\rightarrow \text{CH}, \text{R}_{\text{ox}}^{\bullet}]$ -Reaktion nach Thomas (1985, unten).

Somit können Radikalkationen manchmal Reaktionen eingehen, die typisch für die Oxidation des schwächeren Donors sind. Deren Anteil hängt ab von der Energie der beteiligten elektronisch angeregten Konfiguration^[45] und von deren relativen Reaktivität.

Folglich wird uns die Kategorisierung in π - und n -Donor oftmals zwar erlauben, den Reaktivitätsmodus durch Anwendung einfacher, anhand von Beispielen in Abschnitt 4 ausgeführter Reaktivitätsmuster vorherzusagen, aber wir sollten uns immer der Beschränkungen dieses einfachen Ansatzes bewußt sein.

3.5. σ -Radikalkationen

Tatsächlich kann nur ein kleiner Bruchteil der untersuchten Verbindungen entsprechend unserer Klassifizierung den σ -Donoren zugerechnet werden. Nichtsdestotrotz haben σ -Radikalkationen π^{++} große Beachtung für Anwendungen in der Synthese gefunden, wobei sich die meisten Systeme von den sehr starken σ -Donoren^[55] des C-Si- und des C-Sn-Typs ableiten: π :C-Si⁺⁺ bzw. π :C-Sn⁺⁺. Reine C-C-Elektrophore sind dagegen durch sehr hohe Oxidationspotentiale charakterisiert, so daß sie üblicherweise nicht nach Standardverfahren oxidiert werden können.^[56] Lediglich gespannte Carbocyclen weisen genügend niedrige Oxidationspotentiale auf, obwohl inzwischen auch ein PET-Verfahren zur Funktionalisierung von Adamantan, Cyclohexan und 2,3-Dimethylbutan existiert.^[57,58] Tatsächlich ist Adamantan leichter zu oxidieren als aliphatische Ether.^[58]

Polysilane und deren Radikalkationen haben große Aufmerksamkeit wegen ihrer möglichen Anwendung als eindimensionale leitende Materialien auf sich gezogen.^[59] ESR-Untersuchungen zu Oligosilan⁺⁺ ergaben allerdings, daß das ungepaarte Elektron meist auf eine aufgeweitete Si-Si-Bindung beschränkt ist.^[60]

Interessanterweise haben Allyltrimethylsilan (IP = 9.0 eV) und Tetramethylsilan (IP = 9.5 eV) sogar niedrigere Ionisierungspotentiale (IP) als Propen (IP = 10 eV), was beide Silane als σ -Donoren ausweist.^[55] In der Tat deuten Überlegungen hinsichtlich der Ionisierungspotentiale darauf hin, daß die Donorfähigkeit einer C-Si- σ -Bindung der eines freien Elektronenpaares am Sauerstoffatom ähnelt.^[55] Noch stärkere σ -Donoren sind Germane und Stannane, wie die Ionisierungspotentiale von GeMe₄ (IP = 9.2 eV) und SnMe₄ (IP = 8.76 eV)^[49] andeuten.

4. Reaktivitätsmuster von π^{++} , n^{++} und σ^{++}

Die Fülle an Reaktionen, die bisher nach Einelektronenoxidation neutraler Moleküle realisiert worden sind, hat es fast unmöglich gemacht, eine Analyse in einem sinnvollen Rahmen zu präsentieren. Daher werden wir uns auf die Angabe einiger ausgewählter Beispiele, die für die Synthese von Interesse sind, und deren typischen Reaktionsmuster beschränken. Daneben werden wir Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen auf der Basis neuer kinetischer Daten untermauern. Zusätzlich gibt es viele Möglichkeiten, die Primärreaktionswege von Radikalkationen über die inhärenten Reaktivitätsmuster hinaus abzuändern (Tabelle 4).

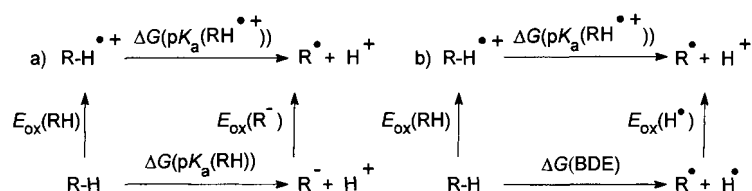
Tabelle 4. Einige ausgewählte Faktoren, die die Reaktivität von Radikalkationen beeinflussen.

Struktureffekte	externe Effekte
Spin- und Ladungsdelokalisierung	Lösungsmittel[61]
Spin- und Ladungsverteilung	Anodenmaterial
Verminderung der Spannung	Elektrolyte, Ionen
stereochemische Effekte	(Zusatz von Nucleophilen)
sterische Faktoren	

4.1. C-H-Deprotonierung

4.1.1. Ein physikalisch-organisches Präludium

Die C-H-Deprotonierung ist ein typischer Reaktionsweg für annähernd alle Radikalkationen vom Typ π -C-H^{•+} und π -C-H^{•+}. Aus thermochemischen Kreisprozessen kann abgeleitet werden,^[62,63] daß die Acidität eines Radikalkations verglichen mit der der neutralen Vorstufe zwangsläufig erhöht ist, und zwar unabhängig von der Art des Elektrophorsystems. Dies resultiert aus der Tatsache, daß nahezu in allen Fällen R[•] leichter oxidiert wird als RH ($E_{\text{ox}}(\text{RH}) > E_{\text{ox}}(\text{R}^{\bullet})$, Schema 23a). Dementsprechend kann der $\text{p}K_{\text{a}}$ -Unterschied ($\Delta\text{p}K_{\text{a}}$) beim Übergang vom neutralen zum einelektronen-oxidierten Molekül aus $\Delta G = -nF[E_{\text{ox}}(\text{RH}) - E_{\text{ox}}(\text{R}^{\bullet})]$ erhalten werden. Wenn der $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert des Neutramoleküls nicht



Schema 23. Thermochemische Kreisprozesse zur Abschätzung der Acidität von Radikalkationen.

bekannt ist, kann der des Radikalkations dennoch unter Zuhilfenahme eines abgeänderten thermochemischen Kreisprozesses bestimmt werden, der die homolytische C-H-Bindungsdissoziationsenergie und das Oxidationspotential des Neutramoleküls beinhaltet (Schema 23b). Folglich kann man innerhalb einer Serie verwandter Moleküle, die sehr ähnliche $\Delta G(\text{BDE})$ -Werte für die Neutralverbindungen aufweisen, erwarten, daß mit dem Oxidationspotential von RH auch die Acidität von $\text{RH}^{\bullet+}$ ansteigt. Beispielsweise wurde mit $\Delta G(\text{p}K_{\text{a}}(\text{RH}^{\bullet+})) = -17 \text{ kcal mol}^{-1}$ ein $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert von -13 für Toluol^{•+} in Acetonitril abgeschätzt.^[62] Elektronenschiebende Substituenten erhöhen die Stabilität des Arenradikalkations, mit der Folge, daß die offenschalige Spezies weniger acide wird, z. B. weist Hexamethylbenzol^{•+} nur einen $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert von 2 auf.^[64] Einige repräsentative thermodynamische Aciditäten, meist aus thermochemischen Kreisprozessen abgeleitet und nur selten direkt bestimmt,^[65] sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Kinetische Aciditäten von Radikalkationen wurden glücklicherweise vor kurzem im Detail untersucht. Aus den bedeutenden Arbeiten von Kochi,^[64] Baciocchi,^[72] Sa-

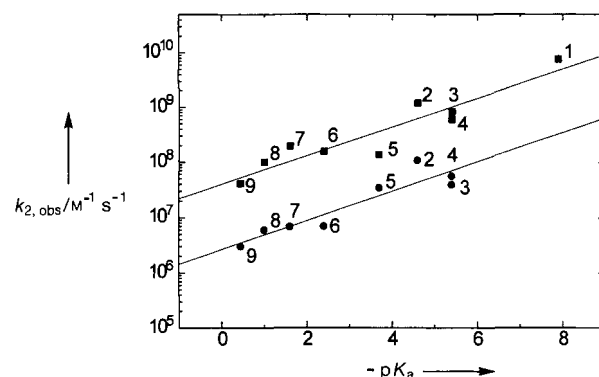


Abb. 1. Brønsted-Plots für die Deprotonierung von 4-MeOPhCH₂X^{•+} durch NO₃⁻ (■) und 2,6-Lutidin (●)[72]. Die Ziffern sind verschiedenen Verbindungen 4-MeOPhCH₂X^{•+} zugeordnet: 1: X = CN, 2: X = Cl, 3: X = OMe, 4: X = OH, 5: X = OAc, 6: X = Ph, 7: X = 4-MeOPh, 8: X = Me, 9: X = H.

vánt^[73,74] und anderen^[75,76] über die Deprotonierungsgeschwindigkeiten von π -C-H^{•+} kann eine lineare Korrelation zwischen $\lg k$ und dem $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert abgeleitet werden, die eine grobe Vorhersage kinetischer Aciditäten für Alkylarenradikalkationen erlaubt (Abb. 1). Der Brønsted-Parameter $\alpha = 0.24$ läßt einen reaktantähnlichen Übergangszustand mit geringer positiver Ladung am α -Kohlenstoffatom vermuten.^[72]

Dieses einfache Bild wurde jedoch durch die Arbeiten von Savéant zu NADH-Modellverbindungen in Frage gestellt, weil sich die intrinsischen Barrieren für die Deprotonierung mit den homolytischen Bindungsdissoziationsenergien und nicht mit den $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werten korrelieren ließen.^[73] Dementsprechend sollte der Protonentransfer von Radikalkationen als konzertierter Elektronen- und Wasserstoffatomtransfer angesehen werden. Wenn auch die Klärung dieser Kontroverse noch auf sich warten läßt, rühren die Unterschiede zu obigen Ergebnissen wahrscheinlich von der Tatsache her, daß man es im letzteren Fall mit einer π -C=C-CH^{•+}- und im ersteren mit einer π -C-H^{•+}-Deprotonierung zu tun hat.

Insgesamt zeigen diese Ergebnisse mit Alkylarenradikalkationen, daß die Deprotonierung in Benzylstellung oft ein schneller, manchmal sogar ein diffusionskontrollierter Prozeß ist, der von der Acidität des Radikalkations und der Stärke der verwendeten Base abhängt.

Über die Acidität von π -C-H^{•+} ist viel weniger bekannt, wobei fast alle Daten von Aminradikalkationen (Tabelle 6) und nur wenige von anderen Radikalkationen (z. B. Ether^{•+}^[77] und Thioether^{•+}^[78]) stammen. Anders als bei π -Radikalkationen sind Deprotonierungen direkt am Elektrophor in π -H^{•+} viel besser bekannt (z. B. Me₂NH^{•+}: $\text{p}K_{\text{a}} = 6.5 - 7.5$).^[79]

Die Kinetik des Protonentransfers in Aminradikalkationen ist wegen der Bedeutung dieser Deprotonierungen in photochemischen, elektrochemischen und biochemischen Redoxprozessen von großem Interesse. Über deren α -Deprotonierungsgeschwindigkeiten^[81-88] und $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte^[83-85] wurde daher wiederholt berichtet. Wenn auch die komplexen Zusammenhänge nicht vollständig aufgeklärt sind, können doch die Hauptfaktoren für die kinetische Acidität genannt

Tabelle 5. Thermodynamische Aciditäten von π -Radikalkationen für die C-H-Deprotonierung in DMSO.

R-H	$\text{p}K_{\text{a}}(\text{RH}^{\bullet+})$	$\text{p}K_{\text{a}}(\text{RH})$	Lit.
PhCH ₂ CN	-32	21.9	[66]
PhCH ₂ SO ₂ Ph	-25	23.4	[67]
Ph ₃ CH ₂	-25	32.2	[68]
PhCH ₃	-20	43	[68]
Inden (3-H)	-18	20.1	[69]
CpH	-17	18.0	[68,70]
Fluoren (9-H)	-17	22.6	[71]
C ₆ Me ₅ H	-6.5	26.1	[70]

Tabelle 6. C-H-Aciditäten von Aminradikalkationen in DMSO [80].

①-C-H^{+}	$\text{pK}_a(\text{①-C-H}^{+})$	$\text{pK}_a(\text{①-C-H})$
	-13	27.9
	-11	27.0
	-11	24.4
	-9.4	25.6

werden: sterische und stereoelektronische Effekte,^[87,88] entropische Faktoren,^[84] die Stärke der Base^[84] und ein später Übergangszustand.^[84,85]

Eine Studie von Mariano^[85b] zur C-H-Deprotonierung von Aminradikalkationen beschreibt den Substituenteneinfluß auf die relativen Aciditäten. Absolute Geschwindigkeitskonstanten sind für einige Substituenten in $\text{Ph}_2\text{NCHR}^1\text{R}^{2++}$ bekannt (Tabelle 7).^[89] Die kinetischen Aciditäten gehen bedeutsamerweise mit den thermodynamischen pK_a -Werten parallel. Es sollte hier aber angemerkt werden, daß die beobachteten Substituenteneffekte nicht mit den von Lewis gemessenen in Einklang zu bringen sind.^[88]

Tabelle 7. Substituenteneffekte auf die Deprotonierung von $\text{Ph}_2\text{NCHR}^1\text{R}^{2++}$ (Base: $n\text{Bu}_4\text{NOAc}$ in MeOH : $\text{MeCN} = 1:3$ bei 25°C [89]).

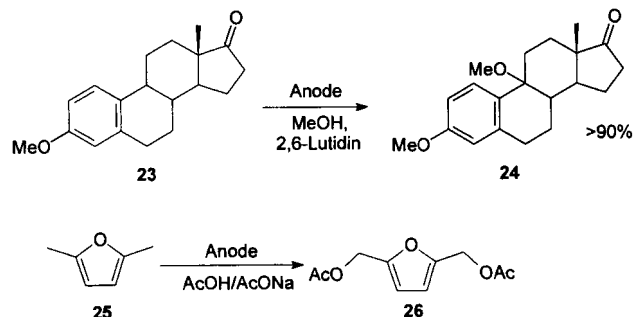
R^1	R^2	$k [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$
Me	H	2.3×10^5
Me	Me	1.7×10^5
Ph	H	3.2×10^6
$\text{CH}=\text{CH}_2$	H	2.6×10^6
$\text{C}\equiv\text{CH}$	H	7.0×10^7

Sehr wenig ist bis jetzt über ①-C-H^{+} -Deprotonierungen bekannt. In neuerer Zeit wurden solche Prozesse zur Arylierung von Alkanen in PET-Reaktionen mit TCB oder CA genutzt.^[57,58] Die Deprotonierung aller untersuchten Radikalkationen weist eine stark negative Gibbs-Enthalpie mit starker Bevorzugung von tertiären C-H-Bindungen gegenüber sekundären oder primären (z. B. $\Delta G^0 = -11.5$ und $-8.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die tertiäre bzw. sekundäre C-H-Bindung in Adamantan⁺⁺) auf.^[57] Hier wird eine ①-C-H^{+} -Spaltung beobachtet, obwohl das HOMO solcher Verbindungen hauptsächlich C-C- σ -Charakter aufweist.^[90]

4.1.2. ①-C-H^{+} -Deprotonierung

Die meist schnelle ①-C-H^{+} -Deprotonierung findet häufig Anwendung bei hochselektiven Funktionalisierungen in allylischer oder benzyllischer Position. Diese technisch wichtigen Reaktionen^[91] sind interessanterweise erst in den späten

sechziger Jahren als Elektronentransferprozesse erkannt worden.^[92,93] Bei der chemischen oder anodischen Oxidation von **23**^[94] oder **25**^[95] werden die im Primärprozeß gebildeten Radikale weiter zu kationischen Intermediaten [$\rightarrow \text{CH}_2\text{R}_{\text{ox}}^+$] oxidiert, die leicht von einer Vielzahl von Nucleophilen abgefangen werden (Schema 24).



Schema 24. [$\rightarrow \text{CH}_2\text{R}_{\text{ox}}^+$]-Reaktionen nach Ponsold (1979, oben) und nach Brettle (1966, unten).

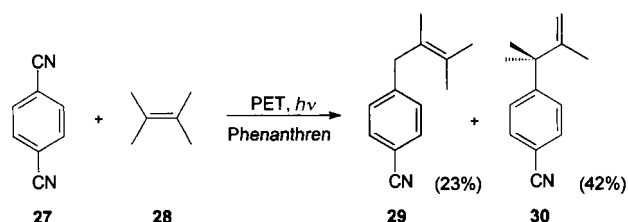
Eine analoge Reaktionssequenz [$\rightarrow \text{CH}_2\text{R}_{\text{ox}}^+$] hat weitverbreitete Anwendung in der Schutzgruppenchemie gefunden, z. B. für die selektive Entschützung von substituierten Benzylethern und -estern^[39] zu Alkoholen^[96] bzw. Carbonsäuren.^[97]

Eine Sichtung der Literatur macht deutlich, daß die meisten der ①-C-H^{+} -Deprotonierungen von aromatischen oder heteroaromatischen^[98] Systemen mit Alkylseitenketten ausgehen, während dies für einfache olefinische Systeme^[99,100] verglichen mit nucleophilem Angriff und Cycloadditionen kein solch bevorzugter Reaktionsweg ist. Nichtsdestotrotz führt die Deprotonierung von unterschiedlich substituierten 1,4-Cyclohexadienradikalkationen^[101] zu den Aren-Derivaten, was vermuten läßt, daß die Oxidation von Arachidonsäure durch Lipoxigenase nach einem ähnlichen Mechanismus verläuft.^[102]

Eine große Zahl von Reaktionen könnte hier aufgeführt werden, bei denen die Deprotonierung bevorzugt in Benzyllage stattfindet, wohingegen nur wenige Beispiele die Deprotonierung direkt am π -Elektrophor behandeln, z. B. unter Beteiligung der aromatischen C-H-Protonen. Wenn auch für das Benzolradikalkation in Acetonitril ein pK_a -Wert von -4 abgeschätzt wurde,^[63] so ist die Deprotonierung am aromatischen Kern gewöhnlich doch selten. Weil andere Reaktionen erheblich bevorzugt ablaufen, z. B. der nucleophile Angriff an ArH^{+} , tritt nur in Gegenwart von sterisch stark gehinderten Basen wie Di-*tert*-butylpyridin die Deprotonierung auf.^[103]

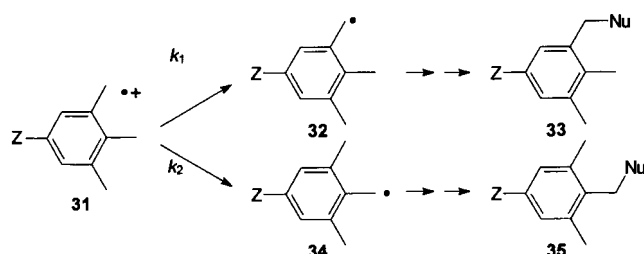
Die Deprotonierung von in PET-Reaktionen gebildeten Radikalkationen ist oft zu langsam, um mit dem Rückelektronentransfer konkurrieren zu können. Wenn jedoch Acceptoren wie **27** stark basische Radikalanionen geben, kann die Deprotonierung im Radikalanionenpaar zu einem effizienten Prozeß werden (Schema 25).^[104]

Stereoelektronische Faktoren in ①-C-H^{+} -Deprotonierungen wurden in letzter Zeit eingehend untersucht, dennoch bleibt ihre Rolle unklar. Da die Deprotonierung von ①-C-H^{+} bei optimaler Überlappung des π -SOMO mit der C-H-

Schema 25. [\rightarrow CH,R_{RA}]-Reaktion nach Arnold (1984).

Bindung beschleunigt sein sollte, wurde die bevorzugte Deprotonierung von *p*-Methylcumol^{•+} (*p*-Cymol^{•+}) an der Methylgruppe statt an der acideren Isopropylgruppe ursprünglich anhand von Konformationseinschränkungen interpretiert.^[105,106] In neueren Untersuchungen am gleichen Radikalkation in Lösung^[107] und in der Gasphase^[108] wurden jedoch keine signifikanten stereoelektronischen Effekte festgestellt, während sie bei der CH₃- im Vergleich zur CH₂tBu-Deprotonierung in α -substituiertem *p*-Xylol^{•+} auftraten.^[109] Diese Diskrepanz mag ihre Ursache darin haben, daß nicht immer freie Radikalkationen gebildet werden.^[110] Bei einer detaillierten Studie zur relativen C-H-Deprotonierungsreaktivität in Abhängigkeit von verschiedenen Elektronentransferoxidantien erwies sich die sekundäre C-H-Bindung als die reaktivste.^[111] Eine solche Reaktivitätsabfolge kann zur selektiven Funktionalisierung besonders in rigiden Systemen^[109] genutzt werden,^[112] wie kürzlich von Arnold^[113] bei der durch PET eingeleiteten *cis* \rightarrow *trans*-Isomerisierung von 1-Methyl-2-phenylcyclopentan^{•+} gezeigt wurde. Der photostationäre Zustand (> 99% *trans*) wird durch die unterschiedlichen kinetischen Aciditäten der Isomere kontrolliert, wobei beide die gleiche thermodynamische Acidität aufweisen (pK_a = -15).

Eine aufschlußreiche Übersicht zur C-H-Deprotonierung von Alkylarenen wurde von Baciocchi zusammengestellt, wonach nicht nur radikalstabilisierende Effekte, sondern auch die Ladungsverteilung im Radikalkation für die Regioselektivität von Bedeutung sind.^[114,115] Beispielsweise erhöhen elektronenschiebende Substituenten die *para*- zu *meta*-Deprotonierungsselektivität in **31** (Schema 26, Tabelle 8).



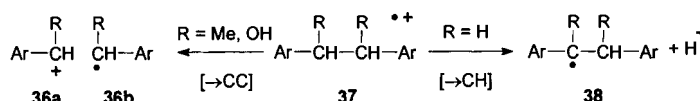
Schema 26. Reaktionswege der anodischen Funktionalisierung von 5-Z-substituierten 1,2,3-Trimethylbenzolen nach Baciocchi (1986).

Tabelle 8. Relative Geschwindigkeiten bei der anodischen Funktionalisierung von 5-Z-substituierten 1,2,3-Trimethylbenzolen (Schema 26)^[114].

Z	k ₂ /k ₁	Z	k ₂ /k ₁
CO ₂ Me	2.0	Br	42
H	3.4	Me	55
<i>t</i> Bu	24	OMe	> 200

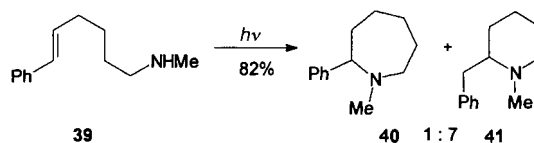
Die Untersuchung der elektronischen Einflüsse von α -Substituenten auf die Geschwindigkeit der Deprotonierung von Alkylarenradikalkationen ergab (siehe Abb. 1), daß *k*_{dep} in der Reihe CN > Cl > OMe > OH > OAc > Ph > 4-MeOPh > Me > H abnimmt.^[172]

Es ist aufschlußreich, daß in 1,2-Diarylethan^{•+} die Deprotonierung in Benzylstellung viel schneller abläuft als die C-C-Bindungsspaltung, während bei 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan^{•+} die Fragmentierung der C-C-Bindung der vorherrschende Prozeß ist (Schema 27). In ähnlicher Weise wird die C-C-Fragmentierung durch die Substitution eines α -Wasserstoffatoms durch eine α -Hydroxygruppe beschleunigt. Dies ist schlicht eine Folge der geringen C-C-Bindungsdissoziationsenergie, während die Acidität der Radikalkationen weniger beeinflusst wird.^[116]

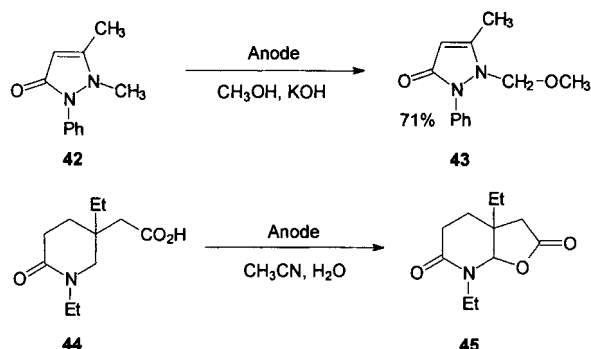
Schema 27. Konkurrenz zwischen Deprotonierung und C-C-Bindungsspaltung bei 1,2-Diarylethan^{•+}.

4.1.3. \textcircled{n} -C-H^{•+}- und \textcircled{n} -H^{•+}-Deprotonierung

Im Unterschied zur \textcircled{n} -H^{•+}-Deprotonierung, die man fast überhaupt nicht kennt, ist die \textcircled{n} -H^{•+}-Deprotonierung direkt an Heteroatomen, so wie bei RNH₂^[117] oder RSH,^[118] ein recht häufiger Prozeß. Sie spielt z. B. eine wichtige Rolle bei der oxidativen N-H-Deprotonierung,^[119,120] die nach intramolekularem Elektronentransfer in **39** ausgelöst wird, in dem eine Donor- und eine Acceptorgruppe nebeneinander vorliegen (Schema 28).^[121] Solche Reaktionen wurden erfolgreich für den Aufbau heterocyclischer Ringsysteme, einschließlich des Benzomorphangrundgerüsts,^[122] und bei der Photo-Smiles-Umlagerung^[123,124] angewendet. Nicht in allen Fällen ist jedoch der mechanistische Verlauf gesichert.

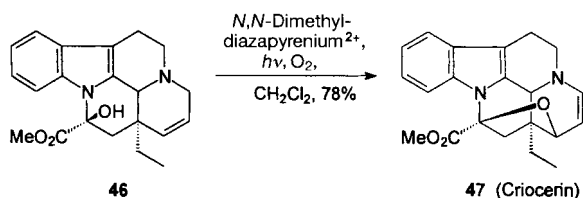
Schema 28. [\rightarrow \textcircled{n} H,R_{TSS}]-Reaktion nach Lewis (1989).

Nichtsdestoweniger ist die \textcircled{n} -C-H^{•+}-Deprotonierung in α -Position zum Heteroatom bei weitem der wichtigere Reaktionsweg, der insbesondere, weil er in der biologisch relevanten Monoaminoxidase-Reaktion auftritt, Beachtung gefunden hat.^[14] Darüber hinaus ist die \textcircled{n} -C-H^{•+}-Deprotonierung ein Schlüsselschritt bei der α -Funktionalisierung von Aminen,^[125] Hydroxylaminen,^[126] Amidinen,^[127] Lactamen,^[128] Carbamaten,^[129] Aminosäuren,^[130] Dipeptiden,^[131] Sulfiden,^[132] Ethern,^[77] Phosphanen und anderen Verbindungen.^[2,3,40,133] Die große Vielfalt^[134-140] kann durch die kleine Auswahl nur ungenügend dargestellt werden (Schema 29).^[134,135]

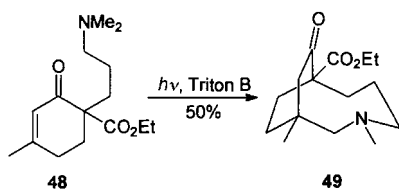


Schema 29. $[\rightarrow \text{CH}, \text{R}_{\text{ox}}^+]$ -Reaktionen nach Kaupp (1985, oben) und nach Irie (1980, unten).

Unter den Bedingungen der chemischen oder anodischen Oxidation werden die entstehenden α -Aminoradikale (z. B. $E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{Me}_2\text{NCH}_2) = -1.03 \text{ V}$ gegenüber der gesättigten Kalomelektrode (SCE))^[29] sofort zu Iminiumionen oxidiert. Interessanterweise eröffnen selbst PET-Bedingungen – wenn sie wie bei der Umsetzung von **46**^[137] (Schema 30) geeignet gewählt wurden – einen Zugang zu diesen kationischen Intermediaten.^[125] Eine spezielle Variante nutzt die C-H^+ -Deprotonierung nach intramolekularem ET, z. B. zwischen der Amin- und Enonfunktionalität in **48**, für die Cyclisierung des α -Aminoradikals mit dem Radikalanion des Enons (Schema 31).^[139]

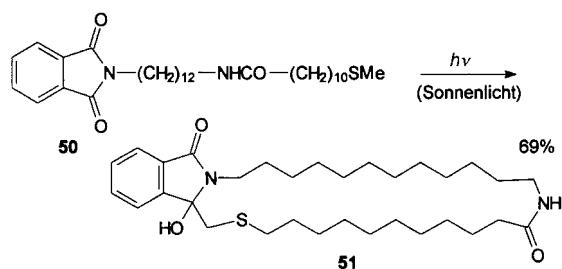


Schema 30. $[\rightarrow \text{CH}, \text{R}_{\text{ox}}^+]$ -Reaktion nach Santamaria (1995).

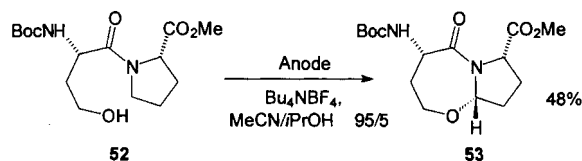


Schema 31. $[\rightarrow \text{CH}, \text{R}_{\text{add}}^+]$ -Reaktion nach Kraus (1991). Triton B = Benzyltrimethylammoniumhydroxid.

Solche nach intramolekularem ET ablaufenden C-H^+ -Deprotonierungen können für faszinierende Makrocyclisierungen angewendet werden, z. B. bei **50** \rightarrow **51** (Schema 32),^[141] und gleichfalls bei der Bildung heterocyclischer Ringsysteme ausgehend von Aminen^[142] und Thioethern,^[143] wie besonders durch die eleganten Arbeiten von Kanaoka und Griesbeck gezeigt wurde. Weiterhin wurde diese Strategie für die elektrochemische Herstellung des bicyclischen Reverse-turn-Peptidmimeticums **53** aus dem Dipeptid **52** (Schema 33)^[144] und bei der Synthese des Berberinalkaloids Chilinen genutzt.^[145]

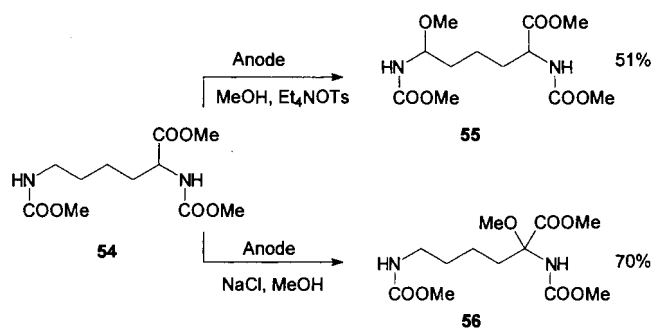


Schema 32. $[\rightarrow \text{CH}, \text{R}_{\text{rad}}^+]$ -Reaktion nach Kanaoka (1992).



Schema 33. $[\rightarrow \text{CH}, \text{R}_{\text{ox}}^+]$ -Reaktion nach Moeller (1995). Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

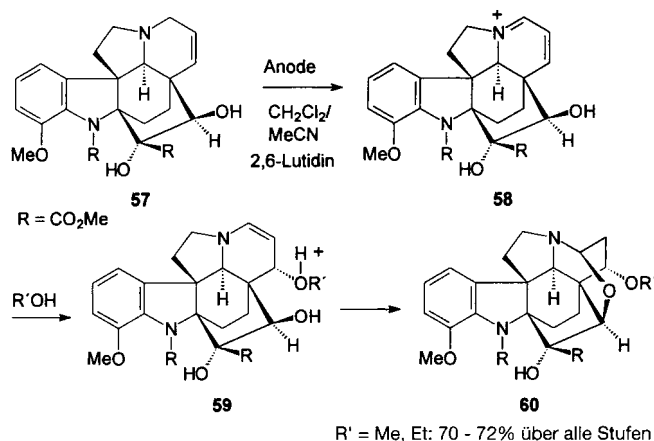
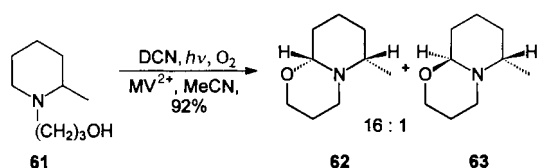
Manchmal kann die Chemo-selektivität bei anodischen Oxidationen elegant gesteuert werden.^[146] Die direkte anodische Oxidation von **54** führt bevorzugt zur C-H^+ -Deprotonierung in der $(\omega - 1)$ -Position und liefert **55** in 51% Ausbeute (Schema 34), wohingegen in Gegenwart von NaCl anodisch erzeugtes Cl^+ zunächst das N_α -Chloramin bildet. Nach Chlorwasserstoffeliminierung und Methanoladdition führt diese Methoxylierungsvorschrift zu **56** in 70% Ausbeute.



Schema 34. **54** \rightarrow **55**: $[\rightarrow \text{CH}, \text{R}_{\text{ox}}^+]$ -Reaktion nach Shono (1983). Ts = $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$.

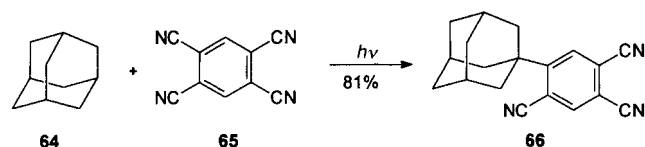
Die elektrochemisch vermittelte Umsetzung von Aspidofractinin-Alkaloiden wie Kopsing zu Kopsidin A und B **60** wurde kürzlich erfolgreich durchgeführt (Schema 35).^[147] In ähnlicher Weise bietet die anodische Oxidation von 2,5-Dihydro-1*H*-1-benzazepinen einen synthetischen Zugang zu den seltenen 5*H*-1-Benzazepinen.^[148]

Da die Deprotonierung von C-H^+ eine Überlappung des halbleeren p-Orbitals mit dem entstehenden Orbital des Kohlenstoffradikals^[87,88] voraussetzt, bewirken stereoelektronische Faktoren oft eine bevorzugte Deprotonierung an der weniger substituierten Seitengruppe wie in **61** (Schema 36).^[125] Wenn diese Überlappung wie in Triisopropylamin⁺ unmöglich ist, wird die Deprotonierung fast vollständig unterdrückt.^[149]

Schema 35. [→CH,R'_α]-Reaktion nach Kam (1995).Schema 36. [→CH,R'_α]-Reaktion nach Pandey (1991). MV²⁺ = Methylviologen²⁺.

4.1.4. @:C-H⁺-Deprotonierung

Hinweise auf die @:C-H⁺-Spaltung ergaben Pulsradiolysestudien.^[150] ESR-Untersuchungen lassen vermuten, daß die Deprotonierung in der Hauptsache an der C-H-Bindung mit der höchsten Dichte ungepaarter Elektronen abläuft.^[151] Erst kürzlich wurden @:C-H⁺-Deprotonierungen bei der Arylierung von Alkanen in PET-Reaktionen mit TCB **65** oder CA beobachtet (Schema 37).^[57,58] Bei **64**⁺ ist die Deprotonierung am *tert*-C-Atom immer stark bevorzugt.

Schema 37. [→CH,R'_α]-Reaktion nach Albini (1995).

Bei einer Reihe substituierter Adamantane konnte gezeigt werden, daß für die *tert*-Butyl- und die Methoxymethyl-substituierten Derivate die Deprotonierung gegenüber der C-C-Bindungsspaltung überwiegt. Tatsächlich verläuft, wie Rechnungen an einem thermochemischen Kreisprozeß ergaben, die C-H-Bindungsspaltung exergonisch im Unterschied zur endergonischen C-C-Bindungsfragmentierung (Tabelle 9). Interessanterweise wurde bei *t*Bu-Ad ein unterschiedliches Verhalten nach photoinduzierter und anodischer Oxidation gefunden, wobei erstere Methode vor allem C-H⁺^[58] und letztere C-C-Spaltungsprodukte^[58,152] lieferte. Es wurde vorgeschlagen, daß die anodische Oxidation als Ergebnis der hohen Stationärkonzentration an der Elektrode über die entsprechenden Dikationen verläuft.^[58]

Tabelle 9. Gibbs-Reaktionsenthalpien der Bindungsspaltung von substituierten Adamantanradikalkationen in Acetonitril^[58].

Reaktion [a]	ΔG° [kcal mol ⁻¹]
AdH ^{•+} → 1-Ad ⁺ + H ⁺	-17.1
AdH ^{•+} → 2-Ad ⁺ + H ⁺	-13.6
1-(<i>t</i> Bu)-Ad ^{•+} → 1-(3- <i>t</i> Bu)-Ad ⁺ + H ⁺	-15.3
1-(<i>t</i> Bu)-Ad ^{•+} → 1-Ad ⁺ + <i>t</i> Bu ⁺	10.0
1-(MeOCH ₂)-Ad ^{•+} → 1-(3-MeOCH ₂)-Ad ⁺ + H ⁺	-14.1
1-(MeOCH ₂)-Ad ^{•+} → 1-Ad ⁺ + MeOCH ₂ ⁺	11.4

[a] Ad = Adamantyl, AdH = Adamantan.

4.2. A-H-Deprotonierung

Wenn sowohl eine AH- (z. B. OH oder NHR) als auch eine CH₂R-Funktionalität in α-Position zum Elektrophor plaziert sind, herrscht in der Regel die A-H- gegenüber der C-H-Deprotonierung vor. Der alternative Bindungsspaltungsprozeß, die Bildung von RA⁺ und H[•], ist viel endergonischer und spielt in Lösung keine Rolle.^[153]

Für viele substituierte Arene korrelieren die pK_a(@-A-H⁺)-Daten mit den Gasphasen-pK_a-Werten^[68] oder mit den Brown-Substituentenkonstanten,^[157] wenn die Solvatationsterme relativ konstant bleiben.

Leider sind nur wenige kinetische Daten zur Deprotonierung von @-A-H⁺, @-A-H⁺ und @:A-H⁺ bekannt.^[161,162] Die Bereitschaft zur @-A-H⁺-Deprotonierung kann aber eventuell aus den thermodynamischen Aciditäten abgeleitet werden (Tabelle 10). Aus diesen Daten geht klar hervor, daß @-O-H⁺-Spezies gewöhnlich sehr viel acider sind als @-NH-H⁺-Spezies, was die manchmal niedrige Deprotonierungsneigung von Anilinradikalkationen erklärt. Dieses Bild könnte sich allerdings als sehr viel komplexer herausstellen, wenn man sich auf verlässliche kinetische Daten berufen kann, die leider momentan nicht verfügbar sind. Ausnahmen sind Daten für Enol-^[161] und Phenolradikalkationen wie Methoxyphenol^{•+}^[163,164] (*k* = 2.2 × 10⁶ s⁻¹).^[164]

Bemerkenswerterweise wurden bei der endergonischen @-N-H-Deprotonierung von **68**⁺ mit unterschiedlichen Pyridinen als Basen von Parker unerwartet hohe Geschwindigkeiten beobachtet (Tabelle 11), die mit Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Radikalkation und der Base erklärt werden können.^[162] Die thermodynamisch günstigere Deprotonierung von **67**⁺ (pK_a = 3.0) ist hingegen viel langsamer

Tabelle 10. Aciditäten von ausgewählten @-A-H⁺.

R-A-H	pK _a (RAH ^{•+})	pK _a (RAH)	Solvens	Lit.
PhNH ₂	+6.5	30.6	DMSO	[68]
PhNH ₂	+7.05		H ₂ O	[154]
4-MeOC ₆ H ₄ NH ₂	+10	32.5	DMSO	[155]
4-MeOC ₆ H ₄ NH ₂	+9.6		H ₂ O	[156]
2,4-Me ₂ C ₆ H ₃ NH ₂	8.0		H ₂ O	[157]
PhNHCOCH ₃	-1.8	21.5	DMSO	[158]
PhNHCOCF ₃	-14	12.6	DMSO	[158]
4-Me ₂ NC ₆ H ₄ OH	+6.2	19.8	DMSO	[159]
4-NO ₂ C ₆ H ₄ OH	-15	10.8	DMSO	[159]
Ph ₂ NH	+2.7	24.95	DMSO	[155]
Carbazol	+1.5	19.9	DMSO	[155]
PhOH	-8.1	18.0	DMSO	[68]
4-MeOC ₆ H ₄ OH	-4.7	19.1	DMSO	[159]
PhSH	-12	10.3	DMSO	[68]
Me ₃ C=C(OH)H	4.4	28	CH ₃ CN	[160]

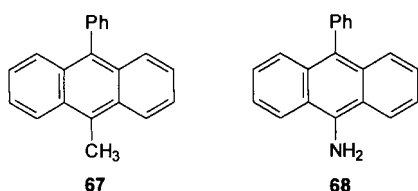


Tabelle 11. π -C-H⁺- vs. π -N-H⁺-Deprotonierung in CH₃CN in Gegenwart von 2,6-Di-*tert*-butylpyridin als Base [162].

R-A-H	pK _a (RAH ⁺)	k _{dep} [M ⁻¹ s ⁻¹]
67	+3	27
68	+17	4.3 × 10 ⁵

(Tabelle 11), was zeigt, daß die Ladungsverteilung und die Identität des protonenbindenden Atoms eine wichtige Rolle bei der kinetischen Acidität spielen.

Thermochemische und kinetische Daten zur Deprotonierung von π -A-H⁺ sind nahezu unbekannt, außer einigen pK_a-Werten von Oximradikalkationen, z. B. CH₃CH=NOH⁺. [165]

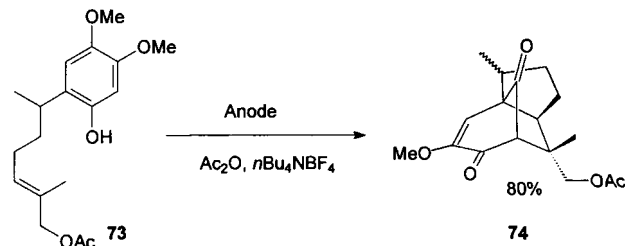
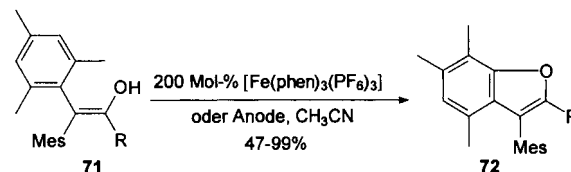
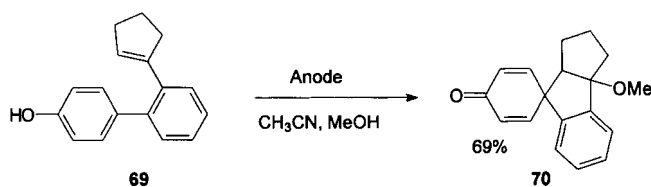
4.2.1. π -A-H⁺-Deprotonierung

Die π -A-H⁺-Deprotonierung ist ein für die Umsetzung von Phenolen, [166,167] Hydrochinonen, [166] Enolen, [168] Anilinen [169] und Verbindungen mit ähnlichen Funktionalitäten [170] außerordentlich nützlicher Reaktionsschritt. Unter Bedingungen der anodischen oder der chemischen Oxidation werden die gebildeten Radikale meist schnell zu intermediären Kationen oxidiert ($[\rightarrow \text{AH}, \text{R}_{\text{ox}}^+]$), von denen aus die beobachtete Folgechemie leicht verstanden werden kann. In Fällen, in denen die Oxidation der Radikale recht langsam verläuft, kann sich das mechanistische Bild sehr komplizieren, da nun Radikal/Neutralkül- und Radikal/Radikal-Kombinationen vorherrschen können, z. B. bei Phenoxylradikalen. [171]

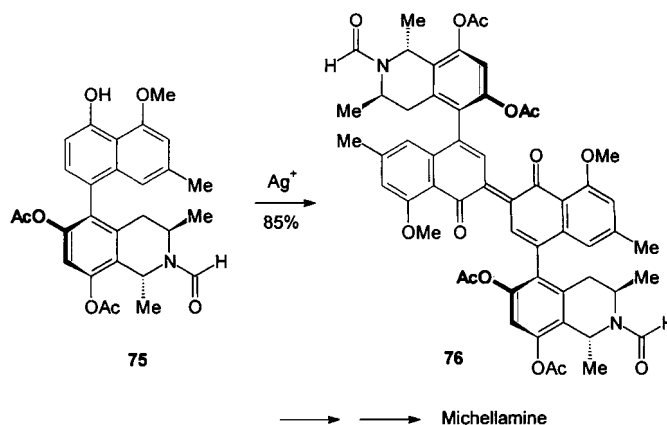
Die in einer $[\rightarrow \text{AH}, \text{R}_{\text{ox}}^+]$ -Sequenz erhaltenen Kationen haben in interessanten intramolekularen Reaktionen Anwendung gefunden, z. B. bei der Synthese von Spiroverbindungen [172] und Benzofuranen, [168] in der Naturstoffsynthese [173] und bei anderen wichtigen Umsetzungen [166] (Schema 38). So hergestellte Kationen sind auch in der Lage, Fragmentierungen einzugehen, ein in der Transacylierungsschemie verwendeter Prozeß. [174]

Die resultierenden kationischen Intermediate können auch in intermolekularen Reaktionen abgefangen werden, was z. B. bei der Synthese von Neolignan-Naturstoffen von Bedeutung ist. [175] Besonders der Oxidationsmechanismus von Phenolen ist im Hinblick auf biosynthetische Kupplungen, [176] Chinon- und Chinolbildungen [177] sowie Schutzgruppenstrategien [178] von größtem Interesse. Vor kurzem fand dieser Ansatz eine interessante Anwendung in der Totalsynthese der Michellamine A, B und C (Schema 39), Verbindungen einer biologisch bedeutenden Klasse von Quaterarylen mit herausragender Aktivität gegen HIV. [179]

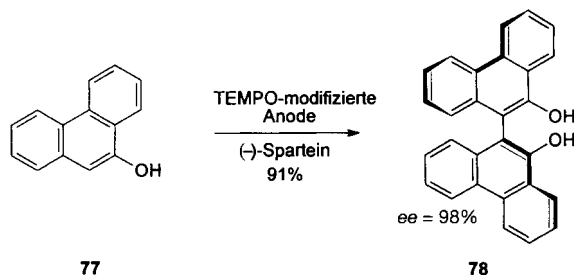
Bedeutsamerweise können solche intermolekulare Kupplungen hochenantioselektiv durchgeführt werden, wenn chirale Cu^{II}-Komplexe [180] oder TEMPO-modifizierte Graphitelektroden in Gegenwart von (–)-Spartein [181] benutzt werden (Schema 40).



Schema 38. $[\rightarrow \text{AH}, \text{R}_{\text{ox}}^+]$ -Reaktionen nach Swenton (1991, oben), nach Schmittel (1994, Mitte) und nach Yamamura (1991, unten). phen = 1,10-Phenanthrolin; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂.



Schema 39. $[\rightarrow \text{AH}, \text{R}_{\text{ox}}^+]$ -Reaktion nach Bringmann (1994).



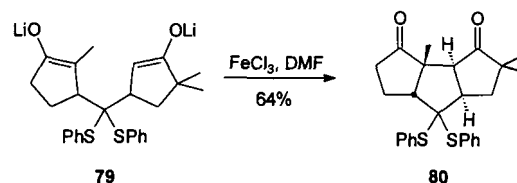
Schema 40. $[\rightarrow \text{AH}, \text{R}_{\text{ox}}^+]$ - oder $[\rightarrow \text{AH}, \text{R}_{\text{rad}}^+]$ -Reaktion nach Osa (1994). TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl.

Im Regelfall sind α -Carbonylradikale schwieriger zu oxidieren als die zugrundeliegenden Enol-Vorstufen. [30] Daher treten bei solchen Prozessen meist die von α -Carbonylradikalen abgeleiteten Folgereaktionen auf, z. B. die Addition an

ungesättigte Verbindungen. Dies führt zu inter-^[182] und intramolekularen Bindungsknüpfungen, wobei die letzteren interessante Spiroanellierungen ermöglichen.^[183]

π -A-H⁺-Deprotonierungen sind oft π -O-H⁺-Deprotonierungen. π -N-H⁺-Deprotonierungen sind dagegen eher selten, da oft die π -C-H⁺-Deprotonierung – wenn möglich – der vorherrschende Reaktionsweg ist, wie bei der anodischen Dimerisierung von Tetrahydrocarbazol.^[184,185] Im Unterschied zu den oben genannten Funktionalitäten werden Enaminradikalkationen meist als π -A-H⁺ klassifiziert, sie werden in Abschnitt 4.2.2 behandelt. Dagegen bildet Benzotriazol (ein elektronenarmer Heterocyclen) ein π -Radikalkation, welches nach π -N-H⁺-Deprotonierung aryliert werden kann.^[187]

Die Neigung, über das Kation zu reagieren, das sich nach der Sekundäroxidation des Radikals bildet ($\rightarrow \text{AH}, \text{R}_{\text{ox}}^+$), kann am besten anhand des Vergleichs der Oxidationspotentiale der neutralen Vorstufen und der Radikale verstanden werden. Jedoch sind Oxidationspotentiale von π -X[•] in der Regel nur selten bekannt, außer bei Phenolen/Phenoxyradikalen und Enolen/ α -Carbonylradikalen (Tabelle 12). Gewiß ist es nützlich, sich zu vergegenwärtigen,



Schema 42. Schlüsselschritt der Synthese von Hirsuten nach Cohen (1993).

Phenolaten/Phenoxyradikalen und Enolaten/ α -Carbonylradikalen klar getrennt sind.^[160] Auch können solche oxidative Kupplungen mit hoher einfacher und induzierter Diastereoselektivität durchgeführt werden.^[194]

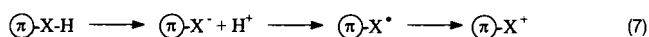
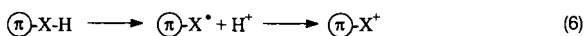
4.2.2. π -A-H⁺-Deprotonierung

Die verschiedenen, zur Zeit bekannten π -A-H⁺-Deprotonierungen sind auf wenige Funktionalitäten beschränkt, die von -N-OH, -N-NH₂, -S-SH und -P-NH₂ abgeleitet sind, weshalb ihr synthetisches Potential immer noch auf wenige Beispiele begrenzt ist.^[195] Dennoch spielt die π -A-H⁺-Deprotonierung eine wichtige Rolle bei der oxidativen Bildung von 1,2,4-Triazolen aus Arylhydrazonen, wie **81** (Schema 43),^[196] von Azoverbindungen aus Hydrazinen^[197] sowie von Pyrazolen aus Chalconen und Benzalacetonderivaten^[198] in Gegenwart von Nitrilen. Die mechanistischen Szenarien dieser π -A-H⁺-Deprotonierungen sind nicht vollständig diskutiert. Wir nehmen daher mit Verweis auf die hohen Aciditäten (siehe Tabelle 10) an, daß die Protonenabstraktion immer viel schneller ist als der nucleophile Angriff. Die weitergehende Oxidation der Radikale sollte dann zu intermediären Kationen führen, von denen aus die Reaktionen verstanden werden können (Schema 43). Die gleichen radikalischen Intermediate können durch Einelektronenoxidation der entsprechenden Anionen bei recht niedrigem Potential hergestellt werden, wie für Iminoxyradikale nachgewiesen wurde.^[199]

Tabelle 12. Oxidationspotentiale von π -A-H und von π -A[•] (vs. SCE).

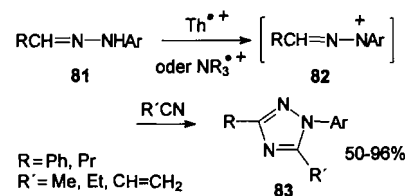
π -A-H	E_{ox}	Lit.	π -A [•]	E_{ox}	Lit.
	1.33	[188]		1.02	[188]
	0.55	[189]		0.23	[189]
	1.07	[160]		0.60	[160]
	1.15	[160]		0.65	[160]

daß die formale Umsetzung (6) (Schema 41) abhängig vom pH-Wert der Lösung via Reaktion (7) realisiert werden kann und besonders im Falle der Phenole und der Enole/Ketone sogar bei pH-Werten deutlich unterhalb der pK_a-Werte stattfindet,^[190] wie bei der Oxidation von Tenipol-



Schema 41. Die formale Oxidation (6) kann abhängig vom pH-Wert als Reaktion (7) realisiert werden.

sid,^[191] der Kupplung von (+)-Verbenon^[192] und bei einer neuen Synthese von Hirsuten^[193] (Schema 42). Ein derartiges Vorgehen bringt eine zusätzliche Möglichkeit zur Steuerung der Reaktion mit sich, weil man nun entweder radikalische oder kationische Zwischenverbindungen in definierter Art und Weise bilden kann, sobald die Oxidationspotentiale von



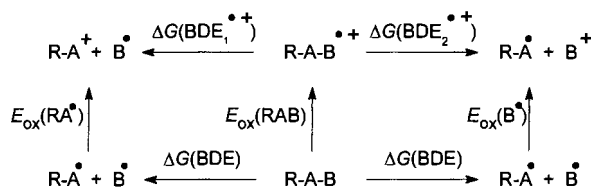
Schema 43. $[\rightarrow \text{AH}, \text{R}_{\text{ox}}^+]$ -Reaktion nach Shine (1988).

Die Situation bei Hydrazin²⁺ spiegelt die Situation bei allen π -A-H⁺ Systemen wider. Während sich zahlreiche Arbeiten mit der Chemie und den Eigenschaften vollständig alkylierter Hydrazinradikalkationen^[200] beschäftigen, ist sehr wenig über die Oxidation von mono-, di- und trialkylierten Systemen bekannt.^[201]

Ähnlich wenig weiß man über die kontrollierte Einelektronenoxidation von Enaminen, bei der die N-H-Deprotonierung eine beachtliche Rolle spielen könnte,^[202] vor allem wohl wegen der hohen Reaktivität gegenüber Sauerstoff.^[203] Daher fanden derartige Reaktionen nur sehr beschränkte Anwendung, z. B. bei der Bildung von α,β -ungesättigten Iminen.^[204]

4.3. A-B-Bindungsdissoziation

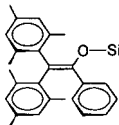
Ein ähnlicher thermochemischer Cyclus wie der in Schema 23 dargestellte wird häufig verwendet, um π -A-B^{•+}- und π -A-B^{•+}-Bindungsenergien vorherzusagen, jedoch stehen nun zwei Spaltungsmöglichkeiten mit der Bildung von A oder B als kationischem Fragment offen (Schema 44). Wie erwartet, wird in einem monomolekularen Bindungsspaltungsprozeß immer das Fragment mit dem geringeren Radikal-Oxidationspotential zum Kation umgesetzt. In der Praxis fanden nur wenige Kombinationen A-B Anwendung in der Synthese (siehe unten), da die Bindungsspaltung auf der Stufe des Radikalkations schnell sein muß, um erfolgreich mit anderen Reaktionspfaden zu konkurrieren.



Schema 44. Thermochemischer Kreisprozeß für die Bestimmung der A-B-Bindungsdissoziationsenergie (BDE) und der Spaltungsselektivität.

Leider sind sehr wenige experimentelle Daten zur thermochemischen Triebkraft^[205] und zur Kinetik von π -A-B^{•+}-Spaltungen bekannt. π -O-SiR₃^{•+}- und π -O-C^{•+}-Spaltungen wurden von Kochi^[206a] und Schmittel^[206b,207] untersucht. Dabei zeigte sich, daß die π -O-Si^{•+}-Bindungsspaltung zum einen langsamer ist als die π -O-H^{•+}-Bindungsspaltung und zum anderen durch Zugabe von Nucleophilen, wie Alkoholen und Pyridinen, induziert werden kann (Tabelle 13). In Einklang mit einem durch Nucleophile induzierten Bindungsspaltungsmechanismus^[208] verläuft die O-SiMe₂tBu-Spaltung signifikant langsamer als die O-SiMe₃-Spaltung (Tabelle 13).^[206b]

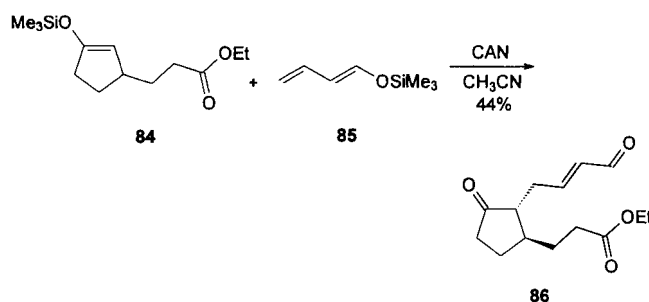
Tabelle 13. Kinetik der π -O-Si^{•+}-Bindungsfragmentierung in Acetonitril und in Dichlormethan^[206b].

		k_{AB} [s ⁻¹] (in CH ₃ CN)	k_{AB} [s ⁻¹] (in CH ₂ Cl ₂)	k_{AB} [M ⁻¹ s ⁻¹], induziert mit MeOH (in CH ₂ Cl ₂)
R'	R			
Me	Me	> 10 ⁴	1.3 × 10 ²	8.7 × 10 ⁵
<i>t</i> Bu	Me	6.0 × 10 ²	1.3 × 10 ⁻¹	1.1 × 10 ²
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Me	> 10 ⁴	9.4 × 10 ¹	1.1 × 10 ⁵

4.3.1. π -A-B^{•+}-Bindungsdissoziation

Von den zahlreichen möglichen Kombinationen π -A-B wurden nur A-B = O-SiR₃ (z. B. Enol- und Phenolsilyl ether) eingehender untersucht, während andere mit A-B = O-SnR₃,^[209] O-COR,^[207] O-P(OEt)₂,^[210] O-PO(OEt)₂,^[210] O-TiCp₂Cl,^[211] O-AlCl₂,^[212] S-CHR₂^[205] und Si-Si^[213,214] erst

kürzlich beschrieben wurden. π -A-B^{•+}-Spaltungen wurden bei der Herstellung von Enonen^[215] und bei der eleganten chemoselektiven Entschützung von Silylenolthern in Gegenwart von Siloxysubstituenten verwendet, die von Gassman entwickelt wurde.^[216] Ansonsten wurde von der π -O-SiMe₃^{•+}-Bindungsspaltung in verschiedenen intermolekularen C-C-Bindungsknüpfungsprozessen Gebrauch gemacht.^[217] Nach chemoselektiver Oxidation des Trimethylsilyldienolthers **85** wird das gebildete α -Carbonylradikal aufgrund seines hohen Oxidationspotentials nicht weiter oxidiert,^[30] sondern addiert sich an **84** (Schema 45). Erst dann wird das entstehende Radikal weiter oxidiert ([\rightarrow AB, R_{add,ox}]).^[218] Auf ähnliche Weise reagieren Silylketenacetale unter oxidativen Bedingungen in intermolekularen C-C-Verknüpfungen,^[219] so daß Radikalkationen möglicherweise eine wichtige Rolle bei der durch Lewis-Säure induzierten Mukaiyama-Michael-Reaktion spielen können.^[220]



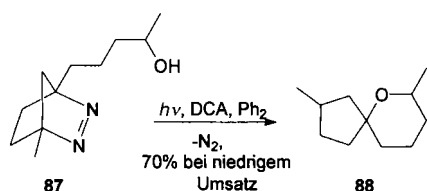
Schema 45. [\rightarrow AB, R_{add,ox}]-Reaktion nach Ruzziconi (1993).

Intermolekulare Reaktionen wurden sowohl mit n-Nucleophilen durchgeführt, z. B. nach Desilylierung von π -O-SiMe₃^{•+} und Weiteroxidation der resultierenden Radikale ([\rightarrow AB, R_{ox}]),^[221] als auch mit durch PET gebildeten Anionen.^[222] Sogar π -O-C^{•+}- und π -S-C^{•+}-Spaltungen sind möglich, wie bei der Entschützung von Arylglycosiden nachgewiesen wurde.^[223]

4.3.2. π -A-B^{•+}-Bindungsdissoziation

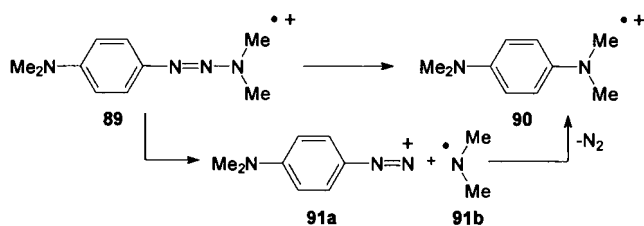
Eine besonders reichhaltige Chemie an π -A-B^{•+}-Fragmentierungen wurde bei Azoalkanradikalkationen beschrieben. Im ersten Moment ist man versucht, solch einen Prozeß als Bindungsspaltung direkt am Elektrophor zu klassifizieren. Dies sollte jedoch wegen der fast orthogonalen Anordnung der beiden beteiligten Orbitale (n, σ) kinetisch ungünstig sein.^[224] Deshalb ziehen wir es vor, Azoalkanradikalkationen als π =N-C^{•+} zu beschreiben, wobei der n-Elektrophor durch das zweite Stickstoffatom repräsentiert wird.

Während acyclische Azoalkanradikalkationen kaum in Synthesen angewendet wurden,^[225] entstehen aus entsprechenden cyclischen Systemen distonische Radikalkationen,^[226,227] die interessante Umlagerungen^[228] mit einem bemerkenswerten stereochemischen Memory effect eingehen.^[229] Darüber hinaus wurden Spiroether nach intramolekularer Cyclisierung erhalten (Schema 46).^[230]

Schema 46. [\rightarrow AB, $\text{RC}_{\text{Nu,red}}$]-Reaktion nach Adam (1993).

Da bislang nur wenige kinetische Daten^[231a] zur Bindungsspaltung vorliegen, sind Voraussagen schwierig zu treffen, aber es scheinen sowohl Spannung^[231b] als auch elektronische Effekte^[231a] in bicyclischen Systemen von entscheidender Bedeutung zu sein. Wie vermutet, wird die Effizienz des Fragmentierungsprozesses von der Stabilisierung des entstehenden Radikals und Kations bestimmt.^[224a,b] In acyclischen *cis*-Azoalkanradikalkationen läuft jedoch die Inversion am Stickstoffatom schneller als die C-N-Bindungsspaltung ab.^[232]

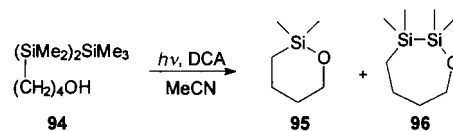
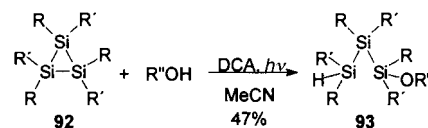
Die $\text{N}=\text{N}^+$ -Bindungsspaltung, die bei Triazenradikalkationen mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k \approx 0.01 \text{ s}^{-1}$ ^[233] abläuft, ist viel langsamer als die $\text{N}=\text{N}-\text{C}^+$ -Spaltung bei Azoalkanradikalkationen. In mehreren Fällen wurde belegt, daß eine glatte N-N-Spaltung unter Bildung eines Diazoniumkations und eines Nitylradikals die Hauptreaktion ist (Schema 47),^[234,235] was vielleicht wichtige biochemische Auswirkungen hat, da Triazene als carcinogene Verbindungen gelten.

Schema 47. [\rightarrow AB, R'_{ad}]-Reaktion nach Speiser (1992).

4.3.3. $\text{O}:\text{A}-\text{B}^+$ -Bindungsspaltung

Kürzlich konzentrierte sich größeres Interesse auf die Reaktionen kleiner und mittlerer Peralkylcyclopolsilane, die mit abnehmender Ringgröße zunehmend niedrigere Oxidationspotentiale bis hinab zu 0.4 V (vs. SCE) aufweisen.^[236] In Einklang mit unserer Klassifizierung ist das ungepaarte Elektron in Hexamethyldisilan⁺⁺ und Hexamethyldigerman⁺⁺ in σ -Orbitalen zwischen den beiden Metallzentren lokalisiert.^[237] Die Si-Si-Bindungsspaltung wurde bei Cyclopolsilanradikalkationen^[238] mit für die Synthese interessanten α -Alkoxy-polsilanen^[239] als Produkten und bei linearen Polysilanradikalkationen untersucht (Schema 48).^[240] In **94**⁺⁺^[241] ist die Si-Si-Spaltung, wie aus massenspektroskopischen Fragmentierungsmustern^[242] abgeleitet werden kann, ein intramolekularer, Nucleophil-assistierter Prozeß.

Die Si-Si-Bindungsspaltung wurde auch in der PET-Reaktion von Hexamethyldisilan und aromatischen Nitrilen mit dem Ergebnis einer Silylierung am aromatischen Ring beobachtet, die Silylierungsprodukte fielen aber nur in sehr

Schema 48. [\rightarrow AB, $\text{RC}_{\text{Nu,red}}$]-Reaktion nach Hirai (1986, oben) sowie [\rightarrow AB]-Reaktion nach Nakadaira (1991, unten).

mäßigen Ausbeuten an.^[243] Nach dem gleichen Muster wurden Sn-Sn-,^[244] Sn-Ge-,^[244] Sn-Si-,^[244] und Ge-Ge-Bindungsspaltungen^[245] auf der Stufe der Radikalkationen nachgewiesen. Obwohl für diese Bindungsspaltungsprozesse kinetische Daten fehlen, wurde vorbehaltlich eine qualitative Reaktivitätsabfolge aufgestellt: $\text{Si-Si} < \text{Ge-Ge} \ll \text{Sn-C}$.^[245]

4.4. C-C-Bindungsdissoziation

C-C-Bindungsspaltungen spielen eine wichtige Rolle in der synthetischen Radikalkationenchemie, aber die besondere Bedeutung dieses Prozesses ergibt sich aus seinen grundlegenden und industriellen Aspekten: z.B. beim oxidativen Abbau von Weichholz-Lignin^[246] sowie bei neuen Verfahren zur Umwandlung von Kohle zu Chemikalien und Brennstoffen.^[247] Vielfach läuft die C-H-Deprotonierung in Konkurrenz zur C-C-Bindungsspaltung ab, so daß die C-C-Bindungsfragmentierung meist exergonisch sein muß, um bevorzugt aufzutreten. Wie in Schema 44 gezeigt, können einfache Berechnungen aus thermochemischen Kreisprozessen und semiempirische Methoden^[248] benutzt werden, um die Stärke von Zwei-Zentren-ein-Elektronen-Bindungen abzuschätzen.

Bibenzyl⁺⁺, der Prototyp einer Modellverbindung für Kohle, geht hauptsächlich Deprotonierung ein,^[249,250] weil die abgeschätzte C-C-Bindungsstärke von 29 kcal mol^{-1} (Acetonitril) zu hoch liegt.^[251] Aus vielen Untersuchungen geht hervor, daß durch Einführen von Alkyl-,^[113,249] Aryl-,^[252-255] Hydroxy-,^[256-259] Siloxy-^[256] oder Alkoxy-substituenten^[251,260-263] an der CH_2CH_2 -Einheit die Barriere für die $\text{C}-\text{C}^+$ -Spaltung wegen der günstigeren Thermodynamik erniedrigt werden kann.^[264] Solche Bindungsdissoziationsenergien (Tabelle 14) sind hilfreich, um schnelle Bindungsspaltungen zu

Tabelle 14. Berechnete Enthalpieänderung für $\text{C}-\text{C}^+$ -Bindungsspaltungen.

Reaktion	ΔH_R ($\text{C}-\text{C}^+$) mesolyt. BDE [kcal mol ⁻¹]	ΔH_R ($\text{C}-\text{C}$) homolyt. BDE [kcal mol ⁻¹]	Lit.
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{CH}_2^+ \rightarrow \text{Me}^+ + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2^{\cdot}$	+ 41	+ 74	[265]
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{CH}_3^+ \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2^{\cdot} + \text{Me}^+$	+ 80	+ 74	[265]
$\text{PhCH}_2-t\text{Bu}^+ \rightarrow \text{PhCH}_2^{\cdot} + t\text{Bu}^+$	+ 21	+ 73	[248]
$\text{PhCH}_2-\text{CH}_2\text{OMe}^+ \rightarrow \text{PhCH}_2^{\cdot} + \text{MeOCH}_2^{\cdot}$	+ 10	+ 69	[77]
$\text{PhCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}^+ \rightarrow \text{PhCH}_2^{\cdot} + \text{HOCH}_2^{\cdot}$	+ 33	+ 70	[266]
$\text{PhCH}_2-\text{CH}_2\text{Ph}^+ \rightarrow \text{PhCH}_2^{\cdot} + \text{PhCH}_2^{\cdot}$	+ 29	+ 64	[248]
$\text{Ph}_2\text{CH}-\text{CHPh}_2^+ \rightarrow \text{Ph}_2\text{CH}^{\cdot} + \text{Ph}_2\text{CH}^{\cdot}$	+ 9	+ 48	[251]

entwerfen; so läuft eine PET-induzierte Fragmentierung nur dann ab, wenn ΔG^0 kleiner als 10 kcal mol^{-1} ist, ansonsten kann sie nicht mit dem Rückelektrotransfer konkurrieren.^[251]

Da C-C-Bindungsspaltungen überwiegend als monomolekulare und nur selten als Nucleophil-assistierte Prozesse ablaufen,^[267] ist es möglich, basierend auf den umfangreichen Arbeiten von Akaba,^[268] Das^[269] und Maslak,^[270,271] vernünftige Vorhersagen über die Kinetik zu machen, weil die kinetischen und thermodynamischen Daten für die π -C-C⁺-Spaltung linear korrelieren^[272] (Abb. 2). Die auftretenden Aktivierungsbarrieren erwiesen sich dabei als fast identisch mit den experimentellen ΔG^0 -Werten.^[271]

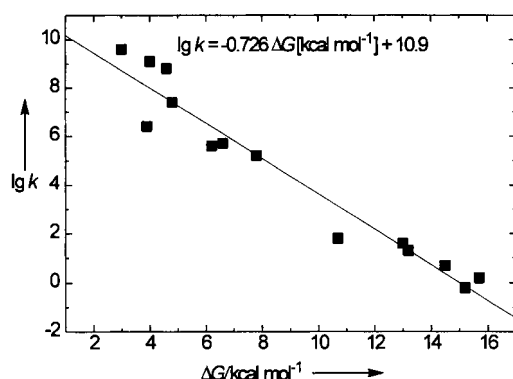
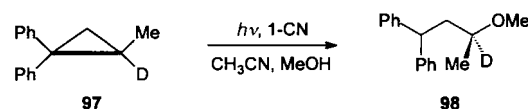


Abb. 2. Lineare Korrelation von $\lg k$ und thermodynamischer Triebkraft ΔG für die Bindungsdissoziation bei substituierten 1,2-Biarylethanen^[271].

Die Aktivierungsdaten in Tabelle 15 lassen stark negative Aktivierungsentropien für alle Bicumyl⁺-Fragmentierungen erkennen, was die Bedeutung der Ladungslokalisierung und der damit verbundenen Solvationsänderungen im Übergangszustand vor Augen führt.^[270] Diese Ladungslokalisierung in der zu spaltenden Bindung wurde auch durch Rechnungen bestätigt,^[45] während im Ausgangsradikalkation, z. B. bei Bibenzyl⁺^[248] und Arylalkanradikalkationen,^[45] die Ladungs- und Spindichte über einen der aromatischen Ringe delokalisiert ist.^[274] Ein aufschlußreiches Bild hinsichtlich der Rolle von stereoelektronischen Faktoren, Ladungsdelokalisierung, Lösungsmittelleffekten usw. wurde in einem aufschlußreichen Übersichtsartikel gezeichnet.^[275]

Ein Aspekt mit großem Potential für die Synthese wurde vor kurzem von Dinnocenzo aufgezeigt,^[267] der nachwies, daß die π -C-C⁺-Spaltung in **97** einem Nucleophil-induzierten Spaltungsmechanismus folgt. Optisch aktives (*R*)-**97** reagierte mit Methanol unter Inversion zum optisch aktiven Me-

thylether **98** (Schema 49).^[267] Die Inversion der Konfiguration an C-2 wurde mit einem Angriff des Nucleophils auf das ringgeschlossene Radikalkation von der Rückseite her in einer Drei-Elektronen-S_N2-Reaktion erklärt, deren mechani-



Schema 49. $[\rightarrow \text{Nu}, \text{R}'_{\text{red}}]$ -Reaktion nach Dinnocenzo (1990).

stische Details mit dem Valence-bond (VB)-configuration-mixing-Modell nachvollzogen werden konnten.^[276] Die für die bimolekulare Reaktion erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten, die eher von elektronischen als von sterischen Faktoren bestimmt werden, betragen 10^6 – $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, was auf eine recht schnelle induzierte C-C-Bindungsspaltung hindeutet.^[277] Bislang sind Nucleophil-induzierte Fragmentierungen offenbar auf gespannte Systeme beschränkt.^[278]

Im Unterschied hierzu sind thermodynamische (Tabelle 16) und kinetische Daten zu π -C-C⁺-Fragmentierungen nur für einige wenige Systeme erhältlich (PhCH(NHPh)–CHPh(OH)⁺: $k_f = 3.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$,^[279] PhCH(*N*-morpholinyl)–CHPh(*N*-morpholinyl)⁺: $k_f = 9.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ^[280]).

Tabelle 16. Berechnete Enthalpieänderung für π -C-C⁺-Bindungsspaltungen^[77,266].

Reaktion	ΔH_R (π -C-C ⁺) mesolyt. BDE [kcal mol ⁻¹]	ΔH_R (π -C-C) homolyt. BDE [kcal mol ⁻¹]	Lit.
<i>t</i> Bu–CH ₂ OMe ⁺ → <i>t</i> Bu ⁺ + MeOCH ₂ [·]	+1	+69.5	[77]
H ₂ NCH ₂ –CH ₂ NH ₂ ⁺ → H ₂ NCH ₂ [·] + H ₂ NCH ₂ [·]	+22	+80	[248]
H ₂ NCH ₂ –CH ₂ NH ₂ ⁺ → H ₂ NCH ₂ [·] + H ₂ NCH ₂ [·]	+16	+76	[266]
Me ₂ NCH ₂ –CH ₂ NMe ₂ ⁺ → Me ₂ NCH ₂ [·] + Me ₂ NCH ₂ [·]	+13	+57	[266]
HOCH ₂ –CH ₂ OH ⁺ → HOCH ₂ [·] + HOCH ₂ [·]	+20	+80	[248]
HOCH ₂ –CH ₂ NH ₂ ⁺ → HOCH ₂ [·] + H ₂ NCH ₂ [·]	+8	+77	[266]

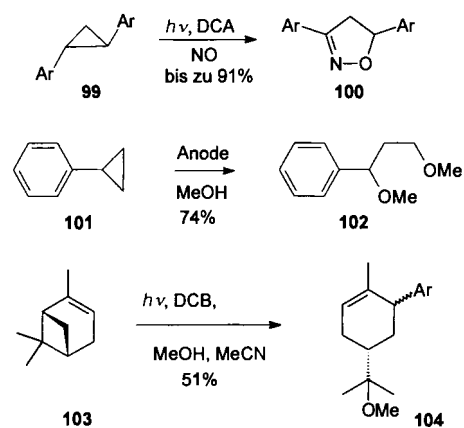
4.4.1. π -C-C⁺-Bindungsdissoziation

Die π -C-C⁺-Bindungsdissoziation muß oft mit der π -C-H⁺-Deprotonierung konkurrieren, sofern letztere möglich ist.^[281] Daher ist eine zusätzliche Triebkraft für π -C-C⁺-Bindungsspaltungen, wie sie oft in gespannten carbocyclischen Systemen zur Verfügung steht, günstig. Tatsächlich sind ein Großteil der bislang bekannten Beispiele gespannte Cyclopropan-,^[282] Spiroalkan-,^[283] Cyclobutan- oder Oxiransysteme.^[284] Daran können sich synthetisch interessante Reaktionen anschließen, indem das ringgeöffnete distonische Radikalkation mit elektronenreichen Doppelbindungssystemen,^[285] mit Sauerstoff,^[286] NO,^[287] oder mit *n*-Nucleophilen abgefangen wird (Schema 50).^[288,289]

Ein hoher Grad an Stereo- und Regioselektivität wurde in den PET-Oxidationen von (1*R*,5*R*)-(–)-Sabinen **105** gefunden (Schema 51), was besonders die Bedeutung von Spin und Ladung im Radikalkation für dessen Folgechemie unterstreicht^[290] und abermals auf das Auftreten einer Nucleophil-

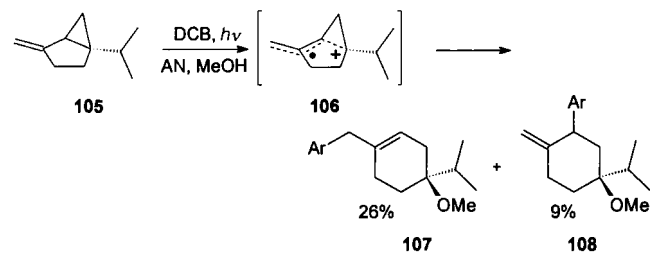
Tabelle 15. Kinetische Daten für Bicumyl⁺-Bindungsspaltungen (X = *para*-Substituent).

X	k_{beob} bei 253 K [s ⁻¹]	ΔH^+ [kcal mol ⁻¹]	ΔS^+ [e.u.]	Lit.
NO ₂	3.5×10^{10} (300 K) 1.1×10^{-3} (195 K)	7.0	–10	[273]
CN	3.3×10^1	11.8 ± 0.8	-27 ± 2	[270]
H	1.4×10^2	12.0 ± 0.8	-19 ± 3	[270]
OMe	7.9×10^2	12.8 ± 0.6	-12 ± 2	[270]
NMe ₂	$> 5 \times 10^4$			[270]



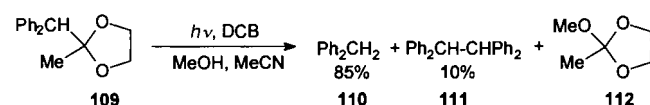
Schema 50. $[\rightarrow \text{CC}, \text{RC}_{\text{Nu,rad}}]$ -Reaktion nach Mizuno (1992, oben), $[\rightarrow \text{CC}, \text{RC}_{\text{Nu,ox}}]$ -Reaktion nach Shono (1970, Mitte) und $[\rightarrow \text{CC}, \text{RC}_{\text{Nu,RA}}]$ -Reaktion nach Arnold (1989, unten).

assistierten π -C-C⁺-Spaltung hinweist. Gleichmaßen beobachtete Arnold bei der PET-Oxidation von (+)-Caren eine stereoselektive und regioselective π -C-C⁺-Bindungsöffnung in Gegenwart von Methanol, wohingegen (+)-Caren⁺ in Acetonitril teilweise racemisiert.^[291] Zur Begründung des regioselectiven Angriffs von Methanol wurde eine einfache Regel aufgestellt: Das Zentrum mit dem geringeren Oxidationspotential wird bevorzugt als Carbokation reagieren.^[291]



Schema 51. $[\rightarrow \text{CC}, \text{RC}_{\text{Nu,RA}}]$ -Reaktion nach Roth (1994). AN = Acetonitril; Ar = 4-NCC₆H₄.

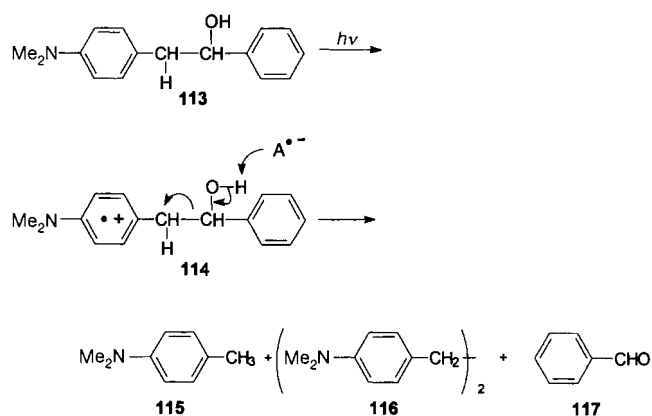
Die Einelektronenoxidation von nichtgespannten Olefinen und Arenen führt gleichfalls zu C-C-Bindungsspaltung, wenn die Bindungsdissoziationsenergie entsprechend gesenkt werden kann (Schema 52),^[251,292] wobei die Zuteilung des Elek-



Schema 52. $[\rightarrow \text{CC}, \text{R}_{\text{red}}]$ -Reaktion nach Arnold (1989).

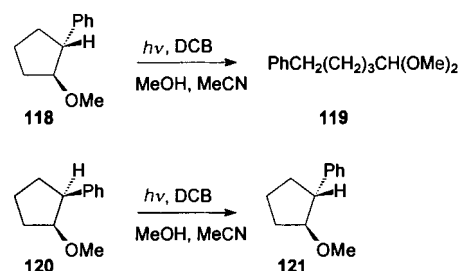
trons auf die zwei Spaltungsfragmente von der thermodynamischen Stabilität der beiden möglichen Kationen abhängt. Nach Whitten und Baciocchi können π -C-C⁺-Bindungsspaltungen von nichtgespannten Systemen ebenfalls basen- oder Nucleophil-induziert ablaufen, wenn auch bisher nur über wenige Fälle berichtet wurde (Schema 53).^[293]

Nur wenig Aufmerksamkeit wurde bisher den stereochemischen Faktoren zuteil, die π -C-C⁺-Bindungsspaltungspro-



Schema 53. $[\rightarrow \text{CC}]$ -Reaktion nach Whitten (1989). A = Thioindigo.

zesse beeinflussen. Einsichtigerweise sollte die Fragmentierungsgeschwindigkeit um so höher sein, je besser die Überlappung zwischen dem π -Elektrophor und der zu spaltenden σ -Bindung ist.^[294] Umgekehrt sollte ein Diederwinkel, der durch die Ebene des π -Elektronensystems und der C-C-Bindung definiert ist, von 90° zu einer langsameren Spaltung führen, wie bei Methyl-2-phenylcyclopentylether⁺ nachgewiesen wurde.^[251,261b] Während *trans*-118 leicht π -C-C⁺-Fragmentierung eingeht, gab die *cis*-Verbindung 120 nach Oxidation, Deprotonierung, Reduktion und Reprotonierung als Produkt 121 (Schema 54). Ähnliche stereochemische Effekte treten bei π -C-C⁺-Spaltungen von Indan-, 2,3-Dihydrobenzofuran- und Furanderivaten^[262b] wie auch in substituierten Cyclohexanen^[263] auf.

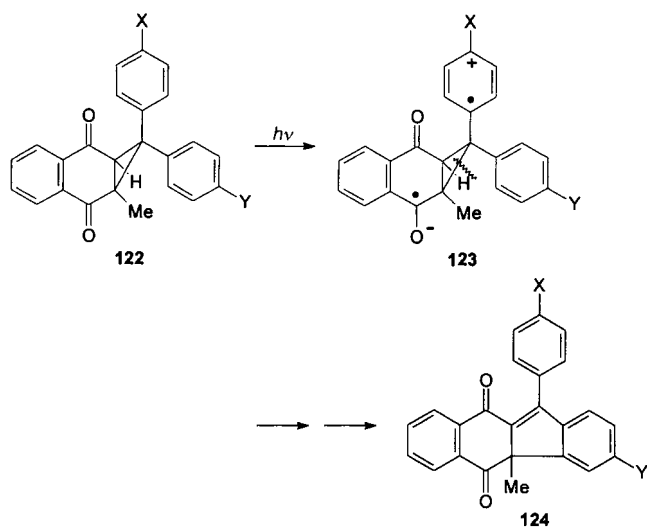


Schema 54. $[\rightarrow \text{CC}, \text{RC}_{\text{Nu,red}}]$ -Reaktion nach Arnold (1989, oben) und $[\rightarrow \text{CH}, \text{R}_{\text{red}}]$ -Reaktion nach Arnold (1991, unten).

In PET-initiierten π -C-C⁺-Spaltungen kann der Rückelektrotransfer oft die erwünschte Reaktion in der Geschwindigkeit übertreffen. Eine erfolgreiche Vorgehensweise, den Rückelektrotransfer bei solchen Verfahren zu verhindern, bedient sich schnell fragmentierbarer Acceptoren in einem Cofragmentierungsprozeß^[295] oder einer „kooperativen C-C-Fragmentierung“. In letzterer Reaktion wird die zu spaltende Bindung von einem Radikalkation- und einem Radikalanionsubstituenten flankiert^[296] (siehe z. B. 123, Schema 55).

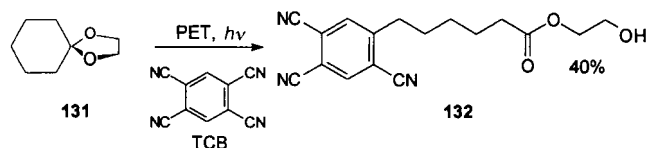
4.4.2. π -C-C⁺-Bindungsdissoziation

Die π -C-C⁺-Bindungsspaltung wurde nicht so oft kontrolliert durchgeführt wie die π -C-C⁺-Bindungsspaltung,



Schema 55. [→ CC]-Reaktion nach Oshima (1996). X = Y = H, Me, OMe.

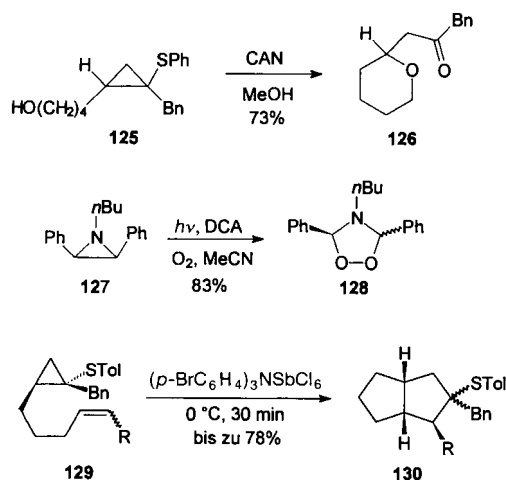
Abhängig von der Struktur kann die C-C^+ -Spaltung stärker als die C-H^+ -Deprotonierung in Erscheinung treten.^[300b] So scheint bei der Fragmentierung von Dioxolan⁺⁺ die Deprotonierung kaum ein Problem zu sein, denn es tritt fast ausschließlich die C-C-Bindungsspaltung auf.^[307] Wegen des hohen Oxidationspotentials von Dialkyldioxolanen (> 2.7 V vs. SCE) stellen jedoch nur sehr starke Acceptoren, wie angeregtes TCB, genügend Triebkraft für den Elektronentransferschritt zur Verfügung. Nach C-C^+ -Bindungsspaltung in **131** wird das distonische Radikalkation an das TCB-Radikalanion geknüpft (Schema 57).



Schema 57. [→ CC, RC_{Nu,RA}]-Reaktion nach Albini (1992).

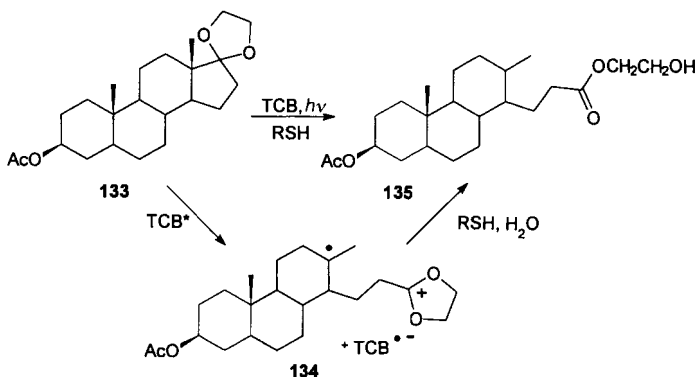
aber sehr schön bei der Synthese von Anhydrovinblastin in Szene gesetzt.^[297] Wiederum muß man die notwendige thermochemische Triebkraft zur Verfügung stellen, was durch Stabilisierung der entstehenden kationischen und/oder radikalischen Fragmente bewerkstelligt werden kann,^[298,299] da ansonsten die C-C^+ -Bindungsspaltung möglicherweise nicht erfolgreich mit der Deprotonierung konkurrieren kann. Da die Stabilisierung des Kations den wichtigeren Beitrag liefert, sind N-, S-, O- und Aryl-Substituenten äußerst hilfreich, um eine C-C^+ -Spaltung zu induzieren, wie anhand von Amino-ketonen,^[300] Aminoalkoholen^[301] und β -Phenylaminen^[302] gezeigt wurde. Aminoalkohol⁺⁺-Fragmentierungen^[266] verlaufen vermutlich nach einem basenunterstützten Mechanismus.

Darüber hinaus findet man C-C^+ -Bindungsspaltungen in gespannten Carbocyclen^[303] oder Heterocyclen.^[304,305] Vor allem substituierte Cyclopropylsulfide wie **125**^[303] und **129**^[306c] wurden ausgiebig für intramolekulare Ethersynthesen, Spiroanellierungen und Diqinansynthesen^[306] eingesetzt (Schema 56).



Schema 56. [→ CC, RC_{Nu,ox}]-Reaktion nach Iwata (1994, oben) sowie [→ CC, RC_{CA,red}]-Reaktionen nach Schaap (1983, Mitte) und nach Iwata (1995, unten). Tol = H₃CC₆H₄.

Durch die richtige Wahl der Reaktionsbedingungen kann die Radikal-Radikalanion-Kupplung in solchen PET-Reaktionen vermieden werden; so bildete sich **135** in Gegenwart von Thiolen durch Wasserstoffabstraktion aus **134** (Schema 58).^[308] Entsprechend gehen aliphatische Ether nach Oxidation leicht C-C^+ -Spaltung ein,^[309] da ein Teil der Triebkraft aus ihren hohen Oxidationspotentialen stammt.^[77]



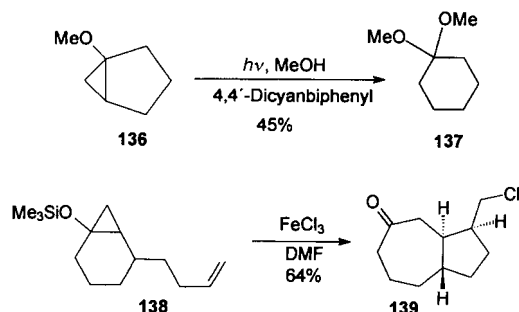
Schema 58. [→ CC, RC_{Nu,rad}]-Reaktion nach Albini (1994).

Sterische und stereoelektronische Effekte in C-C^+ -Spaltungen erwiesen sich auch bei Aminoalkoholen und Diaminen als wichtig. Die günstigste Konformation für die Bindungsspaltung ist die, in der die beiden Heteroatom-Funktionalitäten antiperiplanar angeordnet sind.^[266]

4.4.3. C-C^+ -Bindungsdissoziation

Wichtige neuere Beiträge zur C-C^+ -Bindungsdissoziation stammen aus Studien mit gespannten Carbocyclen, z.B. Cyclopropanen (Schema 59),^[310,311] Bicyclobutanen,^[312] Tetrahydranten^[313] und Hausanen.^[229] Aus ESR-Untersuchungen mit Alkanradikalkationen kann geschlossen werden, daß im allgemeinen innere C-C- σ -Bindungen selektiv geschwächt

werden,^[314] was mit aus Pulsradiolyseexperimenten erhaltenen Spaltungsselektivitäten übereinstimmt. Stereoelektronische Faktoren spielen erwartungsgemäß keine wichtige Rolle, da das ungepaarte Elektron bereits direkt von der zu brechenden Bindung entfernt wird.



Schema 59. $[\rightarrow \text{CC}, \text{RC}_{\text{Nu,red}}]$ -Reaktion nach Gassmann (1988, oben) und $[\rightarrow \text{CC}, \text{RC}_{\text{E,add}}]$ -Reaktion nach Booker-Milburn (1992, unten). $\text{RC}_{\text{E,add}}$: Radikalkation addiert nach Verlust von Elektrofug an Doppelbindung.

4.5. C-X-Dissoziation

Die C-X-Dissoziationsenergien können anhand des thermochemischen Kreisprozesses in Schema 44 bestimmt werden (Tabelle 17). Ihre Bedeutung ist leider fragwürdig, da von Dinnocenzo mehrere Beispiele für eine Nucleophil-assistierte π -C-Si⁺-Spaltung^[208] gefunden wurden, die durch Addition geeigneter Nucleophile induziert werden kann. Nur mit einem solchen Mechanismus vor Augen wird verständlich, daß eine C-Si-Bindung, die mit etwa 30 kcal mol⁻¹ zu Buche schlägt, in *p*-Methoxybenzyltrimethylsilan⁺ selektiv mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 × 10⁶ s⁻¹ bei Raumtemperatur gespalten wird.^[315–317] Mit diesem Befund einhergehend erhöht sich die Geschwindigkeit der C-Si-Bindungsspaltung, je nucleophiler der Partner und je weniger sterisch anspruchsvoll das SiR₃-Fragment ist.

Erst kürzlich wurde die Kinetik von π -C-X⁺-Spaltungen untersucht, allerdings nur bei π -C-Si⁺. Im Falle von PhN(Me)CH₂-SiMe₃⁺ weist die klare Abhängigkeit von *k* von der Konzentration von MeOH, H₂O und *n*Bu₄NF auf eine Silophil-induzierte Desilylierung hin.^[89] Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung entlarvten die Desilylierung als einen sehr schnellen Prozeß: 8.9 × 10⁵ M⁻¹ s⁻¹ (MeOH), 1.27 × 10⁶ M⁻¹ s⁻¹ (H₂O) und 3.1 × 10⁹ M⁻¹ s⁻¹ (*n*Bu₄NF).

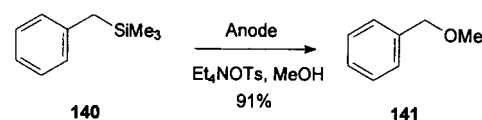
Tabelle 17. Berechnete Enthalpieänderung für π -C-X⁺-Bindungsspaltungen.

Reaktion	ΔH_R (π -C-X ⁺) BDE [kcal mol ⁻¹]	ΔH_R (π -C-X) homolyt. BDE [kcal mol ⁻¹]	Lit.
PhCH ₂ -SiMe ₃ ⁺ → PhCH ₂ · + Me ₃ Si ⁺	+ 30	+ 77	[208]
PhCH ₂ -Cl ⁺ → Cl· + PhCH ₂ ·	+ 40	+ 72	[318]
PhCH ₂ -Br ⁺ → Br· + PhCH ₂ ·	+ 26	+ 58	[318]
PhCH ₂ -OMe ⁺ → MeO· + PhCH ₂ ·	+ 43	+ 71	[318]
PhCH ₂ -SMe ⁺ → MeS· + PhCH ₂ ·	+ 38	+ 61	[318]
PhS-Xan ⁺ → PhS· + Xan ⁺ [a]	- 11	+ 26.4	[319]
PhS-TPCP ⁺ → PhS· + TPCP ⁺ [a]	- 18.6	+ 40.3	[319]

[a] Xan: 9-Xanthyli; TPCP: 1,2,3-Triphenylcyclopropenyl.

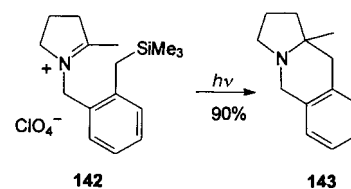
4.5.1. π -C-X⁺-Bindungsdissoziation

Wenn auch π -C-X⁺-Spaltungen nicht so ausführlich untersucht worden sind wie π -C-H⁺- oder π -C-C⁺-Spaltungen, haben sie dennoch einen nicht zu unterschätzenden Wert für die Synthese insofern, als daß die zu brechende Bindung gezielt vorher bestimmt werden kann.^[320] Insbesondere bei Verwendung der Trialkylsilyl- oder der Trialkylstannylgruppe als eine Art „Superproton“ ergibt sich ein interessantes oxidatives Herstellungsverfahren für die gewünschten Radikale (Schema 60),^[321] das gezielter als eine π -C-H⁺-Deprotonierungsstrategie einsetzbar ist.^[322] Solche π -C-X⁺-Bindungsspaltungen mit Stannanen haben auch Potential als unkonventionelle bildgebende Systeme, welches zuerst von Eaton genutzt wurde.^[323]



Schema 60. $[\rightarrow \text{CX}, \text{R}_{\text{ox}}]$ -Reaktion nach Yoshida (1986).

Das Synthesepotential des π -C-SiR₃⁺- und des π -C-SnR₃⁺-Bindungsbruchs wurde von Mariano sowohl in inter- als auch in intramolekularen Varianten unter Verwendung von Iminiumsalzen als Photooxidantien getestet.^[324] Hohe Ausbeuten konnten durch intramolekulare Radikal-Radikal-Kupplungen, z. B. **142** → **143** (Schema 61), erzielt werden. Genaugut können andere Prozesse nach π -C-X⁺-Bindungsspaltung ausgelöst werden: z. B. $[\rightarrow \text{CX}, \text{R}_{\text{RA}}]$, wie bei der Photobenzilyierung oder der Allylierung von aromatischen oder heteroaromatischen Verbindungen.^[325–327]



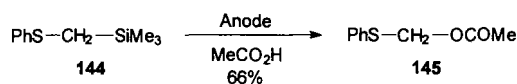
Schema 61. $[\rightarrow \text{CX}, \text{R}_{\text{rad}}]$ -Reaktion nach Mariano (1984).

Besonders bei Benzyl- und Allylsilanen verläuft die C-Si-Bindungsspaltung so schnell, daß die Substitution am π -Elektronensystem nicht konkurrieren kann.^[328] Folglich wurden Benzylsilane als interessante mechanistische Sonden eingesetzt, um zwischen Wasserstoffatomabstraktion und Elektronentransferprozessen, z. B. in Seitenkettenbromierungen,^[329] zu unterscheiden. Bei Untersuchungen an Silaindan⁺ wurde gezeigt, daß die π -C-Si⁺-Bindungsspaltung nicht von stereoelektronischen Faktoren abhängt, vermutlich wegen der starken Si-O-Bindung, die bei der Nucleophil-assistierte Variante mit ROH gebildet wird.^[330]

4.5.2. π -C-X⁺-Dissoziation

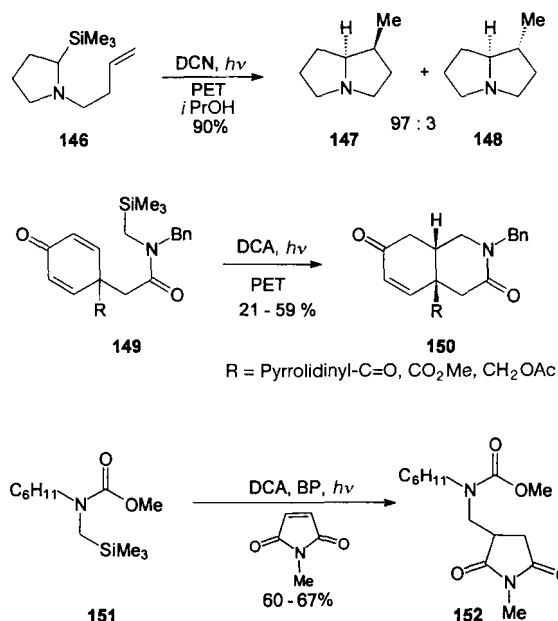
Ähnlich der π -C-X⁺- wurde die π -C-X⁺-Bindungsspaltung genutzt, um selektiv eine vorbestimmte Bindung zu

spalten, meistens in Aminen sowie in anderen stickstoff- und auch in schwefelzentrierten Elektrophoren mit $X = \text{SiR}_3$ und SnR_3 als superelektrofugen Gruppen. Beispielsweise kann die α -Funktionalisierung nach $\text{[n-C-X}^+\text{]-Bindungsspaltung}$ von Arylthiomethylsilan **144** [321a] leicht als Alternative zur $\text{[n-C-H}^+\text{]-Deprotonierung}$ von Sulfiden durchgeführt werden (Schema 62). [331] In einigen besonderen Fällen deuten die festgestellten Stereoselektivitäten auf eine $\text{[n-C-X}^+\text{]-Fragmentierung}$ [332] hin, die durch den intramolekularen Angriff eines nucleophilen Doppelbindungssystems induziert wird.



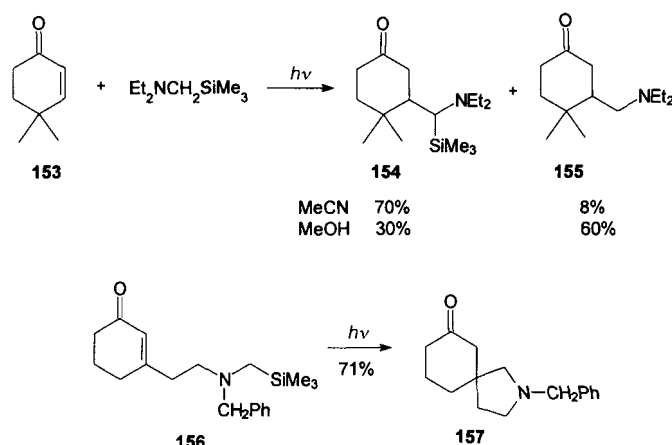
Schema 62. $[\rightarrow \text{CX}, \text{R}_{\text{ox}}^+]$ -Reaktion nach Fuchigami (1989).

Die $\text{[n-C-X}^+\text{]-Spaltungen}$ wurden erfolgreich für intramolekulare Cyclisierungen eingesetzt, [85, 332–334] z. B. bei der Synthese von (–)-Retronecanol, [332a] aber nur selten für intermolekulare Reaktionen, z. B. mit α -Silylthioethern [335] und mit Carbamaten [336] (Schema 63).



Schema 63. $[\rightarrow \text{CX}, \text{R}_{\text{add,red}}^+]$ -Reaktionen nach Pandey (1992, oben), nach Mariano (1992, Mitte) und nach Steckhan (1995, unten). BP = Biphenyl.

Bei intra- und intermolekularem PET von α -Silylaminen auf Enone können die chemischen Folgereaktionen durch die Wahl des Lösungsmittels gelenkt werden (Schema 64). Weil der Transfer eines Protons vom Aminradikalkation auf das Enonradikalanion in aprotischen Medien (z. B. CH₃CN) schnell verläuft, wird fast keine Desilylierung, sondern nur Deprotonierung beobachtet, wohingegen in protischen Lösungsmitteln, wo Wasserstoffbrückenbindungen die Basizität absenkten, die Desilylierung bevorzugt ist. [337] Der intramolekulare ET in **156** ermöglichte eine Spiroanellierung. [333]

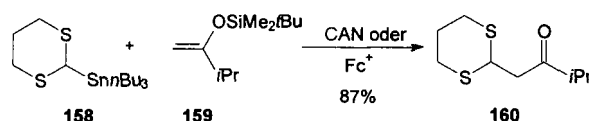


Schema 64. $[\rightarrow \text{CX}, \text{R}_{\text{RA}}^+]$ -Reaktionen nach Mariano (1988, oben; 1989, unten).

In Fortführung der obigen Strategie wurde kürzlich eine sequentielle Doppeldesilylierungsmethode zur Bildung eines nichtstabilisierten Azomethin-Ylids eingeführt, welches in der Synthese von 1-Azabicyclo[m.3.0]alkanen eingesetzt werden konnte. [338]

4.5.3. $\text{[o:C-X}^+\text{]-Dissoziation}$

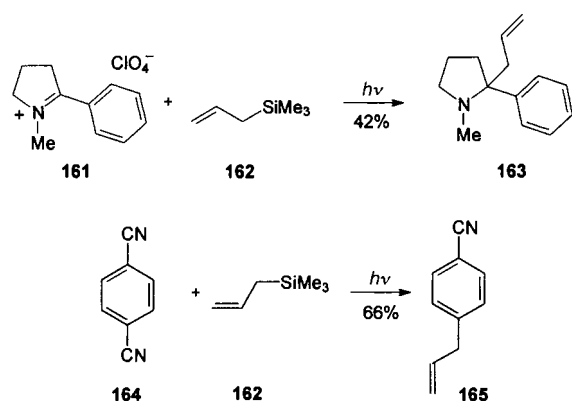
Ähnliche Muster wie bei $\text{[n-C-X}^+\text{]-}$ und $\text{[n-C-X}^+\text{]-Bindungsspaltungen}$ wurden für $\text{[o:C-X}^+\text{]-Reaktionen}$ ausgearbeitet, vor allem mit Silanen und Stannanen, z. B. Silyl- und Stannylethern [339] wie auch 2-Silyl- [340] oder 2-Stannyl-1,3-dithianen. [341] **158** zerfällt nach Einelektronenoxidation in das Tributylstannylradikal und das 1,3-Dithian-2-ylkation, [342] wobei letzteres effizient mit ungesättigten elektronenreichen Substraten wie Olefinen und Silylenolethern abgefangen werden konnte (Schema 65).



Schema 65. $[\rightarrow \text{CX}, \text{R}_{\text{ox}}^+]$ -Reaktion nach Narasaka (1993). Fc⁺ = Ferrocenium-Ion.

Die C-Sn-Einheit als σ -Elektrophor [343] und leicht spaltbares Element wurde elegant bei der Funktionalisierung von Stannylethern, [339] Carbamaten, [339] Carboxamiden, [344] Benzil [345] und Carbamiden [344] angewendet. Viele C-X-Spaltungen, die nach der Oxidation von einfachen Allylsilanen und Allylstannanen auftreten, sind bemerkenswerterweise auch als $\text{[o:C-X}^+\text{]-Reaktionen}$ zu klassifizieren, z. B. bei **162** + **161** als $[\rightarrow \text{CX}, \text{R}_{\text{rad}}^+]$ [346] und bei **162** + **164** als $[\rightarrow \text{CX}, \text{R}_{\text{RA}}^+]$ -Prozeß [347] (Schema 66).

Beim direkten Vergleich wurde festgestellt, daß der $\text{[o:C-Sn}^+\text{]-Bindungsbruch}$ viel leichter verläuft als die $\text{[o:C-Si}^+\text{]-Spaltung}$, [342, 348] aber weder thermochemische Daten noch absolute Geschwindigkeiten sind erhältlich. [349] Anders als bei $\text{[n-C-Si}^+\text{]-Fragmentierungen}$ [208] tritt bei $\text{[o:C-Si}^+\text{]-Fragmentierungen}$ keine Nucleophil-assistierte Spaltung auf. [348]



Schema 66. $[\rightarrow \text{CX}, \text{R}_{\text{ad}}^{\bullet+}]$ -Reaktion nach Mariano (1982, oben) und $[\rightarrow \text{CX}, \text{R}_{\text{RA}}^{\bullet+}]$ -Reaktion nach Otsuji (1985, unten).

4.6. Angriff von Nucleophilen

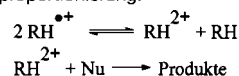
In den vorangehenden Abschnitten wurde der oxidative Einbau eines Nucleophils durch Abfang eines kationischen Intermediats nach einer Spaltungsreaktion erreicht, z.B. $[\rightarrow \text{CH}, \text{R}_{\text{ox}}^{\bullet+}]$ oder $[\rightarrow \text{AB}, \text{R}_{\text{ox}}^{\bullet+}]$, aber er ist genauso gut durch direkten Angriff eines Nucleophils auf ein Radikalkation möglich, z.B. in einer aromatischen Substitution.^[350]

Obwohl eine Vielzahl an $\text{RH}^{\bullet+}/\text{Nu}$ -Reaktionen untersucht worden ist,^[25] gibt es keine allgemeingültigen Richtlinien, wie ein ideales System auszuarbeiten ist. Ein Teil des Problems resultiert aus den komplizierten mechanistischen Schemata, die in scheinbar identischen Reaktionen zur Anwendung kommen können. Wenn auch in Einzelfällen mechanistische Details aufgeklärt worden sind, kennt man sie bei den meisten Reaktionen nicht. Generell müssen mehrere mechanistische Szenarien, die vom Nucleophil und von $\text{RH}^{\bullet+}$ abhängen, diskutiert werden, wie von Hammerich und Parker im Detail ausgeführt wurde:^[351] z.B. die Disproportionierungs-,^[352] Komplexierungs- und Halb-Regenerierungswege (Schema 67). Zusätzlich wurde von Okazaki darauf hingewiesen, daß bei protischen Nucleophilen wie Alkoholen und Wasser die Deprotonierung des Primäraddukts wichtig ist.^[353]

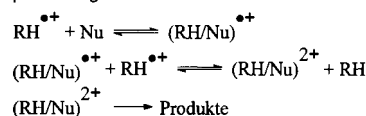
Zwar wurde in den frühen achtziger Jahren die Kinetik der Radikalkation/Nucleophil-Kombinationen intensiv untersucht, doch waren diese Untersuchungen oft durch die Tatsache erschwert, daß komplizierte Mechanismen^[354,355] als Folge der Verwendung von Radikalkationen geringer Reaktivität auftraten. Seitdem besteht eine langwierige Diskussion über die Reaktivität von Radikalkationen gegenüber Nucleophilen.^[356–358] Obwohl mit dem Aufkommen ns- und ps-zeitaufgelöster Techniken weitere kinetische Studien unternommen wurden, ergibt sich bis heute kein einheitliches Bild dieses Reaktionstyps.

Kontroverse Aussagen resultieren bei Betrachtungen zum VB-Curve-crossing-Modell,^[358] die besagen, daß die $\text{R}^{\bullet+}/\text{Nu}$ - und $\text{R}^{\bullet+}/\text{Nu}$ -Reaktionen formal verbotene Prozesse und als solche recht langsam sind. Das offenkundige Scheitern des Curve-crossing-Modells, die Energiebarriere der Reaktion von 9-Phenylanthracen $^{\bullet+}$ mit Pyridin korrekt vorherzusagen, hat die Notwendigkeit deutlich gemacht, weitere Parameter zu beachten, z.B. die Assoziationskonstanten der Reaktanten im Grund- und im angeregten Zustand.^[359]

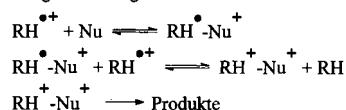
Disproportionierung:



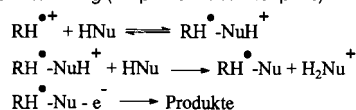
Komplexierung:



Halb-Regenerierung:



Deprotonierung (für protische Nucleophile):



Schema 67. Mechanistische Szenarien für die Reaktion von $\text{RH}^{\bullet+}$ mit Nucleophilen (Nu, HNu).

Eine größere Menge an kinetischen Daten insbesondere zu substituierten Phenylanthracenen und Styrolen wurde in den letzten zehn Jahren von Parker^[360–363] bzw. Johnston^[364,365] (siehe Tabelle 18) publiziert. Hierdurch wurde deutlich, daß π -Radikalkation/Nucleophil-Kombinationen sehr schnelle Prozesse sein können, die oft im Fall von anionischen Nucleophilen das diffusionskontrollierte Limit erreichen. Trotz der Tatsache, daß viele $\text{R}^{\bullet+}$ -Verbindungen besonders mit Stickstoff-Nucleophilen recht schnell reagieren, ist die Situation mit Sauerstoff-Nucleophilen^[366] viel komplexer, da sowohl Beispiele für langsame^[367] als auch für schnelle Angriffe^[364] bekannt sind.

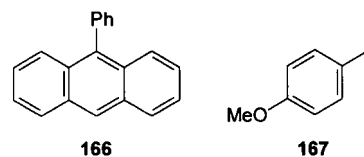


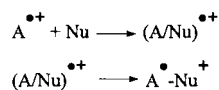
Tabelle 18. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von 9-Phenylanthracen $^{\bullet+}$ (166 $^{\bullet+}$) und von *p*-Methoxystyrol $^{\bullet+}$ (167 $^{\bullet+}$) mit Nucleophilen.

Nucleophil	k (166 $^{\bullet+}$) [M ⁻¹ s ⁻¹] (T[°C])	Lit.	k (167 $^{\bullet+}$) [M ⁻¹ s ⁻¹] (T[°C])	Lit.
Anionen				
Azid			4.2×10^{10} (20)	[364]
Acetat	3.4×10^9 (25)	[361]	4.0×10^{10} (20)	[364]
Trifluoracetat	3.6×10^6 (25)	[361]		
Nitrat	1.5×10^6 (25)	[361]	2.4×10^9 (20)	[364]
Amine				
NEt ₃	3.0×10^9 (23)	[360]	6.6×10^9 (20)	[365]
sec-Butylamin	7.7×10^8 (23)	[360]		
tert-Butylamin	3.3×10^8 (23)	[360]	2.1×10^9 (20)	[365]
Trifluorethylamin	8.1×10^6 (23)	[360]		
Pyridine				
Pyridin	1.2×10^7 (25)	[368]		
2-Methylpyridin	1.1×10^6 (25)	[368]		
4-Cyanpyridin	7.2×10^5 (25)	[368]		
2,6-Dimethylpyridin	1.1×10^3 (25)	[368]	3.9×10^7 (20) [a]	[365]

[a] 2,4,6-Trimethylpyridin.

Primäre Amine reagieren z.B. mit dem 9-Phenylanthracenradikalkation **166**^{•+} im Sinne einer nucleophilen Addition an Position 10 mit Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung zwischen 8×10^6 und $3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Geschwindigkeiten steigen an mit zunehmender Aminbasizität und abnehmender sterischer Hinderung.^[360] Dagegen reagieren tertiäre Amine und Aniline mit **166**^{•+} nur im Sinne eines Elektronentransfers ($1.5 \times 10^9 - 2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), dessen Geschwindigkeiten gut mit den Oxidationspotentialen der Amine korrelieren.^[360] Die Reaktion mit substituierten Pyridinen verlaufen merklich langsamer mit Geschwindigkeiten von $10^3 - 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Tabelle 18).^[368]

Weniger untersucht ist die Kinetik mit protischen Nucleophilen, welche entsprechend dem Deprotonierungsmechanismus (siehe Schema 67) reagieren können. In Übereinstimmung mit tabellierten Nucleophilie-Daten^[369] sind die Reaktionsgeschwindigkeiten mit Wasser und Alkoholen viel kleiner als die mit Aminen und Pyridinen.^[353,364]



Schema 68. Beteiligung eines Vorläufer- π -Komplexes bei der Reaktion von substituierten Anthracenradikalkationen mit Nucleophilen.

Die für eine Reihe von substituierten Anthracenradikalkationen bestimmten Arrhenius-Aktivierungsenergien lassen vor der Bindungsbildung die Beteiligung eines Vorläufer- π -Komplexes vermuten (Schema 68).^[368]

Vom mechanistischen Standpunkt aus ist es leider oft sehr schwierig, zwischen $\pi^{\bullet+} + \pi$ -Reaktionen (radical substrate coupling, RSC) und $\pi^{\bullet+}/\pi$ -Kombinationen (radical radical coupling, RRC) zu unterscheiden. Offensichtlich wird der letztere Reaktionstyp bei anodischen Oxidationen realisiert, wenn die Stationärkonzentration der Radikalkationen hoch ist, wie im Fall der Dimerisierung von Triphenylamin.^[370] Nichtsdestotrotz wurden RSC-Mechanismen bei der anodischen Dimerisierung der Radikalkationen von 4-Methoxybiphenyl,^[371] Tetrahydrocarbazol,^[354b] 4,4'-Dimethoxystilben,^[372] und 9-Methoxyanthracen nachgewiesen.^[373] Es ist anzumerken, daß unter den Bedingungen der Pulsradiolyse die Dimerisierung von Triphenylamin bevorzugt nach dem schnellen RSC-Mechanismus abläuft ($k = 1 \times 10^7 - 10 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[374]

Kinetische Daten zu $\pi^{\bullet+}/\text{Nu}$ -Reaktionen sind sehr spärlich, doch wurde gezeigt, daß Phosphan^{•+} mit Sauerstoff- und Schwefelnucleophilen^[375] mit Geschwindigkeiten von $k = 10^5 - 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ reagieren und dabei die gleichen Reaktionsmuster befolgen wie Reaktionen von Styrol^{•+}.^[364] Darüber hinaus wurde auf einen weniger festen Übergangszustand für die Reaktion mit Thiole als mit Alkoholen hingewiesen.^[375]

Was intramolekulare Prozesse anbetrifft, erwiesen sich Cyclisierungen beim Angriff von Doppelbindungssystemen auf Dialkylaminradikalkationen^[376] ($k = 2 \times 10^7 - 1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) als um vier Größenordnungen schneller als solche von Dialkylaminylradikalen.

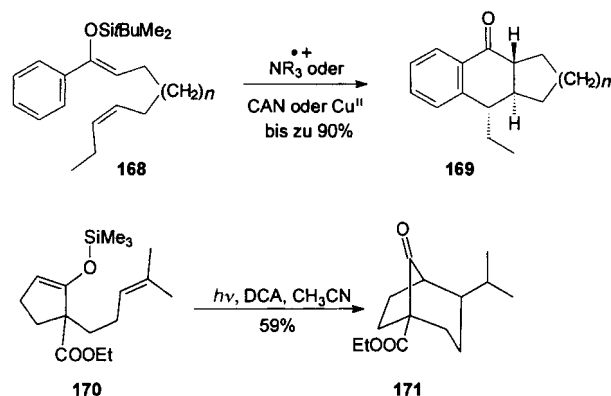
Weniger untersucht ist die Kinetik mit protischen Nucleophilen, welche entsprechend dem Deprotonierungsmechanismus (siehe Schema 67) reagieren können. In Übereinstimmung mit tabellierten Nucleophilie-Daten^[369] sind die Reaktionsgeschwindigkeiten mit Wasser und Alkoholen viel kleiner als die mit Aminen und Pyridinen.^[353,364]

4.6.1. Angriff von Nucleophilen auf $\pi^{\bullet+}$

Ein Teil des großen Interesses an der $\pi^{\bullet+}/\text{Nu}$ -Reaktion rührt von der Bedeutung von Radikalkation-Intermediaten bei der metabolischen Aktivierung von polycyclischen aro-

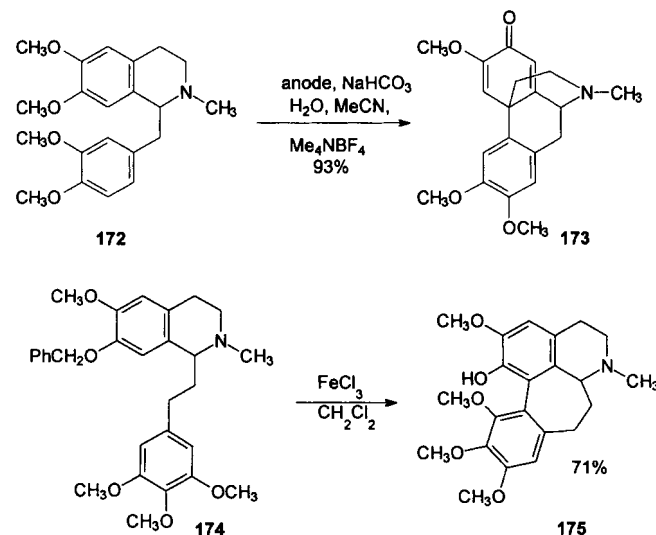
matischen Kohlenwasserstoffen her.^[377] Zudem ist der Angriff von Nucleophilen auf $\pi^{\bullet+}$ eine Reaktion von großem Nutzen, da sie die Bildung von C-C-, C-O-, C-N- und anderen in der Synthese wertvollen Bindungen ermöglicht.

Intramolekulare Reaktionen mit π -Nucleophilen haben wegen ihres Potentials, für die Synthese nützliche fünf- und sechsgliedrige Ringe aufzubauen, viel Beachtung gewonnen. Insbesondere wurden Arene,^[378,379] Alkylenolether,^[380,381] Enolthioether,^[381] Silylenolether^[378,382-384] und Enolester^[385] wegen ihrer niedrigen Oxidationspotentiale verwendet (Schema 69). Nach Moeller^[386] sollten Enolethercyclisierungen als reversibel angesehen werden, deren Endergebnis durch die Leichtigkeit der Oxidation des intermediären distonischen Radikalkations bestimmt wird.



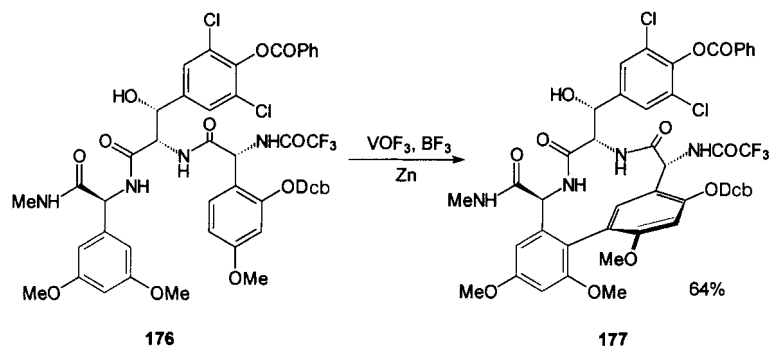
Schema 69. $[\rightarrow \text{Nu}, \text{R}_{\text{ox}}^{\bullet+}]$ -Reaktion nach Snider (1990, oben) und $[\rightarrow \text{Nu}, \text{R}_{\text{red}}^{\bullet+}]$ -Reaktion nach Mattay (1992, unten).

Die intramolekulare Variante mit aromatischen Elektrophoren wurde häufig für Synthesen eingesetzt, beispielsweise bei der Umsetzung von Tetrahydroisochinolin zu Alkaloiden mit dem Morphinangrundgerüst^[387] und zu Kreysigin **175**^[388] (Schema 70). Wegen der elektronenreichen Brenz-



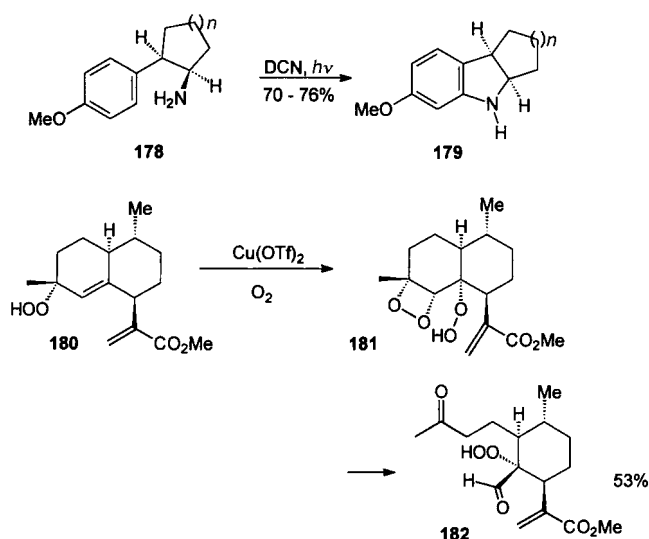
Schema 70. $[\rightarrow \text{Nu}]$ -Reaktionen nach Miller (1978, oben) und nach Herbert (1995, unten).

katechineinheit wird das π -System in **172** und **174** leichter oxidiert als die Aminogruppe. Einige Forschungsarbeiten konzentrierten sich unlängst auf die Nutzung dieses Verfahrens für biomimetische atropselektive Kupplungen zu Vancomycinantibiotica (**177**, Schema 71)^[389] sowie für die Synthese von Isostegnan,^[390] von Lignanlactonen^[391] und von Desoxy-schizandrin.^[392]



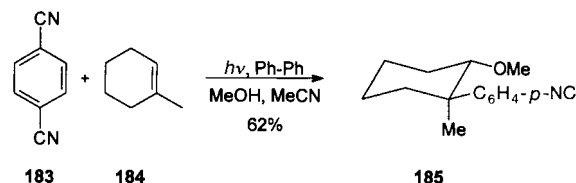
Schema 71. $[\rightarrow \text{Nu}, \text{R}_{\text{ox}}]$ -Reaktion nach Evans (1993). Deb = 3,4-Dichlorbenzyl.

Genauso gut können n-Nucleophile wie OH,^[393,394] COOH,^[48,395] und sogar NH₂^[396,397] in intramolekularen Cyclisierungen zum Abfang von Olefin- und Arenradikalkationen verwendet werden, wie beim Aufbau von **179** nachgewiesen wurde (Schema 72).^[396] Auf ähnliche Weise könnte der intramolekulare Angriff einer Hydroperoxygruppe auf ein Olefinradikalkation der Schlüsselschritt der Synthese von Qinghaosu-Derivaten^[398] sein, bei der das Oxidationsmittel nur in katalytischen Mengen eingesetzt wird (Schema 72).



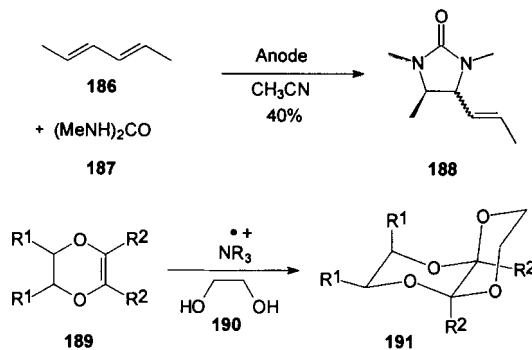
Schema 72. $[\rightarrow \text{Nu}, \text{R}_{\text{ox}}]$ -Reaktion nach Pandey (1990, oben) und $[\rightarrow \text{Nu}, \text{R}_{\text{rad}}]$ -Reaktion nach Haynes (1990, unten). Tf = F₃CC₆H₄SO₂.

lungen. Als spezielle Variante wurde kürzlich von Arnold die Photo-NOCAS-Reaktion (NOCAS: nucleophile-olefin combination – aromatic substitution) nach PET zwischen einem Olefin und einem cyanaromatischen Acceptor entwickelt (Schema 73).^[104,401] Hierbei wird zunächst **184**⁺ durch Nucleophile wie Methanol oder Cyanid angegriffen, bevor das entstehende Radikal mit dem Radikalanion reagiert.



Schema 73. $[\rightarrow \text{Nu}, \text{R}_{\text{RA}}]$ -Reaktion nach Arnold (1988).

Umsetzungen, bei denen ein intermolekularer Angriff eines n-Nucleophils an π^{++} beteiligt ist, schließen Reaktionen an Olefinen,^[402] Enolestern,^[403] Enolethern^[404] (Schema 74), Benzofuranen,^[400] Dienen^[405,406] (Schema 74), Furanen,^[407] Pyrrolidinen^[408] und Ketenimininen^[409] ein. In Fällen, wo sich *cis*- und *trans*-Addukte bilden können, hängt die Diastereoselektivität von der Polarität des Lösungsmittels und dem sterischen Anspruch des Nucleophils ab.^[402,410] Von Bedeutung ist, daß sich der Angriff von n-Nucleophilen auf π^{++} im Sinne einer *anti*-Markownikow-Addition vollzieht.^[411]



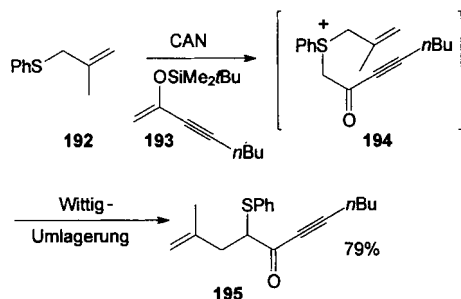
Schema 74. $[\rightarrow \text{Nu}, \text{R}_{\text{ox}}]$ -Reaktionen nach Schäfer (1979, oben) und nach Lopez (1987, unten).

In manchen Fällen wurden nach dem Angriff von Alkoholen auf π^{++} interessante Cyclisierungen des entstehenden Radikals initiiert.^[412] Weiterhin wurde die erste enantioselektive Methanoladdition unter PET-Bedingungen erreicht,^[413] wobei der enantioseitendifferenzierende Schritt in einem Konaktionenpaar stattgefunden haben muß.^[414] Weitere Anwendungen solcher π^{++}/Nu -Reaktionen sind intermolekulare C-C-Bindungsknüpfungen mit Enamin-^[100,415,416] und silylierten *aci*-Nitroalkenradikalkationen.^[417]

4.6.2. Angriff von Nucleophilen auf π^{++}

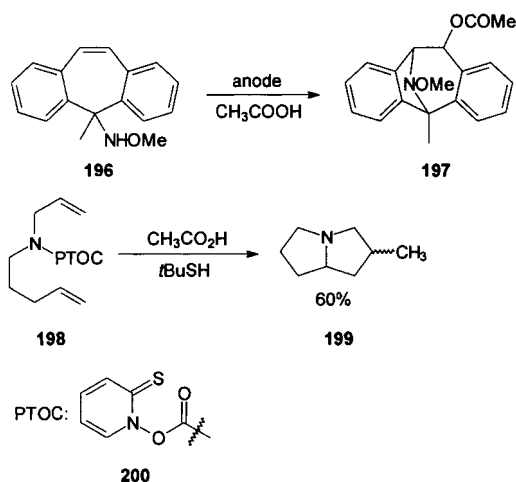
Der Angriff eines Nucleophils auf π^{++} wurde hauptsächlich bei Stickstoff-, Phosphor- und Schwefelverbindungen beob-

achtet und spielt eine bedeutende Rolle bei der Herstellung oxygenierter Derivate ($P^{[418]} S^{[419]}$) sowie bei der Entfernung von Schwefelschutzgruppen.^[420–422] Im Unterschied zu stickstoffzentrierten Radikalkationen, die eine reichhaltige Chemie mit C-H- und C-C-Bindungsspaltungsreaktionen eingehen, werden R_3P - und R_2S -Radikalkationen meist nucleophil angegriffen,^[423,424] wobei bisher nur über wenige Ausnahmen berichtet wurde.^[425] Von einiger Bedeutung ist auch der Angriff von Kohlenstoff-Nucleophilen; z. B. wird **192**⁺ von einem Silylenolether unter Bildung von **195** via Wittig-Umlagerung des intermediären Sulfoniumsalzes angegriffen (Schema 75).^[426]



Schema 75. $[\rightarrow Nu, R_{ox}^+]$ -Reaktion nach Narasaka (1991).

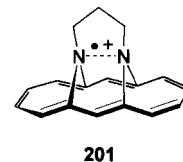
Intramolekulare Cyclisierungen von Aminradikalkationen wurden benutzt, um fünfgliedrige Ringe herzustellen. Bei diesem Verfahren wird das nach intramolekularer Cyclisierung durch Angriff an ein π -Bindungssystem gebildete distonische Radikalkation weiter oxidiert, wie eindrücklich bei der anodischen Herstellung von **197** gezeigt wurde (Schema 76).^[427] Ein konzeptionell verwandtes Cyclisierungsverfahren wurde von Newcomb vorgestellt, welches die Synthese von Perhydroindolen, Pyrrolizidinen, z. B. **199** (Schema 76), und anderen Heterocyclen ermöglicht.^[428] Ausnahmsweise wurde das Aminradikalkation durch Protonierung des neutralen Aminylradikals erhalten, das aus dem PTOC-Carbamat **198** hergestellt wurde. Entscheidend ist,



Schema 76. $[\rightarrow Nu, R_{ox}^+]$ -Reaktion nach Karady (1989, oben) und $[\rightarrow Nu, R_{add}^+]$ -Reaktion nach Newcomb (1987, unten).

daß die Cyclisierung des elektrophilen Radikalkations viel effizienter als die des neutralen Radikals verlaufen muß. Anschließend wird das cyclisierte distonische Radikalkation deprotoniert und mit RSH unter Bildung von **199** abgefangen. In vielfacher Hinsicht ähnelt diese Strategie der Cyclisierung von *N*-Chloraminen und Nitrosaminen.^[429]

In sehr wenigen Fällen kann der Angriff eines Nucleophils auf der Stufe einer Zwei-Zentren-drei-Elektronen-Bindung wie in **201**⁺ angehalten werden;^[430] der N-N-Abstand beträgt in diesem Radikalkation nur 216 pm, im neutralen Molekül dagegen 270 pm.^[431]



4.6.3. Angriff von Nucleophilen auf \oplus^{++}

\oplus^{++} /Nucleophil-Kombinationen könnten bei der oxidativen Kupplung gespannter Carbocyclen mit inerten Nucleophilen auftreten,^[310b,432] aber mechanistisch fällt es sehr schwer zu entscheiden, ob der nucleophile Angriff vor der $\oplus:C-C^{++}$ -Spaltung stattgefunden hat. Eindeutig ist die Situation bei Quadricyclan⁺⁺, wo die C-C-Bindung durch *t*BuOH mit $k = 2.0 \times 10^{-6} M^{-1} s^{-1}$ geöffnet wurde.^[494]

4.7. Cycloadditionen und andere pericyclische Prozesse

4.7.1. Ein mechanistisches Interludium

Cycloadditionen und andere pericyclische Prozesse,^[433] wie Umlagerungen, cheletrope Reaktionen, wurden hauptsächlich bei π^{++} beobachtet. Diese Umsetzungen bieten einen attraktiven Anreiz, die Chemie von Radikalkationen zu untersuchen, da in der Mehrzahl der Fälle die beobachteten Aktivierungsbarrieren extrem niedrig liegen und häufig sogar verbotene Prozesse initiiert werden können. Für Radikalkationen-katalysierte pericyclische Reaktionen sollte das Produkt ein höheres Oxidationspotential als der Reaktant aufweisen (Abb. 3). Hierdurch werden nachfolgende Oxidationsreaktionen des Produkts vermieden.

Wenn ein chemisches Oxidationsmittel als Katalysator gewählt wird (z. B. NR_3^+), empfiehlt es sich, das gewünschte

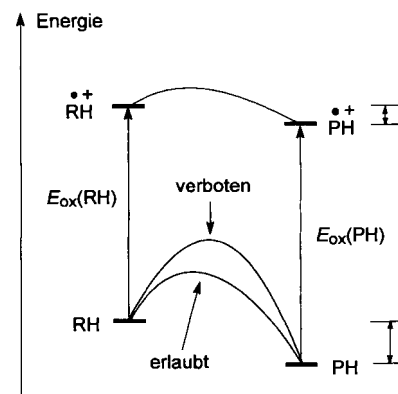
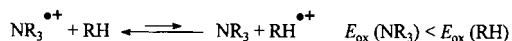


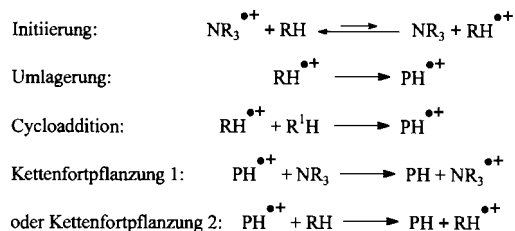
Abb. 3. Energiediagramm einer Radikalkationen-katalysierten Umlagerung $RH \rightarrow PH$.

Edukt-Radikalkation in einem vorgelagerten, mit $\Delta E_{\text{ox}} = E_{\text{ox}}(\text{RH}) - E_{\text{ox}}(\text{NR}_3) = 0.3\text{--}0.6\text{ V}$ leicht endergonischen Elektronentransfergleichgewicht zu bilden (Schema 77). Weil Folgereaktionen von $\text{RH}^{\bullet+}$ extrem schnell sind, ist die



Schema 77. Das vorgelagerte, endergonische Elektronentransfergleichgewicht zwischen RH und $\text{NR}_3^{\bullet+}$.

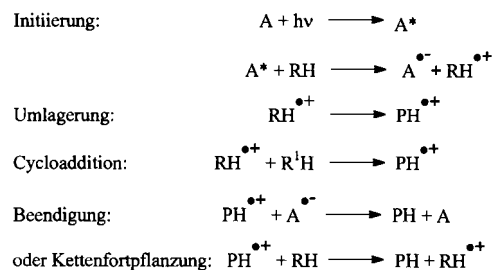
Geschwindigkeit der Gesamtreaktion trotz des endergonischen ET-Gleichgewichts noch beachtlich hoch. Noch größere Redoxpotentialunterschiede ΔE_{ox} verlangsamen aber die Gesamtreaktion zu sehr. Die Kurve des Hammett-Brown-Plots der kinetischen Daten aus Untersuchungen der Diels-Alder-Cycloaddition ist tatsächlich gekrümmt, was im Einklang mit einem Übergang des Mechanismus von reversibler zu geschwindigkeitsbestimmender Oxidation von RH ist.^[434a] Wenn ΔE_{ox} zu gering ist, entsteht eine sehr hohe Konzentration an Primärradikalkationen $\text{RH}^{\bullet+}$, was zu unerwünschten Radikalkation-Radikalkation-Kupplungsreaktionen führt (Schema 78). Anzumerken ist, daß oft die Elektronentrans-



Schema 78. Mechanismus pericyclischer Reaktionen, initiiert durch chemische Oxidantien.

ferreduktion von $\text{PH}^{\bullet+}$ kritisch ist (Schema 78, Kettenfortpflanzungsschritte 1 und 2). Die Effizienz der Reduktion kann dadurch gesteigert werden, daß das neutrale Amin im Überschuß zugegeben wird^[435] und daß neutrale Reduktionsmittel anstelle von kationischen wie $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ benutzt werden.^[11b] Die chemische Oxidation ermöglicht beide Arten der Kettenfortpflanzung, die Reduktion von $\text{PH}^{\bullet+}$ entweder durch das reduzierte Oxidationsmittel (hier NR_3) oder durch RH , während die anodische Initiierung auf den Kettenfortpflanzungsschritt 2 beschränkt ist. Bei chemischen Oxidationen sind die Fortpflanzungsprozesse 1 und 2 oft Parallelreaktionen, wobei der erste aus Gründen der Redoxpotentiale und Reorganisationsenergien stark bevorzugt ist, was diese Verfahrensweise viel effizienter als die anodische Initiierung macht.^[436]

Bei PET-initiierten pericyclischen Reaktionen ist die Situation deutlich anders, da entweder ein angeregter Acceptor (Schema 79) oder – seltener – ein angeregter Donor verwendet wird, was den einleitenden ET-Prozeß stark exergonisch werden läßt. Da die Reduktion von $\text{PH}^{\bullet+}$ durch $\text{A}^{\bullet-}$ ebenfalls ein stark exergonischer Prozeß ist, beobachtet man im allgemeinen keinen Kettenmechanismus, solange RH nicht als Reduktionsmittel konkurrieren kann (Schema 79).

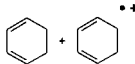
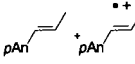
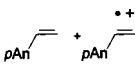
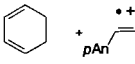
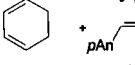
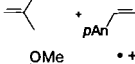
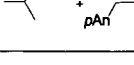


Schema 79. Mechanismus PET-initiiert pericyclischer Reaktionen.

Es sollte bemerkt werden, daß die PET-Initiierung eine Reihe zusätzlicher Variationsmöglichkeiten bereithält, das Reaktionsergebnis zu kontrollieren; Details hierzu^[42] würden allerdings den Umfang dieses Beitrags sprengen.

Trotz des Nutzens von radikalkationischen Cycloadditionen in der Synthese weiß man zur Zeit sehr wenig über deren Thermodynamik und deren Kinetik. Da die Barriere für die einzelnen Cycloadditionsschritte sehr gering sein sollte, können sogar kleine Substituentenvariationen drastische Änderungen hervorrufen. Gekreuzte Cycloadditionen sind – wie leicht einsichtig ist – für die Synthese wichtiger als Cyclodimerisierungen. Studien von Johnston, Takamuku und Brede^[437,438] haben unlängst zum ersten Mal ein aufschlußreiches Bild über die Geschwindigkeitsunterschiede bei der Cycloaddition verschiedener Alkene und Diene an die Radikalkationen von 4-Methoxystyrol und 4-Methoxy- β -methylstyrol geliefert (Tabelle 19). Dementsprechend spielen sterische Effekte am Elektrophil ebenso eine Rolle wie die Radikal- und Kationstabilisierungsfähigkeit von $\text{RCH}=\text{CH}_2$ als nucleophiler Komponente, wie sich durch den Geschwindigkeitsabfall in der Reihe $\text{R} = \text{Ph} \approx \text{OR} > \text{Vinyl} > \text{Alkyl}$ um einen Faktor von 100–300 widerspiegelt.^[438] Im Prinzip entsprechen dabei die beobachteten Trends denen für die Addition von Carbokationen an Alkene.^[369]

Tabelle 19. Experimentelle kinetische (Raumtemperatur) und Aktivierungsdaten für radikalkationische Cycloadditionen.

Reaktion	k [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]	ΔH^\ddagger [kcal mol^{-1}]	Anmerkungen	Lit.
	3×10^8	1.6		[22d,e]
	$< 6.7 \times 10^7$	0.8		[22e]
	a) 1.4×10^9 b) 1.4×10^9 c) 1×10^{10}		a) Hinweis auf 1,4-Radikalkation als Intermediat b) konzertierte Cycloaddition vermutet c) offenes distonisches 1,4-Radikalkation als Intermediat	[437c] [437b] [437a]
	7×10^8		21 % Diels-Alder-Addukt	[438]
	5.6×10^6		80 % Diels-Alder-Addukt	[438]
	1.5×10^6		Produkte nicht bekannt	[438]
	4.6×10^8		Produkte nicht bekannt	[438]

In einer umfassenden Studie wurden einige Details der Dimerisierung von Stilben⁺⁺ aufgeklärt: Danach verläuft die Reaktion von Stilben⁺⁺ mit Stilben mit $k = 3.4 \times 10^8 - 3.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ unter Bildung zunächst eines π -Dimers, dann eines σ -Radikalkations.^[439] Weil sich die Dimerisierung als sehr empfindlich gegenüber sterischen Effekten, jedoch nicht gegenüber einem Wechsel der Doppelbindungskonfiguration des Stilbens erwies, wurde vorgeschlagen, daß die Bildung des π -Komplexes durch Überlappung von zwei Benzolringen eingeleitet wird.^[440] Ebenso wurde die Kinetik intramolekularer radikalkationischer Diels-Alder-Reaktionen und Cyclobutanbildungen untersucht, um sie als Radikalkation-Sonden zu verwenden. Dabei wurden Geschwindigkeitskonstanten von 10^7 bis 10^9 s^{-1} bestimmt.^[434b]

4.7.2. Cycloadditionen und andere pericyclische Prozesse

Da wir die Diskussion auf bewußt durch ET ausgelöste Prozesse beschränken wollen, werden wir hier nicht auf Cycloadditionsmechanismen eingehen, bei denen sich Radikationenpaare beim Zusammengeben von starken Donor-Dienen und Acceptor-Dienophilen oder umgekehrt bilden.^[441]

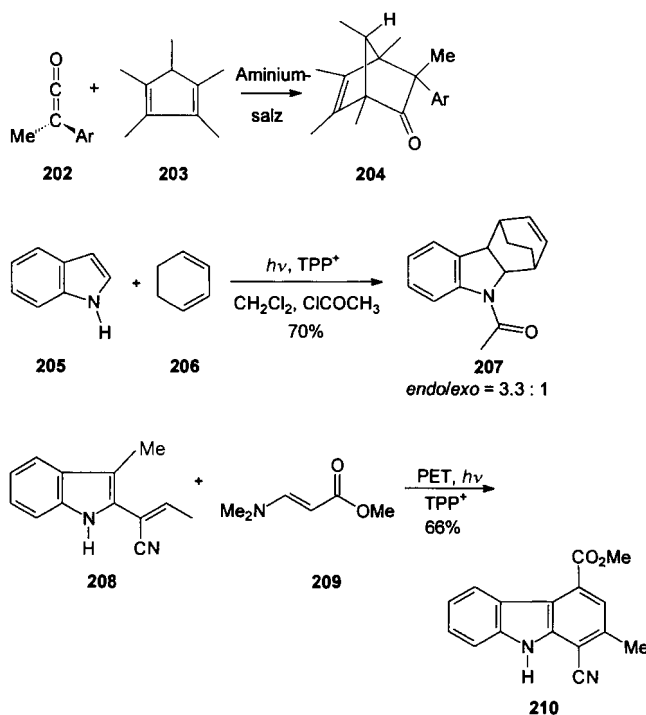
Cycloadditionen, Cycloreversionen

Der überwiegende Teil der diesbezüglichen Literatur beschäftigt sich mit Cycloadditionen an Olefine, während nur sehr wenige Beiträge die Cycloaddition an Arene behandeln. Nach den Pionierarbeiten von Ledwith^[442] und den richtungsweisenden Beiträgen von Bauld zu Beginn der achtziger Jahre^[443] wurden im Verlauf der letzten 15 Jahre zahlreiche Arbeiten publiziert, die den synthetischen Wert dieser Methode hervorheben.^[444] Dies wird besonders durch die Entwicklung von Reaktionen deutlich, die durch keine andere Methode zuvor realisiert werden konnten, z.B. Diels-Alder-Reaktionen mit Ketenen **202**^[11] und Indolen **205**^[10] als Dienophilen sowie mit Vinylindolen^[445] zu Carbazolen (wie **210**) und Pyrido[1,2-*a*]indolen (Schema 80). Da die Reichhaltigkeit dieser Chemie den Umfang dieses Artikels bei weitem übertrifft, sei der interessierte Leser auf einen aktuellen Übersichtsartikel verwiesen.^[446]

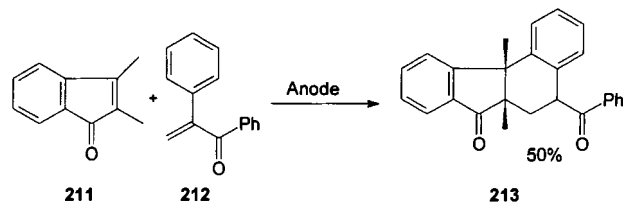
Wenn auch die Bereitschaft aromatischer Systeme, katalytische Cycloadditionen einzugehen, meist gering ist,^[447] so läßt sich die Triebkraft der Reaktion von **211** und **212** wahrscheinlich aus der Tatsache ableiten, daß *exo*-Methylencyclohexadien⁺⁺ stabiler ist als Toluol⁺⁺ (Schema 81).

Die über Radikalkationen verlaufende Diels-Alder-Cycloaddition wurde bereits überzeugend in der Naturstoffsynthese getestet,^[448] beispielsweise bei der Synthese von β -Selenen^[449] und des Neolignans Magnoshinin **216** (Schema 82).^[450]

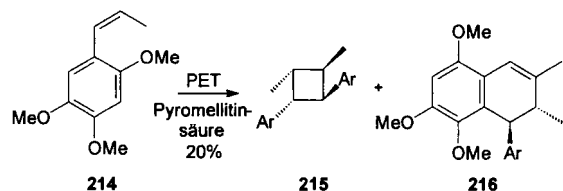
Der Anwendungsbereich der Radikalkationenkatalyse wurde auch auf andere Cycloadditionen, z.B. mit Diazomethan⁺⁺,^[451] und auf [2+2]-Cyclodimerisierungen elektronreicher Alkene^[452] erweitert. Einige der PET-initiierten [2+2]-Cycloadditionen verlaufen stereoselektiv, andere nach einem schrittweisen Mechanismus,^[453] wie im Fall von 2,6-Diarylocta-1,6-dien⁺⁺.^[454]



Schema 80. [\rightarrow CA, RC_{red}]-Reaktionen nach Schmittl (1991, oben), nach Steckhan (1990, Mitte) sowie nach Blechert und Steckhan (1994, unten).



Schema 81. [\rightarrow CA, RC_{red}]-Reaktion nach Simonet (1986).



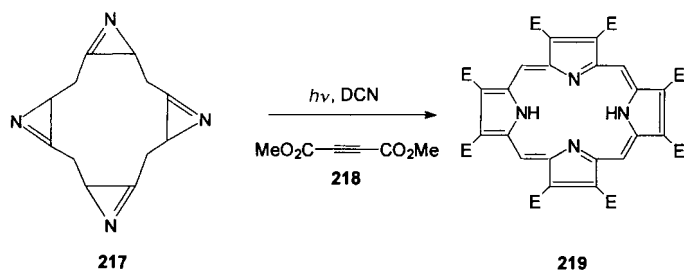
Schema 82. [\rightarrow CA, RC_{red}]-Reaktion nach Takeshita (1987).

Mechanistisch betrachtet, kann die Diels-Alder-Reaktion entweder über ein Dienradikalkation in einer [3+2]- oder über ein Dienophilradikalkation in einer [4+1]-Cycloaddition ablaufen. Trotz der Tatsache, daß der [3+2]-Mechanismus formal verboten ist,^[455] läuft er ähnlich leicht wie die erlaubte [4+1]-Variante ab. Dabei scheinen [3+2]- im Unterschied zu [4+1]-Cycloadditionen nach einem schrittweisen Mechanismus zu verlaufen, wie kürzlich bei Allen-^[456] und 2,3-Diphenyl-1,3-butadien^[457]-Diels-Alder-Reaktionen entdeckt wurde.

In anderen Fällen benutzte man die Radikalkationenkatalyse, um ansonsten langsame pericyclische Prozesse zu beschleunigen. Hierbei ist die Diels-Alder-Cyclodimerisierung von Cyclohexadien,^[22b] bei der eine Reaktionsbeschleunigung

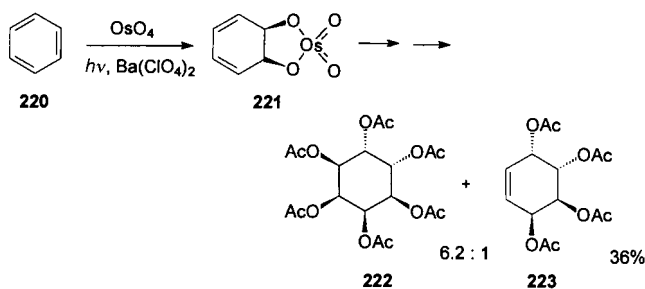
nigung um den Faktor 10^{15} im Vergleich mit der thermischen Reaktion erzielt wurde, das bekannteste Beispiel. In der Folge wurden noch einige weitere Dienophile und Diene mit Erfolg getestet.^[446]

Eine erstaunliche Anwendung wurde von Mattay entwickelt.^[458] Durch PET gebildete Azirinradikalkationen können zu den 2-Azaallenylradikalkationen geöffnet werden,^[459] die leicht an verschiedene Substrate wie Imine und Acetylene addieren, was die Synthese von Imidazolen,^[458a,e] Heterophanen^[458a,d] und sogar Phorphyrinen^[458a,c] ermöglicht (Schema 83). Das intermediäre Auftreten eines Azaallenradikalkations, welches in Gegenwart von Iminen eine Lebensdauer im μ s-Bereich aufweist,^[458c] wurde in einem Pulsradiolyseexperiment nachgewiesen.



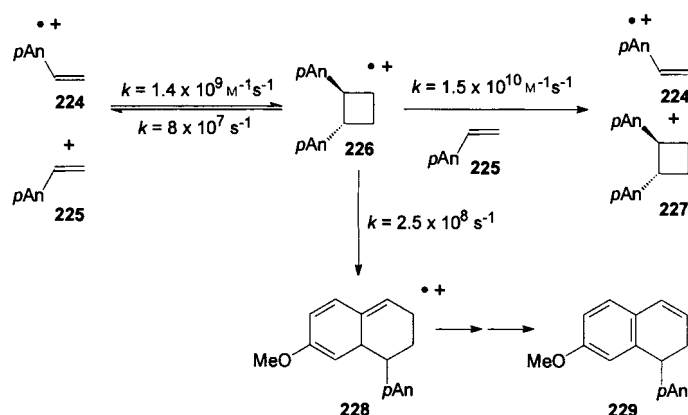
Schema 83. [→ CC, RC_{CA,red}]-Reaktion nach Mattay (1992).

Eine besonders erfolgversprechende Variante der radikal-kationischen Cycloadditionen kann durch PET von Charge-Transfer-Komplexen eingeleitet werden. Mit Hilfe dieser konzeptionell einfachen Methode wurde beispielsweise ein leistungsfähiges Verfahren für die *cis*-Hydroxylierung von Benzol und substituierten Analoga und damit ein präparativer Zugang zu Inosit- und Konduritderivaten entwickelt (Schema 84).^[460]



Schema 84. [→ RA]-Reaktion nach Motherwell (1995).

Obwohl nach den Daten in Tabelle 19 der eigentliche Cycloadditionsschritt sehr schnell verläuft, ist die Ausarbeitung einer ET-Cycloaddition eine größere Herausforderung, da Cyclodimerisierung wirksam mit der gewünschten Kreuz-Cycloaddition konkurrieren kann. Glücklicherweise konnte der Mechanismus der [2+1]-Cycloaddition von 4-Methoxystyrol **225** vollständig aufgeklärt werden.^[365] Er belegt die Bedeutung einer schnellen Einelektronenreduktion des intermediären Cycloaddukts **226** durch **225** (Schema 85).



Schema 85. [2+1]-Cycloaddition von 4-Methoxystyrol **225** nach Johnston (1995). $p\text{An} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$.

So wird bei niedrigen Konzentrationen von **225** das Dihydronaphthalin **229** gebildet, während bei höheren Konzentrationen das Cyclobutan **227** als Hauptprodukt auftritt.

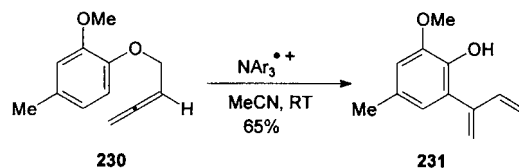
Cheletrope Reaktionen

Cheletrope Reaktionen sind eine neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Radikalkationenkatalyse.^[461] Man fand, daß zwei Prozesse, die „Loch-katalysierte“ Epoxidierung^[462] und die Cyclopropanierung,^[463] im Vergleich mit anderen Epoxidierungs- und Cyclopropanierungsstrategien abweichende Chemoselektivitäten aufweisen. Vor allem ist anzumerken, daß in der Regel die stärker substituierte Doppelbindung angegriffen wird.

Umlagerungen, Cyclisierungen, Isomerisierungen

Umlagerungen von Radikalkationen in der Matrix, in der Gasphase und/oder bei sehr niedriger Temperatur haben großes Interesse auf sich gezogen.^[464] Zwar haben diese Untersuchungen, z.B. zu den Umlagerungen von Benzvalen⁺,^[465] Semibullvalen⁺,^[466] Cyclooctatetraen⁺,^[467] Dihydropentalen⁺,^[468] 1,5-Hexadien⁺,^[469] 1,5-Hexadiin⁺,^[470] und vielen anderen,^[471] sehr viel zu unserem Verständnis der niedrigen Aktivierungsbarrieren der Radikalkationenchemie beigetragen, doch wurden nur wenige dieser Prozesse auch präparativ in Lösung durchgeführt.

In den letzten Jahren wurde die Radikalkationenkatalyse elegant zur Beschleunigung von vielen thermisch erlaubten und verbotenen Prozessen angewendet, z.B. bei der Cope-,^[472] Claisen-^[473] (Schema 86), Epoxid → Keton-,^[474] Vinylcyclobutan-,^[475] Vinylcyclobutanon-^[11b] und der Vinylcyclopropan-Umlagerung^[476] sowie bei der 1,16-Wasserstoffverschiebung



Schema 86. [→ R, RC_{red}]-Reaktion nach Venkatachalam (1994).

in einem A/D-Secocorinradikalkation.^[477] Der stereochemische Verlauf dieser Umlagerungen ist recht unterschiedlich. So verlaufen die Vinylcyclobutan-^[475,478] und die Cope-Umlagerungen^[472b] stereospezifisch, während sich die Umlagerungen von Vinylcyclopropan-^[479] und Vinylcyclobutanonradikalkationen^[11b] unter Retention oder Inversion der Konfiguration sowie unter teilweise Verlust der stereochemischen Integrität vollziehen.

Bisher wurde von *cis* \rightleftharpoons *trans*-Isomerisierungen^[480] in der Synthesechemie wenig Gebrauch gemacht, aber sie haben wegen ihres Potentials bei der Bildung von Petrolprodukten^[481] kürzlich größeres Interesse^[482] auf sich gezogen. Lange Zeit hat man angenommen, daß die radikalkationische Olefin-Isomerisierung mit Stilben^{•+} als besonders gut untersuchter Verbindung^[483] ein sehr schneller Prozeß ist, aber tatsächlich verläuft sie mit $k = 10^4 \text{ s}^{-1}$ recht langsam.^[484] Als Folge der schnellen Dimerisierung von Stilben^{•+} könnte auch ein Additions/Eliminierungs-Mechanismus für die Isomerisierung eine Rolle spielen.^[482] Dagegen isomerisiert *p*-MeO-substituiertes *cis*-Stilben^{•+} deutlich schneller ($k = 4.5 \times 10^6 - 1.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) nach einem monomolekularen Reaktionsweg, woran die Bedeutung der Separierung und Lokalisation der positiven Ladung und des Spins erkennbar wird.^[440] Auch die Verringerung der Elektronendichte an der ungesättigten Bindung beschleunigt die *cis* \rightarrow *trans*-Isomerisierung.^[485] Die thermische *cis* \rightarrow *trans* Isomerisierung von Polyenradikalkationen läuft in einem ähnlichen Zeitfenster mit Lebensdauern von 2 μs ab.^[486]

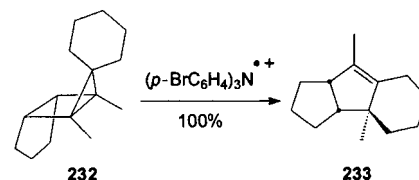
Elektrocyclische Prozesse

Einige Beiträge haben sich bereits mit der Theorie elektrocyclischer Reaktionen offenschaliger Systeme beschäftigt.^[455,487] Solche Reaktionen sollten sehr leicht vonstatten gehen,^[488] und ihr stereochemischer Verlauf sollte in der Regel dem der neutralen Verbindung entsprechen. In der Tat wurde dieses Bild durch die Beobachtung der konrotatorischen Ringöffnungen von Cyclobuten^{•+}^[489] und Benzocyclobuten^{•+}^[490] bekräftigt. Ebenso wurde die stereoselektive Ringöffnung von Oxaziridinen zu Nitronen in PET-Reaktionen beobachtet.^[491] Photochemischen elektrocyclischen Prozessen^[492] von Radikalkationen wurde trotz der oftmals unerwarteten Ergebnisse allerdings bislang kaum Aufmerksamkeit zuteil.

4.7.3. Pericyclische Prozesse von $\text{③}^{•+}$ und $\text{④}^{•+}$

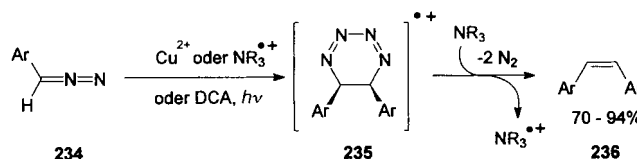
Pericyclische Reaktionen von Radikalkationen der reinen Typen $\text{③}^{•+}$ und $\text{④}^{•+}$ wurden bislang selten untersucht, außer der von Quadricyclan^{•+}.^[493] Die schnelle Umsetzung ($k = 10^6 \text{ s}^{-1}$)^[494] von Quadricyclan^{•+} zu seinem Valenzisomer, dem Norbornadien^{•+}, stand fast 30 Jahre im Mittelpunkt des Interesses, nicht nur wegen der potentiellen Anwendung in der Solarenergie- und der optischen Datenspeicherung, sondern auch weil viele ursprüngliche Versuche, das Quadricyclan^{•+} direkt zu beobachten, gescheitert waren.^[495] Erst kürzlich wurde durch CIDNP-NMR-^[496] optische^[497] und ESR-Spektroskopie^[494] endgültig nachgewiesen, daß es sich hierbei um eine Minimumstruktur handelt, die ungefähr

7 kcal mol⁻¹ energiereicher als Norbornadien^{•+} und von diesem durch eine Barriere von 11 kcal mol⁻¹ getrennt ist.^[493a] Darüber hinaus haben mechanistische Untersuchungen an Pagodan^{•+} und Isopagodan^{•+} die Extremfälle der [2+1]-Cycloreversionen aufgedeckt.^[498,499] Weiterhin wurden oxidative Umlagerungen an anderen gespannten Carbocyclen beobachtet,^[310,500] doch führen nur wenige zu synthetisch nützlichen Produkten, wie bei der Radikalkationen-katalysierten Synthese von Diquinan **233** (Schema 87).^[501]



Schema 87. [\rightarrow R,RC_{red}]-Reaktion nach Adam (1995).

Ein seltenes Beispiel für eine Cycloaddition unter Beteiligung eines σ -Radikalkations wurde bei den Aryldiazomethanen **234** nachgewiesen.^[502] Die radikalkationische, über einen Kettenmechanismus verlaufende Cycloaddition ([\rightarrow CA,RC_{red}]) kann genauso gut durch PET (DCA, $h\nu$) wie durch chemische Oxidation (Cu^{2+} , $\text{NR}_3^{•+}$) gestartet werden (Schema 88).



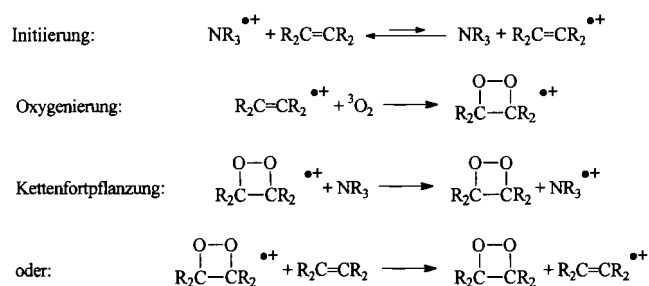
Schema 88. [\rightarrow CA,RC_{red}]-Reaktion nach Sawaki (1992).

4.8. Reaktionen mit Radikalen

Reaktionen mit kurzlebigen Radikalen sind nicht nur in mechanistischer Hinsicht interessant, sondern sie werden auch in PET-Prozessen angewendet.^[503,504] Im Rahmen dieses Aufsatzes sollen allerdings Reaktionen von Radikalkationen mit stabilen Radikalen im Vordergrund stehen.

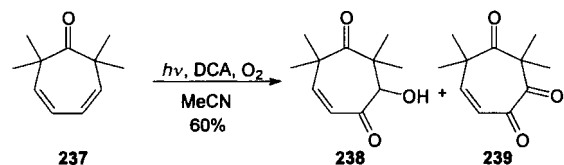
4.8.1. Reaktion von $\text{③}^{•+}$, $\text{④}^{•+}$ und $\text{⑤}^{•+}$ mit Sauerstoff

Seit der richtungsweisenden Arbeit von Barton^[505] über die Aminiumsalz-katalysierte Oxygenierung von Ergosterylacetat brachte man diesem milden synthetischen Zugang zu Dioxetanen weitreichendes Interesse entgegen. Dennoch wurde der Radikalkationen-Kettenmechanismus dieser Reaktion erst Jahre später aufgeklärt.^[506] In der Folge wurden derartige Oxygenierungen auch in biologischen Systemen postuliert, wie bei der metabolischen Umsetzung von Wirkstoffen auf Phenothiazinbasis.^[507] Sichere Hinweise für das Auftreten eines Dioxetanradikalkations, welches durch schrittweise Addition von $^3\text{O}_2$ an das Olefinradikalkation entsteht (Schema 89), konnten inzwischen erhalten werden.^[508]

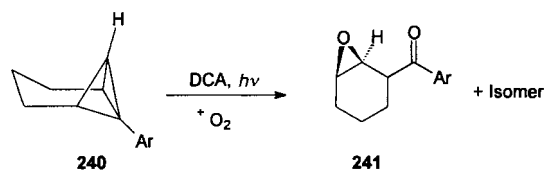
Schema 89. Mechanismus der ET-initiierten Addition von ${}^3\text{O}_2$ an Olefine.

Unter PET-Bedingungen kann die Oxygenierung auch nach zwei alternativen Mechanismen ablaufen: a) durch Reaktion des Olefinradikalkations mit Superoxid, welches durch ET vom Radikalanion auf Sauerstoff gebildet wird,^[509] oder b) nach einem Oxygenierungsmechanismus über einen Exciplex.^[510]

Im Verlauf der letzten Jahre wurden mehrere π -Elektrophore unter Anwendung einer ET-Strategie oxygeniert: Olefine,^[511] Diene^[505,506,512,513] (Schema 90), Enoether,^[514] Arene^[515] etc.^[516] Ähnliche Bedingungen fanden auch bei der Oxygenierung von n-Donoren Anwendung, z. B. bei aromatischen Sulfiden,^[507,517] 1,3-Dithianen,^[518] Aziridinen^[519] und Phosphorverbindungen.^[520]

Schema 90. [\rightarrow Rad]-Reaktion nach Schuster (1986).

Dioxane und Dioxolane sind durch Oxygenierung von distonischen 1,4- oder 1,3-Radikalkationen zugänglich. 1,2-Dioxane bilden sich z. B. bei der photoinduzierten ET-Dimerisierung von Diarylethenen^[521] in Gegenwart von Sauerstoff über das intermediäre 1,4-Radikalkation, welches von ${}^3\text{O}_2$ am radikalischen Zentrum angegriffen wird.^[522] Darüber hinaus reagieren 1,4- und 1,3-Radikalkationen, die aus C-C-Bindungsspaltung in Cyclopropan $^{\bullet+}$, Bicyclobutan $^{\bullet+}$ (Schema 91)^[523] und Cyclobutan $^{\bullet+}$ erhalten wurden, genauso effizient mit molekularem Sauerstoff.^[524,525]

Schema 91. [\rightarrow CC, Rad]-Reaktion nach Gollnick (1989).

Oxygenierungen können alternativ nach $\text{C}^{\bullet+}\text{-H}^{\bullet+}$ - oder $\text{C}^{\bullet+}\text{-H}^{\bullet+}$ -Deprotonierung unter Bildung von Hydroperoxiden^[526] entweder mit Sauerstoff oder Superoxid stattfinden.^[527]

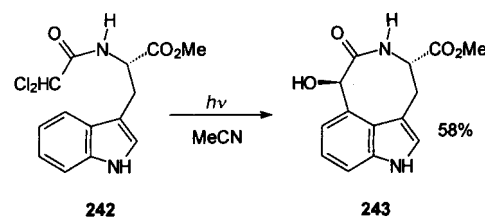
In letzter Zeit wurden Oxygenierungen von Radikalkationen auch mit einigen anderen Reagentien erzielt, z. B. bei der Epoxidierung von Olefinradikalkationen mit NO_2 ,^[528] NO_3 ,^[528] und SeO_2 ,^[462] sowie bei der Herstellung von Sulfoxiden durch PET-Oxidation von Sulfiden mit Tetranitromethan.^[529] NO_2 scheint interessanterweise effizienter mit Radikalkationen zu reagieren als O_2 ,^[528] aber detaillierte kinetische Daten stehen bis jetzt nicht zur Verfügung.

Es wurde gezeigt, daß die Geschwindigkeiten der Oxygenierung von Arylradikalkationen im Bereich von $10^6\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ liegen.^[530] Da hierbei zwei elektronenarme Radikale kombiniert werden, sind die Geschwindigkeitskonstanten um zwei oder drei Größenordnungen niedriger als die der Reaktionen von neutralen Radikalen wie Sauerstoff.^[531] *trans*-Stilben $^{\bullet+}$ weist eine geringe Reaktivität gegenüber Sauerstoff auf, wohingegen Derivate mit einer *p*-MeO-Gruppe im Bereich von $k = 1.2 \times 10^7$ bis $4.5 \times 10^7\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ reagieren. Höchstwahrscheinlich resultiert die Reaktivitätserhöhung aus der Ladungs-Spin-Separation.^[440]

4.8.2. Reaktion von $\text{C}^{\bullet+}$, $\text{N}^{\bullet+}$ und $\text{O}^{\bullet+}$ mit neutralen Radikalen

Leider werden Radikalkationen-Radikal-Reaktionen immer noch spärlich angewendet.^[503] Ursprünglich war dieser Reaktionstyp als Primärreaktion bei der CT-Nitrierung von Arenen mit Tetranitromethan postuliert worden.^[64] Einige Jahre später zeigte jedoch Eberson, daß solche Radikalkation/ NO_2 -Kombinationen sehr langsam verlaufen können.^[532] Ergebnisse zur anodischen Nitrierung mit Naphthalin/Nitrit-Mischungen^[533] und ^{15}N -CIDNP-NMR-Resultate von Lehnig^[534] bei der Nitrierung von Dimethoxybenzolen bestätigen allerdings nun den CT-Nitrierungsmechanismus für elektronenreiche Arene.

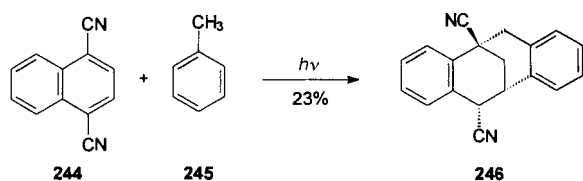
Einige synthetische Anwendungen dieses Reaktionstyps leiten sich von PET-Systemen ab, bei denen „selbstzerstörende“ Elektronenacceptoren benutzt werden, die Radikale bilden können.^[535] Das Leistungsvermögen dieses Verfahrens läßt sich besonders gut an PET-Systemen zeigen, die zu einem intra-^[536] oder intermolekularen Radikalanionenpaar^[537] führen. Wenn das radikalanionische Zentrum so konzipiert ist, daß sich ein Nucleofug absplittet, kann es ein reaktives Radikal bilden, welches mit dem radikalkationischen Zentrum kombinieren kann.^[503] Dieses Verfahren eröffnete interessante Synthesen von Cephalotaxin,^[538] Pyrrolbenzazocin^[539a] und Indolactam (Schema 92).^[539b] Auch $\text{N}^{\bullet+}$ -Spezies können mit Radikalen umgesetzt werden, wie bei der Arylierung von Verbindungen mit dreiwertigem Phosphor in ET-Reaktionen mit Aryldiazoniumsalzen gezeigt wurde.^[540]

Schema 92. [\rightarrow Rad]-Reaktion nach Moody (1988).

4.8.3. Reaktion von π^{++} , n^{++} und o^{++} mit Radikalanionen

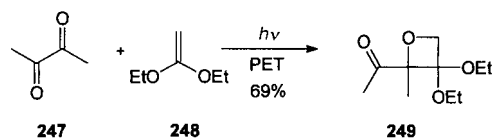
Radikalanionenpaare können leicht ausgehend von neutralen Donor-Acceptor-Vorstufen in PET-Prozessen erhalten werden. Allerdings findet in den meisten Fällen ein unproduktiver Rückelektrotransfer statt, welcher keinen Wert für die Synthese aufweist, außer wenn hierdurch ein Reaktant im angeregten Zustand anfällt. Allerdings gibt es zwei wichtige Reaktionstypen, die bei Syntheseproblemen schon häufig angewendet wurden: Deprotonierungen^[503] und C-C-Bindungsknüpfungsprozesse.

Was die Deprotonierung durch Radikalanionen anbetrifft, so können die Reaktionswege dann kontrolliert werden, wenn Acceptoren ausgewählt werden, die nach dem ET stark basische Radikalanionen geben. In polarem Medium könnte der Protonentransfer jedoch ebenso das Lösungsmittel als Base miteinbeziehen, wie elegant im 1,4-DCN/Toluol-System nachgewiesen wurde.^[541] Während der Protonentransfer innerhalb des Radikalanionenpaars das tetracyclische Produkt **246** liefert (Schema 93), führt die Deprotonierung von Toluol⁺⁺ durch das Lösungsmittel zur Bildung von *cis*-2-Benzyl-1,2-dihydronaphthalin.^[541]



Schema 93. [\rightarrow CH, R_{RA}]-Reaktion nach Albini (1982, 1984).

Die direkte Bindungsbildung zwischen Radikalkationen und Radikalanionen findet selten statt, spielt aber nach einschlägiger Meinung eine wichtige Rolle bei PET-Paterno-Büchi-Reaktionen, die im Detail von Mattay untersucht wurden (Schema 94).^[542] Eine ähnliche Cycloaddition tritt bei der PET-Reaktion von 1,4-Naphthochinonen und 1,1-Diarylethenen auf, deren Resultat abhängig vom ΔG^0 -Wert des Elektronentransfers ist.^[543] Zusätzlich kann die photochemische Reaktion von aromatischen Nitroverbindungen^[544] und Alkenen^[545] im Sinne der Kombination eines Radikalanions und eines Radikalkations verlaufen.



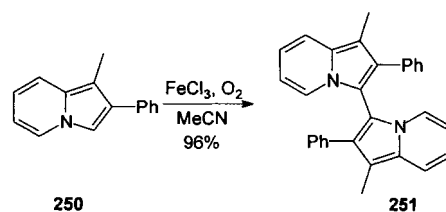
Schema 94. [\rightarrow RA]-Reaktion nach Mattay (1987).

Die Kombination von Radikalanionen ist ein mechanistischer Grenzfall bei der aromatischen photonucleophilen Substitution (S_NAr^- vs. S_NAr^*), der sehr wahrscheinlich nur in wenigen Spezialfällen auftritt.^[546] Eine besondere Variante von Radikalanionen-Kombinationen ist die Reaktion von π^{++} mit Superoxid, welches nach Sekundär-ET vom Acceptor-

Radikalanion zum Sauerstoff gebildet wird. Solche Kombinationen weisen Geschwindigkeitskonstanten nahe der Diffusionsgrenze auf,^[530,547] wie im Fall der Reaktion von Stilben⁺⁺ mit O_2^- ($k = 4.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[530]

4.8.4. Dimerisierung von Radikalkationen

Wie schon in Abschnitt 4.6 ausgeführt, besteht bei oxidativen Dimerisierungen eine bedauerliche Unsicherheit darüber, ob sie nach dem RSC- oder dem RRC-Mechanismus verlaufen^[548] (Schema 95). Bemerkenswerterweise bilden stabile, symmetrische π^{++} oft π -Dimere im Festkörper^[549] oder in Lösung.^[550]



Schema 95. [\rightarrow Dim]-Reaktion nach Greci (1988).

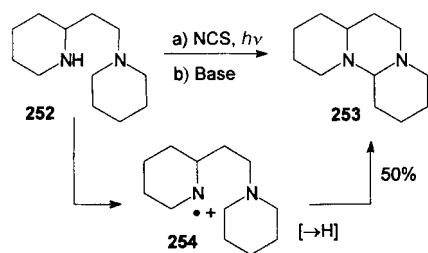
Nichtsdestoweniger ist die Dimerisierung zweier Radikalkationen^[551] ein Prozeß von größtem aktuellen Interesse, da sie bei der industriell wichtigen Elektropolymerisation von Pyrrolen und Thiophenen eine Schlüsselrolle spielt.^[552] Jedoch ist nicht klar, ob man beim Aufbau eines größeren Polymerrückgrats vom gleichen Mechanismus ausgehen kann, wie er bei der Bildung von Bipyrrrol auftritt, weil größere Oligomere erwartungsgemäß weniger reaktiv sind.^[553] So dimerisieren substituierte Quinquethiophenradikalkationen^[553] nur noch mit Geschwindigkeiten von 3×10^3 bis $5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ähnlich ist der RRC-Mechanismus der Schlüsselprozeß bei der elektrochemischen Dimerisierung von $\text{Ph}_2\text{NH}^{++}$ zu Diphenylbenzidin,^[554] wie auch bei der elektrochemischen Dimerisierung von Triphenylamin⁺⁺ und *N,N*-Dimethylanilin⁺⁺ (Tabelle 20).^[555]

Tabelle 20. Geschwindigkeiten der RRC-Kupplung von Radikalkationen ausgewählter aromatischer Amine bei Raumtemperatur.

Substrat	$k [\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	Lit.
Triphenylamin ⁺⁺	3×10^3	[555]
Diphenylamin ⁺⁺	2.0×10^5	[554]
<i>N,N</i> -Dimethylanilin ⁺⁺	1.5×10^7	[555]

4.8.5. Atomabstraktionsreaktionen

Wenn auch Radikalkationen gemäß ihrer ureigensten Natur Spezies mit ungeradzahigen Elektronen sind, wurden Atomtransferreaktionen bislang nicht eingehend untersucht, obwohl sie bekanntermaßen von grundlegender Bedeutung in der Hofmann-Löffler-Freytag-Reaktion sind,^[556] welche die Synthese von Piperidin- und Pyrrolidinderivaten ermöglicht (Schema 96). Während frühere Daten zur Reaktion von recht stabilen Aminradikalkationen (z. B. von 9-Anisylacridin⁺⁺ mit 1,3-Cyclohexadien ($k = 1.03 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 298 K))^[557] zeigen,

Schema 96. $[\rightarrow H, R^{\bullet}_{\text{rad}}]$ -Reaktion nach Ban (1976). NCS = *N*-Chlorsuccinimid.

daß intermolekulare Wasserstoffabstraktionen sehr langsam verlaufen, wurden aus neueren Daten für reaktivere Amminumspezies viel höhere Werte ermittelt ($10^6 - 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[376]

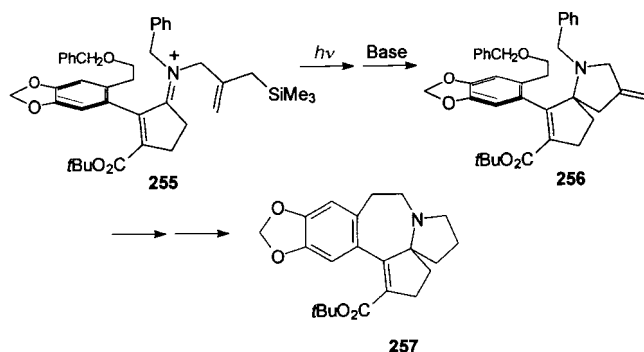
5. Ausblick

Der vorliegende Übersichtsartikel wurde verfaßt, um einen konzeptionell einfachen Zugang zum Verständnis der Radikalkationenchemie in Lösung zu entwickeln, unabhängig davon, ob diese hochreaktiven Spezies durch chemische, elektrochemische oder photochemische Oxidationen gebildet wurden. Der entscheidende Schritt unseres Verfahrens besteht darin, den Hauptelektrophor in dem betreffenden Molekül aufzufinden, da die übermäßige Zahl an Reaktionen am Elektrophor oder an seiner Peripherie durch Fragmentierung der π -A-B-, n -A-B- oder σ -A-B-Bindung stattfinden wird. Wie sich glücklicherweise herausstellte, weisen sowohl π -, n - als auch σ -Radikalkationen sehr ähnliche Reaktivitätsmuster auf.

Obwohl bei den meisten Substraten eindeutig und nachvollziehbar zwischen π -, n - und σ -Donoren unterschieden werden kann, bleiben dennoch zahlreiche Fälle, bei denen diese Differenzierung eher zwiespältig ausfällt. Speziell von einigen funktionellen Gruppen weiß man, daß deren HOMO-Energien sehr ähnlich sind, so daß ein Wechsel zwischen π -, n - oder σ -Donor nach kleinen Substituentenvariationen auftreten kann.^[451]

In Ergänzung zu den einfachen, hier anhand von Beispielen angeführten Reaktivitätsmustern, sollte man sich zudem mit Distanz-^[558] und stereoelektronischen Faktoren beschäftigen, um das Reaktionsergebnis steuern zu können. Bei dem trickreichen Aufbau des Grundgerüsts von Harringtonin-Alkaloiden^[559] demonstrierte Mariano, wie diese Faktoren kombiniert und zum Vorteil genutzt werden (Schema 97): In einem intramolekularen PET wird der weniger gut oxidierbare Elektrophor (π -C-Si) oxidiert, da der ET von der elektronenreichen Arylgruppe auf den angeregten Iminium-acceptor durch die orthogonale Anordnung verhindert wird.

Gewiß ist ein Hauptaspekt unseres Klassifizierungssystems, verlässliche Vorhersagen über die Chemie komplexer Verbindungen nach Einelektronenoxidation zu machen, was zur Zeit nur mit Einschränkungen möglich ist. Hier macht sich das Fehlen von kinetischen und thermodynamischen Daten sowie von Untersuchungen über sterische und stereoelektronische Faktoren besonders bemerkbar. Ebenso werden eingehende Studien darüber, wie in solchen Prozessen hohe

Schema 97. $[\rightarrow CX, R^{\bullet}_{\text{rad}}]$ -Reaktion nach Mariano (1989).

Stereoselektivitäten induziert werden können, dringend benötigt. Angesichts der Vielzahl an hochstereoselektiven Radikalreaktionen, die erst in den letzten Jahren entwickelt wurden,^[560] sollte auch die Radikalkationenchemie ein ähnliches Synthesepotential aufweisen. Ein kaum bekanntes Gebiet der Chemie wird sich zudem bei der Einelektronenoxidation von kurzlebigen Zwischenstufen, wie einigen Carbenen^[561] und Kationen,^[562] entwickeln.

Ohne Frage wird daher mit Blick auf die noch zu erschließende Terra incognita das Design neuer Radikalkationenreaktionen auf Jahre hinaus eine intellektuelle Herausforderung für Experimentatoren und Theoretiker sein.

M. S. dankt allen seinen Mitarbeitern, die durch ihr Engagement die gemeinsamen Beiträge auf dem Gebiet der Elektronentransferaktivierung möglich gemacht haben: Ulrich Baumann, Ingo Bohn, Armin Burghart, Andreas Haeuseler, Susanne Kiau, Anja Langels, Michael Levis, Maik Röck, Barbara Rohwedder, Heinke von Seggern, Rolf Söllner, Holger Trenkle und Clemens Wöhrle. Unsere Arbeiten wurden über viele Jahre von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Volkswagen-Stiftung, vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg und von der BASF AG großzügig unterstützt, denen wir an dieser Stelle herzlich danken.

Eingegangen am 9. April 1996,
veränderte Fassung am 24. Februar 1997 [A 162]

- [1] a) *Photochemistry in Organic Synthesis* (Hrsg.: J. D. Doyle), The Royal Society of Chemistry, London, **1986**; b) *Photochemical Synthesis* (Hrsg.: I. Ninomiya, T. Naito), Academic Press, London, **1989**; c) *Photochemical Key Steps in Organic Synthesis* (Hrsg.: J. Mattay, A. Griesbeck), VCH, Weinheim, **1994**.
- [2] a) D. Astruc, *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; b) G. J. Kavarnos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH, New York, **1993**; c) L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, **1987**.
- [3] a) A. J. Fry, *Synthetic Organic Electrochemistry*, Wiley, New York, **1989**; b) *Organic Electrochemistry* (Hrsg.: H. Lund, M. M. Baizer), Marcel Dekker, New York, **1991**; c) T. Shono, *Electroorganic Synthesis*, Academic Press, **1991**; d) J. Volke, F. Liška, *Electrochemistry in Organic Synthesis*, Springer, Berlin **1994**; e) D. Kyriacou, *Modern Electroorganic Chemistry*, Springer, Berlin, **1994**; f) „Electrochemistry I – VI“: *Top. Curr. Chem.* **1997**, **185**; *ibid.* **1994**, **170**; *ibid.* **1990**, **152**; *ibid.* **1988**, **148**; *ibid.* **1988**, **143**; *ibid.* **1987**, **142**.
- [4] Offenschalige Intermediate wurden auch in S_N2 -Reaktionen abgefangen: P. Haberfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, **117**, 3314–3315; Zusammenfassung: B. Speiser, *Angew. Chem.* **1996**, **108**, 2623–2626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, **35**, 2471–2474.

- [5] P. W. Rabideau, Z. Marcinow, *Org. React. (NY)* **1992**, 42, 1–334.
- [6] J. J. Bloomfield, D. C. Owsley, J. M. Nelke, *Org. React. (NY)* **1976**, 23, 259–403.
- [7] a) M. Xi, B. E. Bent, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7426–7433; b) J.-L. Lin, B. E. Bent, *ibid.* **1993**, 115, 6943–6950.
- [8] a) J. F. Garst, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 95–97; b) H. M. Walborsky, *ibid.* **1990**, 23, 286–293.
- [9] a) G. A. Russell, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1987**, 23, 271–322; b) J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 413–420.
- [10] a) A. Gieseler, E. Steckhan, O. Wiest, *Synlett* **1990**, 275–277; b) O. Wiest, E. Steckhan, F. Grein, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4034–4037.
- [11] a) M. Schmittel, H. von Seggern, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 981–983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 999–1001; b) M. Schmittel, H. von Seggern, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2165–2177.
- [12] C. F. Gürtler, S. Blechert, E. Steckhan, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2025–2026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1900–1901.
- [13] Hämoprotein Ligninase: K. E. Hammel, M. Tien, B. Kalyanaraman, T. K. Kirk, *J. Biol. Chem.* **1985**, 260, 8348–8353; Allgemeine Acyl-CoA Dehydrogenase: M. Lai, L. Liu, H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7388–7397; Extradiol Catechol Dioxygenase: J. Sanvoisin, G. J. Langley, T. D. H. Bugg, *ibid.* **1995**, 117, 7836–7837.
- [14] Der ursprünglich postulierte SET-Mechanismus (R. B. Silverman, *Adv. Electr. Trans. Chem.* **1992**, 2, 177–213) ist nicht unumstritten, siehe J. R. Miller, D. E. Edmondson, C. B. Grissom, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7830–7831.
- [15] a) H. W. Park, S. T. Kim, A. Sancar, J. A. Deisenhofer, *Science* **1995**, 268, 1866–1872; b) J. E. Huyet, P. E. Doan, R. Gurbel, A. L. P. Houseman, M. Sivaraja, D. B. Goodin, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9033–9041; c) J. A. Sancar, *Adv. Electr. Trans. Chem.* **1992**, 2, 215–272; d) E. Cavalieri, E. Rogan, in *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Formation, Metabolism and Measurements* (Hrsg.: M. Cooke, A. J. Dennis), Batelle, Columbus, **1983**, S. 1–26; e) C. Pac, J. Kubo, T. Majima, H. Sakurai, *Photochem. Photobiol.* **1982**, 36, 273–282.
- [16] Die DNA-Photolyase-Reaktion verläuft sehr wahrscheinlich über ein Pyrimidindimer-Radikalanion. Diese Cycloreversion ist schon seit einigen Jahren für einfache Cyclobutane bekannt: M. Horner, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1409–1422.
- [17] J. H. Penn, J. H. Wang, *Energy Fuels* **1994**, 8, 421–425.
- [18] J. W. Leon, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2226–2235.
- [19] a) S. Peukert, B. Giese, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4365–4368; b) B. Giese, A. Dussy, C. Elie, P. Erdmann, U. Schwitter, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1941–1944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1861–1863; c) B. Giese, X. Beyrich-Graf, J. Burger, C. Kesselheim, M. Senn, T. Schäfer, *ibid.* **1993**, 105, 1850–1852 bzw. **1993**, 32, 1742–1744; d) siehe hierzu auch RNA-Modellverbindungen: D. Crich, X.-S. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 249–250.
- [20] N. L. Bauld, *Tetrahedron* **1989**, 45, 5307–5363; N. L. Bauld, R. Pabon, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 633–634.
- [21] L. Ebersson, B. Olofsson, *Acta Chem. Scand.* **1991**, 45, 316–326.
- [22] Die Möglichkeit eines Elektrophil-katalysierten Mechanismus bei der Aminiumsaz-initiierten Diels-Alder-Cyclodimerisierung von 1,3-Cyclohexadien wurde diskutiert, die nach den meisten experimentellen Befunden als eine typische Radikalkationenreaktion eingeordnet worden war: a) L. Ebersson, B. Olofsson, J.-O. Svensson, *Acta Chem. Scand.* **1992**, 46, 1005–1015; b) W. Yueh, N. L. Bauld, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 871–873; experimentelle Hinweise und hochwertige ab-initio-Rechnungen weisen jedoch für dieses Substrat auf eine konzertierte Cycloaddition fast ohne Aktivierung auf der Stufe des Radikalkations hin: c) C. R. Jones, B. J. Allman, A. Mooring, B. Spahic, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 652–654; d) G. C. Calhoun, G. B. Schuster, *ibid.* **1984**, 106, 6870–6871; e) K. T. Lorenz, N. L. Bauld, *ibid.* **1987**, 109, 1157–1160; f) N. L. Bauld, *ibid.* **1992**, 114, 5800–5804.
- [23] DA⁺⁺ sollte bevorzugt von NR₃ statt von CHD reduziert werden, da das Redoxpotential und die Reorganisationsenergie von NR₃ niedriger sind als die von CHD.
- [24] Der Ausdruck distonisch (lat. distans = getrennt) wurde eingeführt (B. F. Yates, W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5805–5808), um eine Klasse von Ionen zu beschreiben, deren Ladung und Radikalzentrum nicht am selben Atom vereint werden können, wenn man Lewis-Resonanzstrukturen formuliert. Oft sind Ladung und Radikalzentrum durch mindestens ein gesättigtes Atom getrennt.
- [25] a) S. Torii, H. Tanaka in Lit.[3b], Kap. 16; b) H. J. Schäfer, *Top. Curr. Chem.* **1990**, 152, 91–151.
- [26] A. G. Griesbeck, A. Henz, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 498–500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 474–476.
- [27] B. Klotz-Berendes, H. J. Schäfer, M. Grehl, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 218–220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 189–191.
- [28] a) B. B. Snider, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 339–363; b) B. B. Snider, J. E. Merrit, *Tetrahedron* **1991**, 47, 8663–8678.
- [29] D. D. M. Wayner, D. J. McPhee, D. Griller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 132–137.
- [30] M. Schmittel, *Top. Curr. Chem.* **1994**, 169, 183–230.
- [31] a) P. G. Gassman, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6085–6086; b) *ibid.* **1984**, 106, 7993–7994.
- [32] F. Ciminale, L. Lopez, G. Mele, *Tetrahedron* **1994**, 50, 12685–12696.
- [33] a) L. Lopez, L. Troisi, *Tetrahedron* **1989**, 30, 3097–3100; b) K. Uneyama, A. Isimura, K. Fujii, S. Torii, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 2857–2860; c) J. Delaunay, A. Lebourg, A. Tallec, J. Simonet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 387–388.
- [34] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823–840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 831–847.
- [35] a) D. R. Crow, *Principles and Applications of Electrochemistry*, Blackie Academic, London, **1994**; b) P. H. Rieger, *Electrochemistry*, Chapman & Hall, New York **1993**; c) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, **1980**.
- [36] Oftmals werden die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{RH}) = E_{1/2}^{\text{red}}(\text{RH}^{+\cdot})$ angegeben, die zwar nicht den Standard-Redoxpotentialen entsprechen, aber in den meisten Fällen akzeptable Näherungen sind.
- [37] a) S. Dapperheld, E. Steckhan, K.-H. Grosse Brinkhaus, T. Esch, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2557–2567; b) W. Schmidt, E. Steckhan, *ibid.* **1980**, 113, 577–585; c) M. Schmittel, H. Ammon, C. Wöhrl, *ibid.* **1995**, 128, 845–850; d) C. L. Wong, J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5593–5603.
- [38] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877–910.
- [39] E. Steckhan, *Top. Curr. Chem.* **1987**, 142, 1–69.
- [40] M. Chanon, M.-A. Fox, *Photoinduced Electron Transfer, Parts A–D*, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [41] Radikale werden nur dann oxidiert, wenn deren E_{ox} -Werte so niedrig sind, daß sie entweder vom Acceptor im Grundzustand oder zugesetzten Oxidantien oxidiert werden können.
- [42] a) J. Mattay, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 849–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 825; b) *Synthesis* **1989**, 233–252.
- [43] S. Fukuzumi, T. Okamoto, J. Otera, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5503–5504.
- [44] M. E. Weiss, *Chem. Rev.* **1963**, 63, 55–64.
- [45] Für eine aufschlußreiche Diskussion um „Drei-Elektronen-drei-Orbitale-drei-Konfigurationen“-Ansatz für C-C-Dissoziationen siehe: O. Takahashi, O. Kikuchi, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 4933–4936.
- [46] T. Karatsu, H. Itoh, T. Kikunaga, Y. Ebashi, H. Hotta, A. Kitamura, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8270–8277.
- [47] C. Adams, N. Jacobsen, J. H. P. Utley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1978**, 1071–1076.
- [48] a) P. G. Gassman, S. A. De Silva, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9870–9872; b) P. G. Gassman, K. J. Bortoff, *ibid.* **1987**, 109, 7547–7548.
- [49] „Energetics of Gaseous Ions“: H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1977**, 6, Suppl. 1.
- [50] T. Shono, Y. Matsumura, K. Inoue, H. Ohmizu, S. Kashimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5753–5757.
- [51] a) R. L. Hand, R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 125, 1059–1069; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 850–860.
- [52] K. Bechgaard, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4749–4750; b) V. LeBerre, L. Angely, N. Simonet-Gueguen, J. Simonet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 984–986.
- [53] P. Margaretha, P. Tissot, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 933–936.
- [54] H. G. Thomas, A. Schmitz, *Synthesis* **1985**, 31–33; J. W. Scheren, H. J. M. Goossens, A. W. H. Top, *ibid.* **1978**, 283–284.
- [55] J. M. White, *Aust. J. Chem.* **1995**, 48, 1227–1251; H. Bock, B. Solouki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1161–1190.
- [56] A. Hembrock, H. J. Schäfer, G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1048–1049; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1055–1056.
- [57] M. Mella, M. Freccero, A. Albini, *Tetrahedron* **1996**, 52, 5533–5548; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 41–42.
- [58] M. Mella, M. Freccero, T. Soldi, E. Fasani, A. Albini, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1413–1422.
- [59] R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1359–1410.
- [60] J. Kumagai, H. Yoshida, T. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7965–7969.
- [61] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2417–2418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2268–2269.
- [62] Für Hinweise zur kritischen Bewertung von thermochemischen Kreisprozessen: D. D. M. Wayner, V. D. Parker, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 287–294.
- [63] A. M. de P. Nicholas, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 2165–2179.
- [64] C. Amatore, J. K. Kochi, *Adv. Electron Transfer Chem.* **1991**, 1, 55–148.
- [65] S. Fukuzumi, Y. Tokuda, *Chem. Lett.* **1992**, 1721–1724.
- [66] F. G. Bordwell, J.-P. Cheng, M. J. Bausch, J. E. Bares, *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, 1, 209–223.
- [67] F. G. Bordwell, M. J. Bausch, J. C. Branca, J. A. Harrelson, Jr., *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, 1, 225–241.
- [68] F. G. Bordwell, J.-P. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1792–1795.
- [69] F. G. Bordwell, A. V. Satish, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10173–10176.
- [70] F. G. Bordwell, J.-P. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2872–2877.

- [71] F. G. Bordwell, J.-P. Cheng, M. J. Bausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2867–2872.
- [72] E. Baciocchi, T. Del Giacco, F. Elisei, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12290–12295.
- [73] A. Anne, P. Hapiot, J. Moiroux, P. Neta, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *112*, 4694–4701.
- [74] a) A. Anne, P. Hapiot, J. Moiroux, P. Neta, J.-M. Savéant, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2370–2377; b) P. Hapiot, J. Moiroux, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1337–1343.
- [75] G. N. R. Tripathi, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *199*, 409–416.
- [76] a) D. T. Leeck, R. M. Li, L. J. Chyall, H. I. Kenttämä, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6608–6611; G. L. Hug, B. Marcinia, K. Bobrowski, *ibid.* **1996**, *100*, 14914–14921.
- [77] E. Fasani, M. Mella, A. Albini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 449–452.
- [78] J. Monig, K. D. Asmus, R. Goslich, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 115–121.
- [79] R. W. Fessenden, P. Neta, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2857–2859.
- [80] X. Zhang, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4163–4168.
- [81] C. G. Shaefer, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7566–7567.
- [82] A. Sinha, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7291–7292.
- [83] S. Das, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 505–513.
- [84] J. P. Dinnocenzo, T. E. Banach, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8646–8653.
- [85] a) W. Xu, X.-M. Zhang, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8863–8878; b) W. Xu, P. S. Mariano, *ibid.* **1991**, *113*, 1431–1432.
- [86] a) M. Goez, I. Sartorius, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2273–2276; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11123–11133.
- [87] F. D. Lewis, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 401–405.
- [88] F. D. Lewis, T.-I. Ho, J. T. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1924–1929.
- [89] X. Zhang, S.-R. Yeh, S. Hong, M. Freccero, A. Albini, D. E. Falvey, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4211–4220.
- [90] W. Schmidt, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2129–2134.
- [91] K.-H. Grosse Brinkhaus, E. Steckhan, D. Degner, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 553–560.
- [92] P. J. Andrusis, Jr., M. J. S. Dewar, R. Dietz, R. L. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5473–5478; T. Aratani, M. J. S. Dewar, *ibid.* **1966**, *88*, 5479–5482; P. J. Andrusis, Jr., M. J. S. Dewar, *ibid.* **1966**, *88*, 5483–5485.
- [93] R. Landau, A. Saffer, *Chem. Eng. Prog.* **1968**, *64*, 20.
- [94] K. Ponsold, H. Kasch, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4463–4464.
- [95] A. J. Baggeley, R. Brett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 108.
- [96] a) W. Schmidt, E. Steckhan, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 851–852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 802–803; b) *ibid.* **1979**, *91*, 850–851 bzw. **1979**, *18*, 801–802; c) *ibid.* **1978**, *90*, 717 bzw. **1978**, *17*, 673–674.
- [97] S. Dapperheld, E. Steckhan, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 780–781.
- [98] Übersichtsartikel: T. Thyrann, D. A. Lightner, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 315–318.
- [99] T. Shono, Y. Matsumura, Y. Nakagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3532–3536.
- [100] T. Chiba, M. Okimoto, H. Nagai, Y. Takata, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3519–3523.
- [101] G. Giese, A. Heising, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2623–2628.
- [102] T. J. Bill, S. Chen, R. A. Pascal, Jr., J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9019–9020.
- [103] B. Reistöten, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4968–4969.
- [104] R. M. Borg, D. R. Arnold, T. S. Cameron, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1785–1802.
- [105] A. Onopchenko, J. G. D. Schulz, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2564–2566.
- [106] A. Onopchenko, J. G. D. Schulz, R. Scekircher, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1414–1417.
- [107] M. Fujita, S. Fukuzumi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1528–1529.
- [108] E. Baciocchi, R. Gabrielli, C. Giancaspro, C. Rol, G. V. Sebastini, M. Speranza, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4269–4272.
- [109] E. Baciocchi, M. Mattioli, R. Romano, R. Ruzziconi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7154–7160.
- [110] A. Albini, S. Sulpizio, *J. Org. Chem.* **1991**, *54*, 2147–2152.
- [111] E. Baciocchi, F. D'Acunzo, C. Galli, O. Lanzalunga, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 133–140.
- [112] L. M. Tolbert, R. K. Khanna, A. E. Popp, L. Gelbaum, L. A. Bottomley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2373–2378.
- [113] A. L. Perrott, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 272–279.
- [114] E. Baciocchi, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 645–652.
- [115] E. Baciocchi, A. Dalla Cort, L. Ebersson, L. Mandolini, C. Rol, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4544–4548.
- [116] D. M. Camaioni, J. A. Franz, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1607–1613.
- [117] E. Steckhan in Lit. [3b], Kap. 15.
- [118] O. Hammerich, B. Svensmark in Lit. [3b], Kap. 17.
- [119] a) F. D. Lewis, D. M. Bassani, G. D. Reddy, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6390–6393; b) F. D. Lewis, G. D. Reddy, S. Schneider, M. Gahr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3498–3506; c) F. D. Lewis, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5293–5296.
- [120] A. Sugimoto, K. Sumi, K. Urakawa, M. Ikemura, S. Sakamoto, S. Yoneda, Y. Otsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 3118–3122; A. Sugimoto, S. Yoneda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 376–377.
- [121] F. D. Lewis, G. D. Reddy, S. Schneider, M. Gahr, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6465–6466. Es könnte sich hierbei allerdings auch um eine [→ RA]-Raktion handeln.
- [122] A. Sugimoto, R. Hiraoka, H. Inoue, T. Adachi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 1559–1560.
- [123] G. G. Wubbels, B. R. Severson, H. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1018–1022. Es muß darauf hingewiesen werden, daß Cyclisierung auch durch einen Protonentransfer zwischen dem radikalkationischen und dem radikal-anionischen Zentrum eingeleitet werden könnte.
- [124] K. Mutai, K. Kobayashi, K. Yokoyama, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1755–1759; K. Mutai, K. Yokoyama, S. Kanno, K. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 1112–1115; K. Mutai, S. Kanno, K. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1273–1276.
- [125] G. Pandey, P. Y. Reddy, U. T. Bhalerao, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5147–5150.
- [126] G. Pandey, G. Kumaraswamy, A. Krishna, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2649–2652.
- [127] a) P. Brungs, K. Danielmeier, J. Jakobi, C. Nothelfer, A. Stahl, A. Zietlow, E. Steckhan, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1996**, *93*, 575–590; b) K. D. Moeller, L. D. Rutledge, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6360–6363; c) T. Shono, Y. Matsumura, S. Katoh, K. Takeuchi, K. Sasaki, T. Kamada, R. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2368–2372; d) S. D. Ross, M. Finkelstein, R. C. Petersen, *ibid.* **1966**, *88*, 4657–4660.
- [128] a) M. Mori, K. Kagechika, K. Tohjima, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1409–1412; b) M. Okita, T. Wakamatsu, Y. Ban, *Heterocycles* **1983**, *20*, 401–404.
- [129] T. Shono, H. Hamaguchi, Y. Matsumura, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4264–4268.
- [130] a) A. G. M. Barrett, D. Pilipauskas, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2787–2800; b) K. D. Ginzel, P. Brungs, E. Steckhan, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1691–1701; c) T. Shono, Y. Matsumura, K. Inoue, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1388–1389.
- [131] A. Papadopoulos, B. Lewall, E. Steckhan, K.-D. Ginzel, F. Knoch, M. Nieger, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 563–572.
- [132] a) T. Fuchigami, A. Konno, K. Nakagawa, M. Shimojo, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5937–5941; b) T. Fuchigami, K. Yamamoto, A. Konno, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 625–634.
- [133] G. Pandey, *Synlett* **1992**, 546–552.
- [134] G. Kaupp, F. Köleli, E. Gründken, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 873–874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 864–865.
- [135] K. Irie, M. Okita, T. Wakamatsu, Y. Ban, *Nouv. J. Chim.* **1980**, *4*, 275–277.
- [136] T. Shono, Y. Matsumura, K. Inoue, H. Ohmizu, S. Kashimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5753–5757.
- [137] J. Santamaria, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 141–147.
- [138] K. Irie, Y. Ban, *Heterocycles* **1982**, *18*, 255–258.
- [139] G. A. Kraus, L. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7151–7154.
- [140] T. Hasegawa, K. Mukai, K. Mizukoshi, M. Yoshioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 3348–3350.
- [141] Y. Sato, H. Nakai, M. Wada, T. Mizoguchi, Y. Hatanaka, H. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, *40*, 3174–3180.
- [142] a) H. Takechi, S. Tacheuchi, M. Machida, Y. Nishibata, K. Aoe, Y. Sato, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, *34*, 3142–3152; b) M. Machida, H. Kakecki, Y. Kanaoka, *Heterocycles* **1977**, *7*, 273–276.
- [143] a) A. G. Griesbeck, J. Hiirt, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1388–1394; b) Y. Hatanaka, Y. Sato, H. Nakai, M. Wada, T. Mizoguchi, Y. Kanaoka, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 1113–1123; c) A. G. Griesbeck, H. Mauder, I. Müller, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2467–2475; d) Y. Sato, H. Nakai, M. Wada, T. Mizoguchi, Y. Hatanaka, Y. Migita, H. Kanaoka, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1099–1118; e) Y. Sato, H. Nakai, T. Mizoguchi, Y. Hatanaka, H. Kanaoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2349–2351.
- [144] F. Cornille, U. Slomczynska, M. L. Smythe, D. D. Beussen, K. D. Moeller, G. R. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 909–917.
- [145] P. H. Mazzocchi, C. R. King, H. L. Ammon, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2473–2476.
- [146] T. Shono, Y. Matsumura, K. Inoue, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1388–1389.
- [147] G.-H. Tan, T.-M. Lim, T.-S. Kam, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1327–1330.
- [148] B. Kharraz, P. Uriac, L. Toupet, J. P. Hurvois, C. Moinet, A. Tallec, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9611–9624.
- [149] H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 193–196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 187.
- [150] D. B. Clark, M. Fleischmann, D. Pletcher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1973**, 1578–1581.
- [151] a) K. Toriyama, K. Nunome, M. Iwasaki, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6836–6842; b) M. Iwasaki, K. Toriyama, M. Fukaya, H. Muto, K. Nunome, *ibid.* **1985**, *89*, 5278–5284; c) K. Toriyama, K. Nunome, M. Iwasaki, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5891–5912.

- [152] G. J. Edwards, S. R. Jones, J. M. Mellor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1977**, 505–510.
- [153] X.-M. Zhang, F. G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4251–4254.
- [154] L. Qin, G. N. R. Tripathi, R. H. Schuler, *Z. Naturforsch. A* **1985**, *40*, 1026–1039.
- [155] F. G. Bordwell, X.-M. Zhang, J.-P. Cheng, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6410–6416.
- [156] M. Jonsson, J. Lind, T. E. Eriksen, G. Merényi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1423–1427.
- [157] M. Jonsson, J. Lind, G. Merényi, T. E. Eriksen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 61–65.
- [158] J.-P. Cheng, Y. Zhao, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5267–5276.
- [159] F. G. Bordwell, J.-P. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1736–1743.
- [160] M. Röck, M. Schmittl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1739–1741.
- [161] M. Schmittl, G. Gescheidt, M. Röck, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2056–2058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1961–1963.
- [162] V. D. Parker, Y. Chao, B. Reitsstöen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2336–2338.
- [163] O. Hammerich, V. D. Parker, A. Ronlan, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1976**, *30*, 89–90. Die Geschwindigkeitskonstanten der Deprotonierung wurden durch kinetische Potentialverschiebungen abgeschätzt; siehe auch R. C. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706–723.
- [164] O. Brede, H. Orthner, V. Zubarev, R. Hermann, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7097–7105.
- [165] F. G. Bordwell, G.-Z. Ji, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3019–3025.
- [166] O. Hammerich, B. Svensmark in Lit. [3b], Kap. 16.
- [167] Für chemische Oxidationen siehe: M. Hudlický, *Oxidations in Organic Chemistry*, ACS, Washington, **1990**, S. 163–168.
- [168] M. Röck, M. Schmittl, *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 325–329.
- [169] K. Mutai, Y. Kajii, R. Nakagaki, K. Obi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 505–508; E. Steckhan in Lit. [3b], Kap. 15; R. L. Hand, R. F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 850–860.
- [170] M. Gulu, L. A. Razack, J. H. P. Utley, R. J. King, G. R. White, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 675–684.
- [171] E. T. Denisov, I. V. Khudyakov, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1313–1357.
- [172] G. W. Morrow, Y. Chen, J. S. Swenton, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 655–664.
- [173] S. Yamamura, Y. Shizuri, H. Shigemori, Y. Okuno, M. Ohkubo, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 635–644.
- [174] R. W. Johnson, M. D. Bednarski, B. F. O'Leary, E. R. Grover, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3715–3718.
- [175] B. D. Gates, P. Dalidowicz, A. Tebben, S. Wang, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2135–2143.
- [176] *Oxidative Coupling of Phenols* (Hrsg.: W. I. Taylor, A. R. Battersby), Marcel Dekker, New York, **1967**.
- [177] A. Rieker, E.-L. Dreher, H. Geisel, M. H. Khalifa, *Synthesis* **1978**, 851–855.
- [178] A. Rieker, R. Beisswenger, K. Regier, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 645–654.
- [179] G. Bringmann, S. Harmsen, J. Holenz, T. Geuder, R. Götz, P. A. Keller, R. Walter, Y. F. Hallock, J. H. Cardellina II, M. R. Boyd, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 9643–9648.
- [180] a) M. Smrcina, J. Poláková, S. Vyskocil, P. Kocovský, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4534–4538; b) J. Brussee, J. L. C. Groenendijk, J. M. te Koppele, A. C. A. Jansen, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3313–3319.
- [181] T. Osa, Y. Kashiwagi, Y. Yanagisawa, J. M. Bobbitt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2535–2537.
- [182] J. Yoshida, K. Sakaguchi, S. Isoe, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2525–2533; E. I. Heiba, R. M. Dessau, P. G. Rodewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7977–7981; E. I. Heiba, R. M. Dessau, *ibid.* **1971**, *93*, 524–527, 995–999.
- [183] V. Nair, J. Mathew, S. Alexander, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 3981–3991.
- [184] C. L. Kulkarni, B. J. Scheer, J. F. Rusling, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *140*, 57–74.
- [185] a) J. M. Bobbitt, J. P. Willis, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1978–1984; b) J. M. Bobbitt, J. P. Willis, *Heterocycles* **1977**, *6*, 899–903.
- [186] Für eine Einteilung als \oplus^{++} oder \oplus^{+} muß bei Enaminen individuell eine Analyse der beteiligten Elektrophore vorgenommen werden, da Amino- und ungesättigten Substituenten sehr ähnliche Ionisierungspotentiale aufweisen.
- [187] J. Xu, J. He, Y. Qian, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 714–715.
- [188] J. A. Richards, P. E. Whitson, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *63*, 311–327.
- [189] B. Speiser, A. Rieker, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *102*, 373–395.
- [190] P. Zuman, J. J. M. Holthuis, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 403–406.
- [191] J. J. M. Holthuis, D. E. M. M. Vendrig, W. J. Van Oort, P. Zuman, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *220*, 101–124.
- [192] L. A. Paquette, E. I. Bzowej, B. M. Branan, K. J. Stanton, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7277–7283.
- [193] T. Cohen, K. McNamara, M. A. Kuzemko, K. Ramig, J. J. Landi, Jr., Y. Dong, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 7931–7942.
- [194] T. Langer, M. Illich, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4409–4412.
- [195] Cyclisierung von Semicarbazid: O. Hammerich, V. D. Parker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 1718–1720; Cycloaddition von Hyrazonen: A. K. M. M. Hoque, A. C. Kovelesky, W.-K. Lee, H. J. Shine, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5655–5658.
- [196] H. J. Shine, A. K. M. M. Hoque, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4349–4353.
- [197] Y. H. Kim, D. W. Lee, W. K. Lee, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **1995**, *16*, 1225–1227.
- [198] A. C. Kovelesky, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1973–1979.
- [199] F. G. Bordwell, S. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4858–4861.
- [200] a) S. F. Nelsen, L. J. Chen, P. A. Petillo, D. H. Evans, F. A. Neugebauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10611–10620; b) S. F. Nelsen, P. A. Petillo, J. Defelippis, Y. C. Wang, L. J. Chen, M. J. R. Yunta, F. A. Neugebauer, *ibid.* **1993**, *115*, 5608–5615; c) S. F. Nelsen, Y. Kim, T. B. Frigo, *ibid.* **1989**, *111*, 5387–5397; d) S. F. Nelsen, S. C. Blackstock, K. J. Haller, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6101–6109; e) S. F. Nelsen, T. B. Frigo, Y. Kim, J. A. Thompsoncolon, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7926–7934; f) M. Dietrich, H. Fischer, J. Heinze, F. A. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 999–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1021–1023; g) F. A. Neugebauer, M. Bock, S. Kuhnhauser, H. Kurreck, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 980–990.
- [201] G. M. Abouelenien, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *346*, 367–375.
- [202] P. Audebert, H. Bekolo, J. Cossy, A. Bouzide, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *389*, 215–218.
- [203] a) K. Blau, V. Voerckel, *J. Prakt. Chem.* **1989**, *331*, 285–292; b) K. Blau, U. Kapst, V. Voerckel, *ibid.* **1988**, *330*, 671–676.
- [204] J. Cossy, A. Bouzide, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5583–5586.
- [205] E. Baciocchi, E. Fasella, O. Lanzalunga, M. Mattioli, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1110–1112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1071–1073.
- [206] a) T. M. Bockman, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 1633–1643; b) M. Schmittl, M. Keller, A. Burghart, *ibid.* **1995**, 2327–2333.
- [207] M. Schmittl, J. Heinze, H. Trenkle, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2726–2733.
- [208] J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, S. L. Mattes, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8973–8975.
- [209] Y. Kohno, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 322–329.
- [210] M. Schmittl, J.-P. Steffen, A. Burghart, *Chem. Commun.* **1996**, 2349–2350.
- [211] M. Schmittl, R. Söllner, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2248–2250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2107–2109.
- [212] G. Sartori, R. Maggi, F. Bigi, A. Arienti, G. Casnati, G. Bocelli, G. Mori, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9483–9494.
- [213] K. Mizuno, T. Tamai, I. Hashida, Y. Otsuji, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2935–2937.
- [214] H. Sakurai, K. Sakamoto, M. Kira, *Chem. Lett.* **1984**, 1213–1214.
- [215] A. Bhattacharya, L. M. DiMichele, U.-H. Dolling, E. J. J. Grabowski, V. J. Grenda, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 6118–6120.
- [216] P. G. Gassman, J. Bottorff, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1097–1100.
- [217] a) A. B. Paolobelli, P. Ceccherelli, F. Pizzo, R. Ruzziconi, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4954–4958; b) T. Hirao, T. Fujii, Y. Ohshiro, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 10207–10214; c) T. Fujii, T. Hirao, Y. Ohshiro, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5823–5826.
- [218] a) A. B. Paolobelli, D. Latini, R. Ruzziconi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 721–724; b) E. Baciocchi, A. Casu, R. Ruzziconi, *ibid.* **1989**, *30*, 3707–3710.
- [219] S. Fukuzumi, M. Fujita, J. Otera, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5405–5410.
- [220] T. Sato, Y. Wakahara, J. Otera, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4028–4030.
- [221] M. Schmittl, M. Levis, *Chem. Lett.* **1994**, 1939–1940.
- [222] K. Maruyama, S. Tai, H. Imahori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 1777–1780.
- [223] C. Amatore, A. Jutand, J.-M. Mallet, G. Meyer, P. Sinay, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 718–719; J. D. Timpa, M. G. Legendre, G. W. Griffin, P. K. Das, *Carbohydrate Res.* **1983**, *117*, 69–80.
- [224] a) M. E. Mendicino, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 713–715; b) G. Gescheidt, A. Lamprecht, C. Rüchardt, M. Schmittl, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 2094–2099; c) F. Gerson, X.-Z. Qin, *ibid.* **1988**, *71*, 1498–1501; d) F. Williams, Q.-X. Guo, P. A. Petillo, S. F. Nelsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7887–7888.
- [225] a) T. Karatsu, Y. Ichino, W. H. Owens, P. S. Engel, *J. Chem. Res. Syn.* **1995**, 440–441; b) P. S. Engel, D. M. Robertson, J. N. Scholz, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6178–6187; c) D. H. Bae, P. S. Engel, A. K. M. M. Hoque, D. E. Keys, W.-K. Lee, R. W. Shaw, H. J. Shine, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2561–2562.
- [226] T. A. Zona, J. L. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4925–4926.
- [227] T. A. Zona, J. L. Goodman, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6093–6096.
- [228] W. Adam, M. Dörr, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1570–1572.
- [229] a) W. Adam, C. Sahin, J. Sendelbach, H. Walter, G.-F. Chen, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2576–2584; b) W. Adam, H. Walter, G.-F. Chen, F. Williams, *ibid.* **1992**, *114*, 3007–3014.
- [230] W. Adam, J. Sendelbach, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5316–5322.
- [231] a) H. Ikeda, T. Minegishi, Y. Takahashi, T. Miyashi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4377–4380; b) W. Adam, C. Sahin, *ibid.* **1994**, *35*, 9027–9030.

- [232] G. Gescheidt, A. Lamprecht, J. Heinze, B. Schuler, M. Schmittel, S. Kiau, C. Rüchardt, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1607–1612.
- [233] B. Gollas, B. Speiser, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 336–338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 332–334.
- [234] a) L. Dunsch, B. Gollas, A. Neudeck, A. Petr, B. Speiser, H. Stahl, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2423–2429; b) B. Speiser, H. Stahl, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4429–4432.
- [235] P. Rapt, L. Omelka, A. Staško, J. Dauth, B. Deubzer, J. Weis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 255–261.
- [236] H. Watanabe, K. Yoshizumi, T. Muraoka, M. Kato, Y. Nagai, T. Sato, *Chem. Lett.* **1985**, 1683–1686.
- [237] J. T. Wang, F. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 666–668.
- [238] Y. Nakadaira, N. Komatsu, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1985**, 1781–1782.
- [239] H. Watanabe, M. Kato, E. Tabei, H. Kuwabara, N. Hirai, T. Sato, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1662–1663.
- [240] a) Y. Nakadaira, N. Komatsu, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1985**, 1781–1782; b) S. Kyushin, Y. Ehara, Y. Nakadaira, M. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 279–280.
- [241] Y. Nakadaira, A. Sekiguchi, Y. Funada, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1991**, 327–330.
- [242] Y. Nakadaira, S. Otani, S. Kyushin, M. Ohashi, H. Sakurai, Y. Funada, K. Sakamoto, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **1991**, 601–602.
- [243] S. Kyushin, Y. Ehara, Y. Nakadaira, M. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 279–280.
- [244] S. Fukuzumi, T. Kitano, K. Mochida, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3246–3247.
- [245] K. Mochida, C. Hodota, R. Hata, S. Fukuzumi, *Organometallics* **1993**, *12*, 586–588.
- [246] T. H. Fisher, S. M. Dershem, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1504–1507.
- [247] R. H. Schlosberg, *Chemistry of Coal Conversion*, Plenum, New York, **1985**.
- [248] D. M. Camaioni, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9475–9483.
- [249] D. M. Camaioni, J. A. Franz, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1607–1613.
- [250] E. Bachiocci, D. Bartoli, C. Rol, R. Ruzziconi, G. V. Sebastiani, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3587–3593.
- [251] D. R. Arnold, L. J. Lamont, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 2119–2127.
- [252] R. Popielarz, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3068–3082.
- [253] a) K. Ishiguro, T. Osaki, Y. Sawaki, *Chem. Lett.* **1992**, 743–746; b) S. Min, Y. Okamoto, S. Takamuku, *J. Chem. Res.* **1991**, 176–177.
- [254] a) E. M. Arnett, R. A. Flowers II, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 9–15; b) E. M. Arnett, S. Venimadhavan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6967–6975.
- [255] K. Osoda, X. Pannecoucke, K. Narasaka, *Chem. Lett.* **1995**, 1119–1120.
- [256] S. Perrier, S. Sankararaman, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 825–837; S. Sankararaman, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1800–1802.
- [257] J. H. Penn, J. H. Duncan, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2003–2008; J. H. Penn, Z. Lin, D.-L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1001–1008; J. H. Penn, D.-L. Deng, K.-J. Chai, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3635–3638.
- [258] D. S. Han, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3977–3982.
- [259] A. Albini, S. Ppreti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1175–1179.
- [260] X. Ci, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3459–3461.
- [261] a) D. R. Arnold, X. Du, K. M. Henseleit, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 839–852; b) D. R. Arnold, L. J. Lamont, A. L. Perrot, *ibid.* **1991**, *69*, 225–233.
- [262] a) A. Okamoto, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 2340–2342; b) D. R. Arnold, B. J. Fahie, L. J. Lamont, J. Wierzchowski, K. M. Young, *ibid.* **1987**, *65*, 2734–2743.
- [263] D. R. Arnold, L. J. Lamont, A. L. Perrott, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 225–233.
- [264] Dieser Trend kann anhand von thermochemischen Cyclen leicht verstanden werden, weil durch Hinzufügen von Substituenten an die Ethyleneinheit die Oxidationspotentiale der 1,2-Diarylethane fast unverändert bleiben, die Oxidationspotentiale der Radikale jedoch merklich erniedrigt werden [261 a].
- [265] X. Du, D. R. Arnold, R. J. Boyd, Z. Shi, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1365–1375.
- [266] M. A. Kellett, D. G. Whitten, *Res. Chem. Intermed.* **1995**, *21*, 587–611.
- [267] J. P. Dinnocenzo, W. P. Todd, T. R. Simpson, I. R. Gould, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2462–2464. In späteren Arbeiten erwiesen sich die von Dinnocenzo bestimmten Geschwindigkeitskonstanten als etwas zu hoch: Y. Takahashi, N. Nishioka, F. Endoh, H. Ikeda, T. Miyashi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1841–1844.
- [268] a) R. Akaba, Y. Niimura, T. Fukushima, Y. Kawai, T. Tajima, T. Kuragami, A. Negishi, M. Kamata, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4460–4464; b) R. Akaba, M. Kamata, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 8105–8108.
- [269] H. F. Davis, B. B. Lohray, K. R. Gopidas, C. V. Kumar, P. K. Das, M. V. George, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3685–3692.
- [270] P. Maslak, S. L. Asel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8260–8261.
- [271] P. Maslak, T. M. Vallombroso, W. H. Chapman, Jr., J. N. Narvaez, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 110–113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 73–75.
- [272] In der Veröffentlichung von Maslak [271] wurde eine quadratische Korrelation vom Marcus-Typ für Bindungsspaltungen von Radikalkationen und Radikalanionen angegeben, die sich für Radikalkationen allein nicht aufrechterhalten ließ.
- [273] P. Maslak, J. N. Narvaez, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 302–304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 283–285.
- [274] Auf ähnliche Weise wird das ungepaarte Elektron in Di(9-anthryl)methan⁺⁺ nur über einen der Anthracenringe delokalisiert: A. Terahara, H. Ohya-Nishiguchi, N. Hirota, H. Higuchi, S. Misumi, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4958–4961; zu Triptycen⁺⁺: H. Quast, H. L. Fuchsbaier, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1016–1038.
- [275] P. Maslak, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *168*, 1–46.
- [276] J. P. Dinnocenzo, S. S. Shaik, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3434–3436.
- [277] J. P. Dinnocenzo, D. R. Lieberman, T. R. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 366–367.
- [278] Die Geschwindigkeit der C-C-Bindungsfragmentierung in Radikalkationen kann grob vorhergesagt werden, da sie erhöht wird mit steigendem Oxidationspotential des Edukts, mit Schwächung der C-C-Bindungsstärke und mit dem Abfallen des Oxidationspotentials desjenigen Fragments, welches schließlich als Carbokation anfällt. Da die Oxidationspotentiale der Ausgangsverbindungen und der Radikale entweder bekannt sind oder in guter Näherung abgeschätzt werden können, sind die Bindungsdissoziationsenergien der Radikalkationen leicht rechnerisch zugänglich.
- [279] R. D. Burton, M. D. Barthberger, Y. Zhang, J. R. Eyler, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5655–5664; L. A. Lucia, R. D. Burton, K. S. Schanze, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9078–9080.
- [280] J. W. Leon, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8038–8043.
- [281] S. Fukuzumi, Y. Tokuda, T. Kitano, T. Okamoto, J. Otera, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8960–8968.
- [282] G. Boche, H. M. Walborsky, *Cyclopropane Derived Reactive Intermediates, Updates from the Chemistry of Functional Groups* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1990**.
- [283] Y. Takahashi, H. Ohaku, S. Morishima, T. Suzuki, T. Miyashi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5207–5210.
- [284] A. P. Schaap, S. Siddiqui, G. Prasad, E. Palomino, L. Lopez, *J. Photochem.* **1984**, *25*, 167–181.
- [285] H. Tomioka, D. Kobayashi, A. Hashimoto, S. Murata, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4685–4688.
- [286] a) K. Mizuno, N. Kamiyama, Y. Otsuji, *Chem. Lett.* **1983**, 477–480; b) Y. Takahashi, T. Miyashi, T. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6511–6513; c) K. Mizuno, N. Kamiyama, N. Ichinose, Y. Otsuji, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2207–2214.
- [287] K. Mizuno, N. Ichinose, T. Tamai, Y. Otsuji, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4669–4675, zit. Lit.
- [288] a) D. R. Arnold, X. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7666–7667; b) K. Mizuno, J. Ogawa, Y. Otsuji, *Chem. Lett.* **1981**, 741–744.
- [289] M. Klehr, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 173–174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 247–248; T. Shono, Y. Matsumura, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 4157–4160.
- [290] H. Weng, V. Sethuraman, H. D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7021–7025.
- [291] D. R. Arnold, X. Du, H. J. P. de Lijser, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 522–530.
- [292] a) A. Okamoto, M. S. Snow, D. R. Arnold, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6175–6187; b) D. R. A. M. Nicholas, R. J. Boyd, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 3011–3018; c) D. R. Arnold, A. J. Maroulis, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5931–5937.
- [293] E. Baciocchi, M. Bietti, L. Putignani, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5952–5960; X. Ci, D. G. Whitten, *ibid.* **1989**, *111*, 3459–3461.
- [294] W. Adam, M. A. Miranda, F. Mojarrad, H. Sheikh, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 875–879.
- [295] L. Chen, M. S. Farahat, H. Gan, S. Farid, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6398–6399.
- [296] H. Moriwaki, K. Fukushima, T. Nagai, T. Oshima, *Chem. Commun.* **1996**, 495–496.
- [297] E. Gunic, I. Tabakovic, M. J. Gasic, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1496–1497.
- [298] M. A. Kellett, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2314–2316.
- [299] A. Albini, M. Mella, M. Freccero, *Tetrahedron* **1995**, *50*, 575–607.
- [300] a) W. R. Bergmark, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4042–4043; b) L. Y. C. Lee, X. Ci, C. Giannotti, D. G. Whitten, *ibid.* **1986**, *108*, 175–177.
- [301] X. Ci, M. A. Kellett, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3893–3904; X. Ci, D. G. Whitten, *ibid.* **1987**, *109*, 7215–7217.
- [302] L. A. Lucia, D. G. Whitten, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3057–3058.
- [303] Y. Takemoto, T. Ohra, S. Furuse, H. Koike, C. Iwata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1529–1530.
- [304] A. P. Schaap, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3047–3050.
- [305] E. Hasegawa, S. Koshii, T. Horaguchi, T. Shimizu, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6342–6344.
- [306] a) Y. Takemoto, T. Ohra, H. Koike, S. Furuse, C. Iwata, H. Ohishi, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4727–4729; b) Y. Takemoto, T. Ohra, S. Furuse, H. Koike,

- C. Iwata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1529–1530; c) Y. Takemoto, S. Furuse, H. Koike, T. Ohra, C. Iwata, H. Ohishi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4085–4088.
- [307] M. Mella, E. Fasani, A. Albini, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3051–3057.
- [308] A. Albini, M. Mella, M. Freccero, *Tetrahedron* **1994**, 50, 575–604.
- [309] M. Mella, M. Fagnoni, A. Albini, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5614–5622.
- [310] a) P. G. Gassman, S. J. Burns, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5576–5678; b) P. G. Gassman, B. A. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4227–4228; c) *ibid.* **1985**, 107, 4075–4076.
- [311] M. Abe, M. Nojima, A. Oku, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1833–1836; M. Abe, A. Oku, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 3065–3073; *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3551–3554; K. I. Booker-Milburn, *Synlett* **1992**, 809–810.
- [312] C. J. Abelt, H. D. Roth, M. L. M. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4148–4152; zu Homobenzvalen: E. Kim, M. Christl, J. K. Kochi, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1209–1218.
- [313] B. H. Hong, M. A. Fox, G. Maier, C. Hermann, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 583–586; G. Maier, H. Rang, R. Emrich, S. Gries, H. Irngartinger, *Liebigs Ann.* **1995**, 161–167.
- [314] K. Toriyama, M. Okazaki, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6986–6991.
- [315] J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, S. L. Mattes, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8973–8975.
- [316] W. P. Todd, J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2863–2866.
- [317] J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 194, 151–157.
- [318] Aus thermochemischen Kreisprozessen abgeleitet: J. P. Dinnocenzo, persönliche Mitteilung (1987).
- [319] S. Venimadhavan, K. Amarnath, N. G. Harvey, J.-P. Cheng, E. M. Arnett, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 221–229.
- [320] Es sollte darauf hingewiesen werden, daß Allyltrimethylsilan⁺ entsprechend unserer Klassifizierung eher eine @:C-Si⁺-Spezies ist, substituierte Analoga aber zu den @:C-X⁺-Verbindungen zählen.
- [321] a) T. Koizumi, T. Fuchigami, T. Nonaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 219–225; b) J. Yoshida, T. Murata, S. Ise, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3373–3376.
- [322] S. R. Sirimanne, Z. Li, D. R. VanderVeer, L. M. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1766–1769.
- [323] D. F. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3278–3280; *ibid.* **1980**, 102, 3280–3281; *ibid.* **1981**, 103, 7235–7239.
- [324] P. S. Mariano, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 130–137; A. J. Y. Lan, S. L. Quillen, R. O. Heuckeroth, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6439–6440.
- [325] M. Freccero, E. Fasani, A. Albini, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1740–1745.
- [326] a) K. Mizuno, M. Ikeda, Y. Otsuji, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 461–464; b) K. Mizuno, K. Terasaka, M. Ikeda, Y. Otsuji, *ibid.* **1985**, 26, 5819–5822.
- [327] K. Mizuno, G. Konishi, T. Nishiyama, H. Inoue, *Chem. Lett.* **1995**, 1077–1078.
- [328] E. Baciocchi, M. Crescenzi, E. Fasella, M. Mattioli, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4684–4689.
- [329] a) E. Baciocchi, M. Crescenzi, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 687–688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 658; b) E. Baciocchi, T. Del Giacco, F. Elisei, M. Ioelie, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7974–7983.
- [330] E. Baciocchi, R. Bernini, O. Lanzalunga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1691–1692.
- [331] a) M. Kimura, K. Koie, S. Matsubara, Y. Sawaki, H. Iwamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 122–123; b) T. Fuchigami, Y. Nakagawa, T. Nonaka, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3869–3872.
- [332] a) G. Pandey, D. Chakrabarti, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 2285–2288; b) G. Pandey, G. D. Reddy, G. Kumaraswamy, *Tetrahedron* **1994**, 50, 8185–8194; c) G. Pandey, G. D. Reddy, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6533–6536; d) G. Pandey, G. Kumaraswamy, U. T. Bhalariao, *ibid.* **1989**, 30, 6059–6062.
- [333] W. Xu, X. T. Jeon, E. Hasegawa, U. C. Yoon, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 406–408.
- [334] Y. S. Jung, W. H. Swartz, W. Xu, P. S. Mariano, N. J. Green, A. G. Schultz, *J. Org. Chem.* **1992**, 56, 6037–6047.
- [335] E. Hasegawa, M. A. Brumfield, P. S. Mariano, U.-C. Yoon, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5435–5442.
- [336] E. Meggers, E. Steckhan, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2317–2319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2137–2139.
- [337] E. Hasegawa, M. Brumfield, P. S. Mariano, U. C. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8099–8111.
- [338] G. Pandey, G. Lakshaiha, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4861–4864.
- [339] J. Yoshida, Y. Ishichi, S. Ise, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7594–7595.
- [340] Unter Beachtung unserer Kriterien sollten wir bei 2-Silyl-1,3-dithianen bedenken, daß diese einen n-Elektrophor aufweisen [341 a].
- [341] Beide Elektrophore, das einsame Elektronenpaar am Schwefel und die o-C-Sn-Bindung, weisen sehr ähnliche Ionisierungspotentiale auf, so daß die Klassifizierung als @⁺ nicht eindeutig ausfällt. Mit Blick auf cyclovoltammetrische Messungen bevorzugen wir jedoch, 2-Stannyll-1,3-dithiane als o-Elektrophore anzusehen; siehe auch: a) R. S. Glass, A. M. Radsponner, W. P. Singh, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 853–858; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4921–4923.
- [342] a) K. Narasaka, N. Arai, T. Okauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 2995–3003; b) K. Narasaka, T. Okauchi, N. Arai, *Chem. Lett.* **1993**, 1229–1232.
- [343] Sogar in Gegenwart einer aromatischen Einheit ist das Oxidationspotential des C-Sn-Elektrophors niedriger [344 a].
- [344] a) K. Narasaka, Y. Kohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 3456–3463; b) K. Narasaka, Y. Kohno, S. Shimada, *Chem. Lett.* **1993**, 125–128.
- [345] S. Kyushin, S. Otani, Y. Nakadaira, M. Ohashi, *Chem. Lett.* **1995**, 29–30.
- [346] K. Ohga, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 617–619.
- [347] a) T. Nishiyama, K. Mizuno, Y. Otsuji, H. Inoue, *Tetrahedron* **1995**, 51, 6695–6706; b) K. Mizuno, M. Ikeda, Y. Otsuji, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 461–464.
- [348] M. Fagnoni, M. Mella, A. Albini, *Tetrahedron* **1994**, 50, 6401–6410.
- [349] Die @:C-Sn⁺-Bindungsspaltungsgeschwindigkeit wurde zu 10⁷–10⁸ s⁻¹ abgeschätzt [348].
- [350] J. K. Kochi, R. T. Tang, T. Bernath, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7114–7123.
- [351] O. Hammerich, V. D. Parker, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1984**, 20, 55–189.
- [352] M. Fujita, S. Fukuzumi, *Chem. Lett.* **1993**, 1911–1914.
- [353] a) M. Oyama, K. Nozaki, S. Okazaki, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 304, 61–73; b) M. Oyama, K. Nozaki, T. Nagaoka, S. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 33–41.
- [354] Diagnostische Kriterien wurden für die Unterscheidung von 25 möglichen Mechanismen der kathodischen Elektrodimerisierung postuliert: a) L. Nadjo, J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 44, 327–360; diese Mechanismen gelten genauso für anodische Dimerisierungsprozesse: b) Lit. [184].
- [355] V. D. Parker, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 243–250.
- [356] Nach einem Vergleich der Geschwindigkeiten der Reaktionen von Nucleophilen mit Radikalkationen und Carbokationen schloß Ebersson 1978, daß radikalkationische Reaktionen langsam sind [357]. Etwas später wurde die inhärente Trägheit von radikalkationischen nucleophilen Reaktionen durch das „Configuration-mixing“-Modell erklärt [358].
- [357] L. Ebersson, Z. Blum, B. Helgee, K. Nyberg, *Tetrahedron* **1978**, 34, 731–739.
- [358] a) A. Pross, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3537–3538; b) S. S. Shaik, A. Pross, *ibid.* **1989**, 111, 4306–4312.
- [359] V. D. Parker, K. L. Handoo, B. Reiststöen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6218–6222.
- [360] M. S. Workentin, L. J. Johnston, D. D. M. Wayner, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8279–8287.
- [361] V. D. Parker, B. Reiststöen, M. Tilset, *J. Phys. Org. Chem.* **1989**, 2, 580–584.
- [362] H. Wang, G. Zheng, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.* **1995**, 49, 311–312.
- [363] F. Norrrell, K. L. Handoo, V. D. Parker, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4929–4932.
- [364] L. J. Johnston, N. P. Schepp, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6564–6571.
- [365] J. Johnston, N. P. Schepp, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 71–78.
- [366] H. Zipse, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11798–11806.
- [367] M. Schmittel, M. Röck, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1611–1620.
- [368] B. Reiststöen, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6954–6958.
- [369] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 938–955.
- [370] a) R. F. Nelson, R. H. Philp, Jr., *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 713–716; b) S. C. Creason, J. Wheeler, R. F. Nelson, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 4440–4446.
- [371] V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1983**, 37, 393–401.
- [372] B. Aalstad, A. Ronlán, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1981**, 35, 247–257.
- [373] K. Nozaki, M. Oyama, H. Hatano, S. Okazaki, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 270, 191–204.
- [374] T. Sumiyoshi, *Chem. Lett.* **1995**, 645–646.
- [375] S. Yasui, K. Shioji, M. Tsujimoto, A. Ohno, *Chem. Lett.* **1995**, 783–784.
- [376] J. H. Horner, F. N. Martinez, O. M. Musa, M. Newcomb, H. E. Shahin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11124–11133.
- [377] P. Cremonesi, D. E. Stack, E. G. Rogan, E. L. Cavalieri, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7683–7687.
- [378] H. E. Zimmerman, K. D. Hoffacker, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6526–6534; G. Pandey, A. Krishna, K. Girja, M. Karthikeyan, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6631–6634.
- [379] W. Eilenberg, H. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5023–5026.
- [380] K. D. Moeller, C. M. Hudson, L. V. Tinoao-Wooldridge, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3478–3479; C. M. Hudson, M. R. Marzabadi, K. D. Moeller, D. G. New, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7372–7385; K. D. Moeller, M. R. Marzabadi, D. G. New, M. Y. Chiang, S. Keith, *ibid.* **1990**, 112, 6123–6124.
- [381] D. G. New, Z. Tesfai, K. D. Moeller, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1578–1598.
- [382] K. D. Moeller, L. V. Tinoao, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1033–1041.
- [383] B. B. Snider, T. Kwon, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2399–2410; B. B. Snider, T. Kwon, *ibid.* **1990**, 55, 4786–4788.
- [384] A. Heidebreder, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1973–1976.
- [385] T. Shono, I. Nishiguchi, S. Kashimura, M. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 2181–2182.

- [386] C. M. Hudson, K. D. Moeller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3347–3356.
- [387] L. L. Miller, R. F. Stewart, J. P. Gillespie, V. Ramachandran, Y. H. So, F. R. Stermitz, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1580–1586.
- [388] R. B. Herbert, A. E. Kattah, A. J. Murtagh, P. W. Sheldrake, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5649–5650.
- [389] D. A. Evans, C. J. Dinsmore, D. A. Evrard, K. M. DeVries, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6426–6427.
- [390] R. C. Cambie, G. R. Clark, P. A. Craw, P. S. Rutledge, P. D. Woodgate, *Aust. J. Chem.* **1984**, *115*, 1775–1784.
- [391] M. Tanaka, C. Mukaiyama, H. Mitsuhashi, T. Wakamatsu, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4165–4168.
- [392] a) R. Dhal, Y. Landais, A. Lebrun, V. Lenain, J. P. Robin, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1153–1164; b) Y. Landais, J. P. Robin, A. Lebrun, *ibid.* **1991**, *47*, 3787–3804.
- [393] A. K. Panfilov, G. V. Cherkaev, T. V. Magdesieva, N. M. Przhivalovskaya, *Zh. Org. Khim.* **1992**, *28*, 691–699; A. Clerici, F. Minisci, K. Ogawa, J. M. Surzur, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1149–1152.
- [394] A. Goosen, C. W. McClelland, F. C. Rinaldi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 279–281; B. C. Gilbert, C. W. McClelland, *ibid.* **1989**, 1545–1551.
- [395] G. Pandey, A. Krishna, J. M. Rao, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4075–4076.
- [396] G. Pandey, M. Sridar, U. T. Bhalariao, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5373–5376.
- [397] F. D. Lewis, G. D. Reddy, B. E. Cohen, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 535–538; F. D. Lewis, G. D. Reddy, *ibid.* **1992**, *33*, 4249–4252; F. D. Lewis, D. M. Bassani, G. D. Reddy, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1271–1277.
- [398] R. K. Haynes, S. C. Vonwiller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 451–453.
- [399] M. Tanaka, H. Nakashima, M. Fujiwara, H. Ando, Y. Souma, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 788–792; T. Douadi, M. Cariou, J. Simonet, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4449–4456; M.-A. Le Moing, G. Le Guillanton, J. Simonet, *Electrochim. Acta* **1981**, *26*, 139–144; H. Baltes, E. Steckhan, H. J. Schäfer, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1294–1314; R. Engels, H. J. Schäfer, E. Steckhan, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 204–224; D. Koch, H. Schäfer, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3640–3657; D. Koch, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 264–265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 254–255.
- [400] M. Cariou, J. Simonet, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4913–4916.
- [401] a) D. R. Arnold, X. Du, H. J. P. de Lijser, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 522–530; b) K. McMahon, D. R. Arnold, *ibid.* **1992**, *71*, 450–468; c) D. R. Arnold, X. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7666–7667; d) D. R. Arnold, M. S. Snow, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 3012–3026.
- [402] M. Kojima, A. Ishida, S. Takamuku, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **1994**, 1897–1900.
- [403] T. Shono, S. Kashimura, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1939–1940.
- [404] L. Lopez, V. Calò, F. Stasi, *Synthesis* **1987**, 947–948.
- [405] T. Shono, I. Nishiguchi, M. Okawa, *Chem. Lett.* **1976**, 573–576.
- [406] H. Baltes, L. Stork, H. J. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 318–327.
- [407] Zu Schlüsselschritten einzelner Synthesen siehe: a) Maltol: T. Shono, Y. Matsumura, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1363–1364; b) Rethrolonen: T. Shono, Y. Matsumura, H. Hamaguchi, K. Nakamura, *Chem. Lett.* **1976**, 1249–1252; c) Geschmacksstoff Cyloten: T. Shono, Y. Matsumura, H. Hamaguchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 712–713.
- [408] T. Shono, Y. Matsumura, K. Tsubata, Y. Sugihara, S. Yamane, T. Kanazawa, T. Aoki, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6697–6703.
- [409] J. Y. Becker, E. Shakkour, J. A. P. R. Sarma, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3716–3720; J. Y. Becker, E. Shakkour, J. A. P. R. Sarma, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1016–1017.
- [410] T. Yamashita, K. Shiomi, M. Yasuda, K. Shima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 366–374; K. Mizuno, I. Nakanishi, N. Ichinose, Y. Otsuji, *Chem. Lett.* **1989**, 1095–1098.
- [411] R. A. Neunteufel, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4080–4081.
- [412] Y. Kubo, N. Asai, T. Araki, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5484–5487; K. Maruyama, Y. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7772–7773.
- [413] Y. Inoue, T. Okano, N. Yamasaki, A. Tai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 718–720.
- [414] Die Reaktion kann auch schon auf der Stufe des Exciplex ablaufen.
- [415] T. Shono, Y. Matsumura, H. Hamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2179–2180.
- [416] K. Narasaka, T. Okauchi, K. Tanaka, M. Murakami, *Chem. Lett.* **1992**, 2099–2101.
- [417] K. Narasaka, K. Iwakura, T. Okauchi, *Chem. Lett.* **1991**, 423–426.
- [418] S. Yasui, K. Shioji, A. Ohno, M. Yoshihara, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2099–2105.
- [419] T.-L. Ho, *Synthesis* **1973**, 347–354.
- [420] A. Lebourg, J. Simonet, J. Gelas, A. Debhi, *Synthesis* **1987**, 320–321; H. J. Cristau, B. Chabaud, C. Niangoran, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1527–1529.
- [421] M. Kimura, S. Matsubara, Y. Sawaki, H. Iwamura, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4177–4178.
- [422] T. Mandai, H. Yasunaga, M. Kawada, J. Otera, *Chem. Lett.* **1984**, 715–716; T. Mandai, H. Irei, M. Kawada, J. Otera, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2371–2374.
- [423] G. Pandey, D. Pooranchand, U. T. Bhalariao, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1745–1752.
- [424] H. J. Shine, *Phosphorus Silicon Relat. Elem.* **1994**, *95*–96, 429–430.
- [425] Eine Cycloaddition eines Schwefelradikalkations wird in Lit.[449] beschrieben. Es sollte jedoch angemerkt werden, daß das System als π^{+} und nicht als π^{+} klassifiziert werden sollte, wodurch das unterschiedliche Verhalten sich einfach erklärt.
- [426] K. Narasaka, T. Okauchi, *Chem. Lett.* **1991**, 515–518.
- [427] S. Karady, E. G. Corley, N. L. Abrahamson, J. S. Amato, L. M. Weinstock, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 757–766; S. Karady, E. G. Corley, N. L. Abrahamson, L. M. Weinstock, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2191–2194. Hier ist nicht auszuschließen, daß eine π^{+} -Spezies vom n-Nucleophil angegriffen wird.
- [428] M. Newcomb, K. A. Weber, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1309–1313; M. Newcomb, D. J. Marquadt, *Heterocycles* **1989**, *28*, 129–132; M. Newcomb, D. J. Marquadt, M. U. Kumar, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2345–2352; M. Newcomb, D. J. Marquadt, T. M. Deeb, *ibid.* **1990**, *46*, 2329–2344; M. Newcomb, T. M. Deeb, D. J. Marquadt, *ibid.* **1990**, *46*, 2317–2328; M. Newcomb, T. M. Deeb, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3163–3165.
- [429] L. Stella, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 368–380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 337.
- [430] Y. Deng, A. J. Illies, M. A. James, M. L. McKee, M. Peschke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 420–428; J. Rogowski, J. Adamus, J. Gebicki, S. F. Nelsen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 779–783; H. Hungerbühler, S. N. Guha, K. D. Asmus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 999–1001; J. P. Dinnoenzo, T. Banach, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 971–973.
- [431] F. Gerson, J. Knöbel, U. Buser, E. Vogel, M. Zehnder, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3781–3783.
- [432] H. Weng, H. D. Roth, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4136–4145.
- [433] Wir benutzen die Bezeichnung „pericyclischer Prozeß“, um die Gesamtreaktion zu beschreiben, obwohl sicherlich nicht immer eine konzertierte Reaktion vorliegt.
- [434] a) W. Yueh, N. L. Bauld, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 1761–1766; b) G. A. Mirafzal, T. Kim, J. Liu, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10968–10969.
- [435] J. P. Dinnoenzo, M. Schmittel, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4145–4147.
- [436] Somit liegt in den meisten Fällen nicht ein rein radikalkationischer Kettenmechanismus, sondern ein konventioneller katalytischer Mechanismus vor [21].
- [437] a) O. Brede, F. David, *Radiat. Phys. Chem.* **1996**, *47*, 53–58; b) N. P. Schepp, L. J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6895–6903; c) S. Tojo, S. Toki, S. Takamuku, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6240–6243.
- [438] N. P. Schepp, L. J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10330–10331.
- [439] a) S. Tojo, K. Morishima, A. Ishida, T. Majima, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 958–966; b) Y. Kuriyama, H. Sakuragi, K. Tokumaru, Y. Yoshida, S. Tagawa, *ibid.* **1993**, *66*, 1852–1855.
- [440] S. Tojo, K. Morishima, A. Ishida, T. Majima, S. Takamuku, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4684–4685.
- [441] a) M. Rese, M. Dern, K. Lücking, R. Sustmann, *Liebigs Ann.* **1995**, 1139–1152; b) K. Lücking, M. Rese, R. Sustmann, *ibid.* **1995**, 1129–1138; c) R. Sustmann, K. Lücking, G. Kopp, M. Rese, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1701–1704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1713; d) M. Dern, H.-G. Korth, G. Kopp, R. Sustmann, *ibid.* **1985**, *97*, 324–326; bzw. **1985**, *24*, 337–339.
- [442] F. A. Bell, R. A. Crellin, N. Fujii, A. Ledwith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 251–252; A. Ledwith, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 133–139.
- [443] D. J. Bellville, D. A. Wirth, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 718–720; D. J. Bellville, N. L. Bauld, *ibid.* **1982**, *104*, 2665–2667; N. L. Bauld, R. A. Pabon, *ibid.* **1983**, *105*, 633–634; R. A. Pabon, D. J. Bellville, N. L. Bauld, *ibid.* **1983**, *105*, 5158–5159.
- [444] J. Mattay, G. Trampe, J. Runsink, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1991–2005; H. D. Roth, M. L. M. Schilling, C. J. Abelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6098–6099.
- [445] C. F. Gürtler, E. Steckhan, S. Blechert, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4136–4143; C. F. Gürtler, S. Blechert, E. Steckhan, *Synlett* **1994**, 141–142; O. Wiest, E. Steckhan, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 932–934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 901.
- [446] N. L. Bauld, *Adv. Electron Transfer Chem.* **1992**, *2*, 1–66.
- [447] J. Delaunay, A. Orliac-Le Moing, J. Simonet, L. Toupet, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6205–6208.
- [448] R. M. Wilson, J. G. Dietz, T. A. Shepherd, D. M. Ho, K. A. Schnapp, R. C. Elder, J. W. Watkins II, L. S. Geraci, C. F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1749–1754.
- [449] B. Harirchian, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1826–1828.
- [450] S. Kadota, K. Tsubono, K. Makino, M. Takeshita, T. Kibuchi, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2857–2860.
- [451] K. Ishiguro, M. Ikeda, Y. Sawaki, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3057–3066.
- [452] G. Jones II, W. G. Becker, S.-H. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1269–1276.
- [453] Acyclische 1,4-Radikalkationen wurden direkt beobachtet [437a,c].
- [454] Y. Takahashi, M. Ando, T. Miyashii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 521–522.

- [455] I. Dunkin, L. Andrews, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 145–161.
- [456] M. Schmittel, C. Wöhrle, I. Bohn, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1031–1040; M. Schmittel, C. Wöhrle, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8223–8230.
- [457] Y. Takahashi, R. Iida, T. Miyashi, *Res. Chem. Intermed.* **1995**, *21*, 765–775.
- [458] a) F. Müller, J. Mattay, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 543–549; b) F. Müller, J. Mattay, S. Steenken, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4462–4464; c) F. Müller, A. Karwe, J. Mattay, *ibid.* **1992**, *57*, 6080–6082; d) F. Müller, J. Mattay, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 207–208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 209–210; e) *ibid.* **1991**, *103*, 1352–1353 bzw. **1991**, *30*, 1336–1337.
- [459] Daher ist die Primärreaktion des Radikalkations nach unserer Klassifizierung eine π -C-C⁺-Bindungsspaltung.
- [460] W. B. Motherwell, A. S. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2207–2209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2031–2033.
- [461] W. Yueh, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5671–5676; N. L. Bauld, W. Yueh, *ibid.* **1994**, *116*, 8845–8846.
- [462] N. L. Bauld, G. A. Mirafzal, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3613–3614.
- [463] N. L. Bauld, G. W. Stufflebume, K. T. Lorenz, *J. Phys. Org. Chem.* **1989**, *2*, 585–601.
- [464] T. Shida, E. Haselbach, T. Bally, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 180–186.
- [465] a) F. Gerson, A. Arnold, U. Burger, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4359–4360; b) C. J. Abelt, H. D. Roth, M. L. Schilling, *ibid.* **1985**, *107*, 4148–4152.
- [466] S. Dai, J. T. Wang, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2835–2837.
- [467] T. Bally, L. Truttman, S. Dai, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7916–7922.
- [468] T. Bally, L. Truttman, J. T. Wang, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7923–7934.
- [469] Q.-X. Guo, X.-Z. Qin, J. T. Wang, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1974–1976.
- [470] S. Dai, R. S. Pappas, G.-F. Chen, Q.-Y. Guo, J. T. Wang, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8759–8760.
- [471] Übersichtsarbeiten: F. Gerson, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 63–69; *Radical Ionic Systems* (Hrsg.: A. Lund, M. Shiotani), Kluwer, Amsterdam, **1991**.
- [472] a) H. Ikeda, T. Oikawa, T. Miyashi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2323–2326; b) T. Miyashi, A. Konno, Y. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3676–3677; c) K. Lorenz, N. L. Bauld, *Catalysis* **1985**, *95*, 613–616.
- [473] S. Dhanalekshmi, C. S. Venkatachalam, K. K. Balasubramanian, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 511–512.
- [474] a) L. Lopez, G. Mele, V. Fiandanes, C. Cardellicchio, A. Nacci, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 9097–9106; b) L. Lopez, L. Troisi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3097–3100.
- [475] D. W. Reynolds, B. Barirchian, H.-S. Chiou, B. K. Marsh, N. L. Bauld, *J. Phys. Org. Chem.* **1989**, *2*, 57–88.
- [476] J. P. Dinnocenzo, D. A. Conlon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2324–2326.
- [477] B. Kräutler, A. Pfaltz, R. Nordmann, K. O. Hodgson, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 924–937.
- [478] N. L. Bauld, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 896–898.
- [479] J. P. Dinnocenzo, D. A. Conlon, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7415–7418.
- [480] F. D. Lewis, M. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8664–8670; H. D. Roth, M. L. M. Schilling, *ibid.* **1980**, *102*, 4303–4310.
- [481] M. V. Vishnetskaya, B. V. Romanovskii, *Petroleum Chem.* **1993**, *33*, 299–302.
- [482] Y. Kuriyama, H. Sakuragi, K. Tokumaru, Y. Yoshida, S. Tagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1852–1855.
- [483] F. D. Lewis, J. R. Petisce, J. O. Oxman, M. J. Nepras, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 203–207.
- [484] a) F. D. Lewis, A. M. Bedell, R. E. Dykstra, J. E. Ebert, I. R. Gould, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8055–8064; b) Y. Kuriyama, T. Arai, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Chem. Lett.* **1989**, 251–254.
- [485] Y. Kuriyama, T. Arai, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 253–256.
- [486] Z. Wang, W. G. McGimpsey, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3324–3327.
- [487] E. Haselbach, T. Bally, Z. Lanyiova, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 577–592; N. L. Bauld, J. Cessac, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 23–26.
- [488] In der Gasphase: C. Dass, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5724–5729; C. Dass, M. L. Gross, T. M. Sack, *ibid.* **1984**, *106*, 5780–5786; in der Matrix: A. Fauticano, A. Buttafava, F. Martinotti, R. Sustmann, H.-G. Korth, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 865–869; A. Marcinek, J. Michalak, J. Rogowski, W. Tang, T. Bally, J. Gebicki, *ibid.* **1992**, 1353–1357; in Lösung: Y. Takahashi, K. Miyamoto, K. Sakai, H. Ikeda, T. Miyashi, Y. Ito, K. Tabohashi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5547–5550, zit. Lit.
- [489] T. Miyashi, K. Wakamatsu, T. Akiya, K. Kikuchi, T. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5270–5271.
- [490] Y. Takahashi, J. K. Kochi, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 253–269.
- [491] Y. Iwano, Y. Kawamura, T. Horie, *Chem. Lett.* **1995**, 67–68.
- [492] a) D. T. Breslin, M. A. Fox, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7557–7561; b) D. Sheng, J. T. Wang, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2837–2839; c) J. N. Aebischer, E. Haselbach, T. Bally, F. Gerson, K. Roth, X. Z. Qin, *ibid.* **1989**, *111*, 7909–7914.
- [493] a) R. D. Bach, I. L. Schilke, H. B. Schlegel, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4845–4847; b) H. Weng, X.-M. Du, H. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 135–140.
- [494] K. Ishiguro, I. V. Khudyakov, P. F. McGarry, N. J. Turro, H. D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6933–6934.
- [495] E. Haselbach, T. Bally, Z. Lanyiova, P. Baertschi, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 583–592.
- [496] a) H. D. Roth, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 343–350; b) H. D. Roth, M. L. M. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7210–7217; c) H. D. Roth, M. L. M. Schilling, G. Jones II, *ibid.* **1981**, *103*, 1246–1248.
- [497] J. L. Gebicki, J. Gebicki, J. Mayer, *Radiat. Phys. Chem.* **1987**, *30*, 165–167.
- [498] H. Prinzbach, M. Wollenweber, R. Herges, H. Neumann, G. Gescheidt, R. Schmidlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1439–1440.
- [499] G. Gescheidt, R. Herges, H. Neumann, J. Heinze, M. Wollenweber, M. Etzkorn, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1109–1112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1016–1019.
- [500] A. Arnold, U. Burger, F. Gerson, E. Kloster-Jensen, S. P. Schmidlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4271–4281.
- [501] W. Adam, T. Heidenfelder, C. Sahin, *Synlett* **1995**, 1163–1170.
- [502] Sowohl hochwertige ab-initio-Rechnungen als auch ESR-Befunde weisen auf das Auftreten von σ -Radikalkationen bei der Reaktion von Aryldiazomethan⁺⁺ hin[451].
- [503] A. Albini, E. Fasani, M. Mella, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *168*, 143–173.
- [504] a) F. D. Saeva, D. T. Breslin, H. R. Luss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5333–5337; b) F. D. Saeva, D. T. Breslin, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 712–714; c) J. L. Dektar, N. P. Hacker, *J. Photochem. Photobiol.* **1989**, *46*, 233–238.
- [505] D. H. R. Barton, R. K. Haynes, G. Leclerc, P. D. Magnus, I. D. Menzies, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 2055–2065.
- [506] R. Tang, H. J. Yue, J. F. Wolf, F. Mares, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5248–5249; R. K. Haynes, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 121–129, 131–138.
- [507] E. Bosch, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 451–453.
- [508] S. F. Nelsen, D. L. Kapp, F. Gerson, J. Lopez, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1027–1032.
- [509] A. P. Schaap, K. A. Zaklika, B. Kaskar, L. W.-M. Fung, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 389–391; L. T. Spada, C. S. Foote, *ibid.* **1980**, *102*, 391–393.
- [510] Y. Takahashi, K. Wakamatsu, K. Kikuchi, T. Miyashi, *J. Phys. Org. Chem.* **1990**, *3*, 509–518; Y. Araki, D. C. Dobrowolski, T. E. Goyne, D. C. Hanson, Z.-Q. Jiang, K. J. Lee, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4570–4575; D. C. Dobrowolski, P. R. Ogilby, C. S. Foote, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2261–2263.
- [511] S. F. Nelsen, M. F. Teasley, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3474–3479; S. F. Nelsen, R. Akaba, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2096–2097; E. L. Clennan, W. Simmons, C. W. Almgren, *ibid.* **1981**, *103*, 2098–2099.
- [512] S. F. Nelsen, M. F. Teasley, D. L. Kapp, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5503–5509.
- [513] W. A. Wilczak, D. I. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5331–5334.
- [514] L. Lopez, L. Troisi, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7321–7330.
- [515] T. Yamashita, T. Tsurusako, N. Nakamura, M. Yasuda, K. Shima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 857–862.
- [516] L. Lopez, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *156*, 117–166.
- [517] P. H. Sackett, J. S. Mayausky, T. Smith, S. Kalus, R. L. McCreery, *J. Med. Chem.* **1981**, *24*, 1342–1347.
- [518] M. Kamata, M. Sato, E. Hasegawa, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *35*, 5085–5088.
- [519] a) A. P. Schaap, G. Prasad, S. Siddiqui, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3035–3038; b) A. P. Schaap, G. Prasad, S. D. Gagnon, *ibid.* **1983**, *24*, 3047–3050.
- [520] S. Yasui, K. Shioji, M. Tsujimoto, A. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1625–1628.
- [521] a) M. Kojima, A. Ishida, S. Takamuku, *Chem. Lett.* **1993**, 979–982; b) S. L. Mattes, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7356–7361; c) K. Gollnick, A. Schnatterer, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 185–188; d) R. K. Haynes, M. K. S. Probert, I. D. Wilmot, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 1737–1746.
- [522] a) T. Tamai, K. Mizuno, I. Hashida, Y. Otsuji, A. Ishida, S. Takamuku, *Chem. Lett.* **1994**, 149–152; b) K. Mizuno, T. Tamai, I. Hashida, Y. Otsuji, Y. Kuriyama, K. Tokumaru, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7329–7334.
- [523] K. Gollnick, M. Weber, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4585–4588; K. Gollnick, U. Paulmann, *ibid.* **1989**, *30*, 4481–4484.
- [524] Cyclopropane: A. P. Schaap, L. Lopez, S. D. Anderson, S. D. Gagnon, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5493–5496; K. Mizuno, N. Kamiyama, Y. Otsuji, *Chem. Lett.* **1983**, 477–480; T. Miyashi, M. Kamata, T. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2780–2788.
- [525] H. Ikeda, Y. Yamashita, C. Kabuto, T. Miyashi, *Chem. Lett.* **1988**, 1333–1336; K. Mizuno, K. Murakami, N. Kamiyama, Y. Otsuji, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 462–463.
- [526] R. Akaba, M. Kamata, H. Itoh, A. Nakao, S. Goto, K. Saito, A. Negishi, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7011–7014; J. Santamaria, R. Jroundi, J. Rigaudy, *ibid.* **1989**, *30*, 4677–4680.
- [527] S. Wu, J. Liu, Z. Jiang, *Chem. Commun.* **1996**, 493–494.
- [528] E. Bosch, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1319–1329.
- [529] D. Ramkumar, S. Sankararaman, *Synthesis* **1993**, 1057–1058.
- [530] M. Tsuchiya, T. W. Ebbsen, Y. Nishimura, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Chem. Lett.* **1987**, 2121–2124.
- [531] Obwohl die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktion von Radikalkationen mit dem Superoxydion höher ist, ergibt sich dabei meist ein Elektronentransfer und nicht eine Oxygenierung[530].

- [532] L. Eberson, M. P. Hartshorn, F. Radner, J. O. Svensson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 1719–1730.
- [533] M. N. Cortona, N. Vettorazzi, J. J. Silber, L. Sereno, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 394, 245–251.
- [534] M. Lehnig, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 1943–1948.
- [535] P. Maslak, J. Kula, J. E. Chateaufneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2304–2306.
- [536] K. Mizuno, M. Ikeda, Y. Otsuji, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 461–464.
- [537] R. J. Sundberg in *Organic Photochemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: A. Padwa), Marcel Dekker, New York, **1983**, S. 121–176.
- [538] L. J. Dolby, S. J. Nelson, D. Senkovich, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 3691–3695.
- [539] a) M. Mascal, C. J. Moody, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 587–588; b) *ibid.* **1988**, 589–590.
- [540] S. Yasui, M. Fujii, C. Kawano, Y. Nishimura, A. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5601–5604; S. Yasui, M. Fujii, C. Kawano, Y. Nishimura, K. Shioji, A. Ohno, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 177–183; S. Yasui, K. Shioji, A. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2695–2698.
- [541] a) A. Albin, E. Fasani, A. Sulpizio, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3562–3566; b) A. Albin, E. Fasani, R. Oberti, *Tetrahedron* **1982**, 38, 1027–1034.
- [542] a) J. Mattay, J. Gersdorf, K. Buchkremer, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 307–318; b) J. Gersdorf, J. Mattay, H. Görner, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1203–1209.
- [543] K. Maruyama, T. Otsuki, S. Tai, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 52–60.
- [544] D. Döpp, J. Heufer, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 1553–1556.
- [545] J. L. Charlton, C. C. Liao, P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2463–2471.
- [546] a) A. Cantos, J. Marquet, M. Moreno-Manas, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2423–2426; b) A. M. J. van Eijk, A. H. Huizer, C. A. G. O. Varma, J. Marquet, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 88–95; c) N. J. Bunce, S. R. Cater, J. C. Scaiano, L. J. Johnston, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4214–4223.
- [547] Meist verläuft die Reaktion eines Radikalkations mit O_2^- unter Elektronentransfer.
- [548] R. Andruzzi, L. Cardellini, L. Greci, P. Stipa, M. Poloni, A. Trazza, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 3067–3070.
- [549] H.-D. Hausen, W. Kaim, A. Schulz, M. Moscherosch, J. Jordanov, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 1181–1186.
- [550] F. Hilgers, W. Kaim, A. Schulz, S. Zális, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 135–138.
- [551] I. Tabakovic, *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 2809–2813.
- [552] A. F. Diaz in Lit. [3 b], Kap. 33.
- [553] P. Audebert, J.-M. Catel, G. Le Coustumer, V. Duchenet, P. Hapiot, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 11923–11929.
- [554] H. G. Yang, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 306, 87–109.
- [555] D. Larumbe, I. Gallardo, C. P. Andrieux, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 304, 241–247.
- [556] M. Kimura, Y. Ban, *Synthesis*, **1976**, 201–202; M. W. Wolff, *Chem. Rev.* **1963**, 63, 55–64.
- [557] K. L. Handoo, J.-P. Cheng, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.* **1993**, 47, 626–628.
- [558] Y. Zhu, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8583–8585.
- [559] R. W. Kavash, P. S. Mariano, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4185–4188.
- [560] D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [561] D. G. Stoub, K.-L. Cheng, J. L. Goodman, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4927–4930, zit. Lit.
- [562] M. Schmittle, A. Langels, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 381–383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 392–395, zit. Lit.