

1.397 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.481$  mm<sup>-1</sup>, Mo $\kappa\alpha$ -Strahlung. R1, wR2 und S betragen nach dem letzten Verfeinerungszyklus 0.0365, 0.1117 bzw. 1.896 für 467 Parameter und 4986 beobachtete unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-177“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] J.-P. Djukic, D. A. Smith, V. G. Young, Jr., L. K. Woo, *Organometallics* **1994**, *13*, 3020–3026.  
 [10] Eine Korrelation zwischen der Auslenkung des Metallzentrums aus der Ebene und seiner d<sup>n</sup>-Konfiguration in tmtaa-Komplexen ist beschrieben worden.<sup>[5d]</sup>  
 [11] C. Floriani, noch unveröffentlicht.

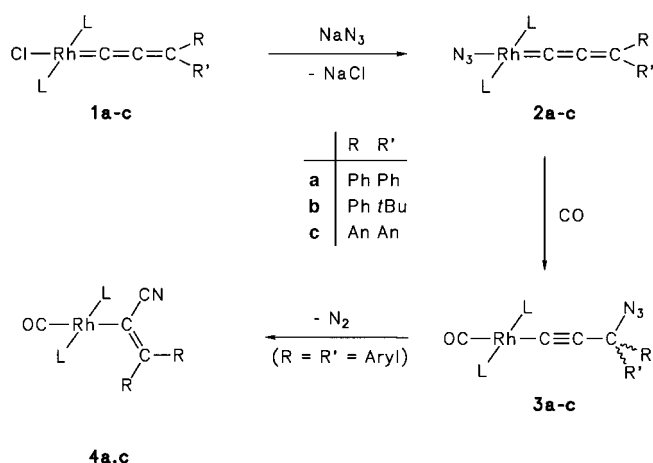
## Eine neuartige C-N-Verknüpfung als Folge der Wanderung eines Azidoliganden zu einer C=C=CRR'-Einheit

Matthias Laubender und Helmut Werner\*

Professor The Lord Lewis zum 70. Geburtstag gewidmet

Insertionen („migratory insertion reactions“) von CO in Metall-Kohlenstoff-Bindungen gehören zu den wichtigsten Reaktionen in der Organometallchemie und der homogenen Katalyse.<sup>[1, 2]</sup> Bei unseren Untersuchungen<sup>[3]</sup> zur Reaktivität von Metalla-allenen [L<sub>n</sub>M=C=CRR'] und Metalla-butatrienen [L<sub>n</sub>M=C=C=CRR'] fanden wir, daß nicht nur Verbindungen wie *trans*-[Rh(CH=CH<sub>2</sub>)(=C=C=CPh<sub>2</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] – in situ erhalten aus **1a** und CH<sub>2</sub>=CHMgBr –, sondern auch solche der allgemeinen Zusammensetzung *trans*-[Rh(OR)(=C=C=CPh<sub>2</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Ph, COCH<sub>3</sub>) bei Einwirkung von CO bereitwillig unter Insertion der C<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>-Einheit in die Rh-C- bzw. Rh-O-Bindung reagieren.<sup>[4]</sup> Dies veranlaßte uns, strukturell verwandte Komplexe vom Typ *trans*-[Rh(X)(=C=C=CRR')(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (wobei X ein über N gebundener Ligand ist) herzustellen, um herauszufinden, ob diese ebenfalls in Gegenwart von CO formal eine Einschiebung der Allenylidengruppe in die Rh-N-Bindung eingehen. Wir berichten hier, daß für X = N<sub>3</sub> eine solche Reaktion stattfindet und – noch bemerkenswerter – die Wanderung des Azids eine neuartige C-N-Verknüpfung nach sich zieht, bei der ein substituiertes Acrylnitril als Ligand entsteht.

Die Chlororhodium(III)-Komplexe **1a–c** reagieren mit NaN<sub>3</sub> im Überschuß in Aceton/THF (1/1) bei Raumtemperatur unter Bildung der Verbindungen **2a–c** (Schema 1), die nach Kristallisation aus Aceton als tieffarbige kristalline Feststoffe (**2a**: rot; **2b**: grün; **2c**: violett) in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert werden. Von den spektroskopischen Daten von **2a–c** (Tabelle 1) sind vor allem die drei Tieffeldsignale zwischen  $\delta = 255$  und 140 der Allenyliden-Kohlen-



Schema 1. L = PiPr<sub>3</sub>; An = *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **2a–c**, **3b**, **4a, c** und **5** (ohne die Daten für die Phosphanliganden, die *tert*-Butyl- und die Arylgruppen).

<b>2a</b> : IR (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ): $\tilde{\nu} = 2060$ (N=N=N), 1870 cm <sup>-1</sup> (C=C=C); <sup>13</sup> C-NMR (100.6 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = 244.6$ (dt, <sup>2</sup> J(RhC) = 15.1, <sup>3</sup> J(PC) = 6.0 Hz, Rh=C=C=C), 233.7 (dt, <sup>1</sup> J(RhC) = 62.4, <sup>2</sup> J(PC) = 17.1 Hz, Rh=C=C=C), 140.5 (s, Rh=C=C=C)
<b>2b</b> : IR (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ): $\tilde{\nu} = 2050$ (N=N=N), 1885 cm <sup>-1</sup> (C=C=C); <sup>13</sup> C-NMR (100.6 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = 255.0$ (dt, <sup>1</sup> J(RhC) = 62.4, <sup>2</sup> J(PC) = 17.1 Hz, Rh=C=C=C), 230.3 (dt, <sup>2</sup> J(RhC) = 16.1, <sup>3</sup> J(PC) = 6.0 Hz, Rh=C=C=C), 162.0 (br. s, Rh=C=C=C)
<b>2c</b> : IR (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ): $\tilde{\nu} = 2050$ (N=N=N), 1885 cm <sup>-1</sup> (C=C=C); <sup>13</sup> C-NMR (100.6 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\delta = 235.0$ (dt, <sup>1</sup> J(RhC) = 61.4, <sup>2</sup> J(PC) = 17.1 Hz, Rh=C=C=C), 228.4 (dt, <sup>2</sup> J(RhC) = 15.1, <sup>3</sup> J(PC) = 6.0 Hz, Rh=C=C=C), 142.0 (s, Rh=C=C=C)
<b>3b</b> : IR (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ): $\tilde{\nu} = 2100$ (N=N=N), 2065 (C=C), 1945 cm <sup>-1</sup> (CO); <sup>13</sup> C-NMR (100.6 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta = 195.4$ (m, RhCO), 121.5 (dt, <sup>1</sup> J(RhC) = 44.3, <sup>2</sup> J(PC) = 19.1 Hz, RhC=C), 112.8 (dt, <sup>2</sup> J(RhC) = 12.1, <sup>3</sup> J(PC) = 2.0 Hz, RhC=C), 77.7 (br. s, RhC=CC)
<b>4a</b> : IR (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ): $\tilde{\nu} = 2145$ (C=N), 1945 cm <sup>-1</sup> (CO); <sup>13</sup> C-NMR (100.6 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta = 195.3$ (dt, <sup>1</sup> J(RhC) = 56.3, <sup>2</sup> J(PC) = 15.6 Hz, Rh-CO), 160.3 (br. t, <sup>3</sup> J(PC) = 4.5 Hz, C=CPh <sub>2</sub> ), 143.0 (dt, <sup>1</sup> J(RhC) = 31.2, <sup>2</sup> J(PC) = 14.6 Hz, Rh-C), 125.2 (t, <sup>3</sup> J(PC) = 2.0 Hz, C=N)
<b>4c</b> : IR (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ): $\tilde{\nu} = 2145$ (C=N), 1947 cm <sup>-1</sup> (CO); <sup>13</sup> C-NMR (100.6 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta = 194.4$ (dt, <sup>1</sup> J(RhC) = 57.3, <sup>2</sup> J(PC) = 15.1 Hz, Rh-CO), 160.4 (t, <sup>3</sup> J(PC) = 5.0 Hz, C=C( <i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ), 136.9 (dt, <sup>1</sup> J(RhC) = 31.2, <sup>2</sup> J(PC) = 15.1 Hz, Rh-C), 126.3 (br. s, C=N)
<b>5</b> : IR (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ): $\tilde{\nu} = 2213$ (NCO), 1892 cm <sup>-1</sup> (C=C=C); <sup>13</sup> C-NMR (100.6 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta = 255.2$ (dt, <sup>1</sup> J(RhC) = 60.4, <sup>2</sup> J(PC) = 17.1 Hz, Rh=C=C=C), 233.5 (dt, <sup>2</sup> J(RhC) = 15.1, <sup>3</sup> J(PC) = 6.0 Hz, Rh=C=C=C), 159.9 (br. s, Rh=C=C=C)

stoffatome in den <sup>13</sup>C-NMR- sowie die intensive N=N=N-Valenzschwingung bei 2050–2060 cm<sup>-1</sup> in den IR-Spektren charakteristisch. Wie die Kristallstrukturanalyse von **2b** (Abb. 1) belegt,<sup>[5]</sup> ist die Rh-C1-C2-C3-Kette wie in dem ähnlichen Chloroderivat *trans*-[RhCl(=C=C=C(*o*-Tol)Ph)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[6]</sup> (Tol = Toly) nahezu linear, während die dazu *trans*-ständige Rh-N1-N2-N3-Einheit gewinkelt ist. Die Abwinkelung (143.7(5)°) ist stärker als in der analogen Carbonylverbindung *trans*-[Rh(N<sub>3</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], in der der Rh-N1-N2-Winkel 132(1)° beträgt.<sup>[7]</sup>

Ähnlich wie die Phenolato- und Acetatorrhodium(III)-Verbindungen *trans*-[Rh(OR)(=C=C=CPh<sub>2</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] sind auch

[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. M. Laubender  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Am Hubland, D-97074 Würzburg  
 Telefax: Int. +931/888-4605  
 E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG gefördert.

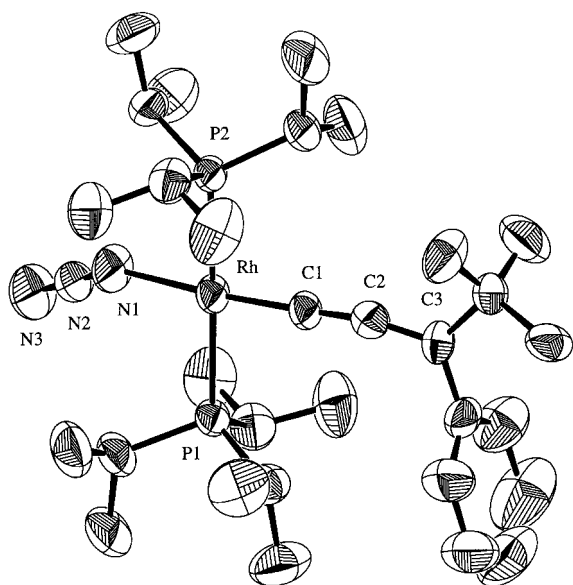


Abb. 1. Molekülstruktur von **2b** (ORTEP-Darstellung) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh-P1 2.348(2), Rh-P2 2.347(1), Rh-C1 1.849(5), Rh-N1 2.057(5), N1-N2 1.177(7), N2-N3 1.161(7), C1-C2 1.269(7), C2-C3 1.348(7); P1-Rh-P2 175.59(6), C1-Rh-N1 175.7(2), P1-Rh-C1 89.4(2), P1-Rh-N1 93.5(2), P2-Rh-C1 89.9(2), P2-Rh-N1 87.4(2), Rh-C1-C2 177.6(5), Rh-N1-N2 143.7(5), N1-N2-N3 175.8(7), C1-C2-C3 169.1(6).

die Azidokomplexe **2a–c** außerordentlich reaktiv gegenüber Kohlenmonoxid. Leitet man 30 s lang CO durch eine Lösung von **2a–c** in Toluol bei  $-60^{\circ}\text{C}$  und erhöht dann langsam die Temperatur auf  $20^{\circ}\text{C}$ , so erhält man nach der Aufarbeitung gelbe kristalline Feststoffe in einer Ausbeute von ca. 90%. Für  $\text{R}=\text{Ph}$  und  $\text{R}'=t\text{Bu}$  entspricht die analytische Zusammensetzung des isolierten Produkts derjenigen von **3b** (siehe Schema 1). Analog zu der ähnlichen Verbindung *trans*- $[\text{Rh}\{\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OPh})\text{Ph}_2\}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ <sup>[4b]</sup> zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **3b** zwei Dubletts von Triplets bei  $\delta=121.5$  und  $112.8$  für die Kohlenstoffatome der C-C-Dreifachbindung und das IR-Spektrum zwei Banden bei  $2100$  und  $2065\text{ cm}^{-1}$ , die den  $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ - und  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen zugeordnet werden. Aufgrund dieser Daten besteht kein Zweifel, daß bei der Umsetzung von **2b** mit CO eine Wanderung des  $\text{N}_3$ -Liganden zur Allenyldeneinheit stattgefunden hat und im isolierten Produkt die intakte Azidogruppe an das  $\gamma$ -Kohlenstoffatom der  $\text{C}_3$ -Kette gebunden ist.

Unerwarteterweise haben die Verbindungen, die aus **2a, c** und CO entstehen, zwar die gleiche Farbe wie **3b**, aber eine andere Zusammensetzung. Die IR-Spektren zeigen nur eine scharfe Bande im Bereich zwischen  $2000$  und  $2200\text{ cm}^{-1}$  (Tabelle 1) und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren drei Signale bei  $\delta=160$ – $125$ , die alle durch P-C-Kopplungen aufgespalten sind. Diese Daten sowie die Stabilität der Festsubstanzen gegenüber Luft und Feuchtigkeit weisen darauf hin, daß die Produkte der Reaktion von **2a** und **2c** mit CO die Carbonyl(vinyl)rhodium-Komplexe **4a** bzw. **4c** sind. Die Vermutung, daß sie über **3a** und **3c** als Zwischenstufen gebildet werden, ist im Einklang mit dem  $^{31}\text{P}$ -NMR- ( $\delta=54.1$  (d,  $J(\text{RhP})=125.3\text{ Hz}$ )) und dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\delta=127.4$  (dt,  $J(\text{RhC})=43.0$ ,  $J(\text{PC})=21.3\text{ Hz}$ ,  $\text{Rh}-\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $113.8$  (br. d,

$J(\text{RhC})=12.9\text{ Hz}$ ,  $\text{Rh}-\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $72.1$  (s,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ )) der Spezies, die beim Einleiten von CO in eine Lösung von **2a** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei  $-55^{\circ}\text{C}$  intermediär entsteht. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wandelt sich diese Zwischenstufe unter Abspaltung von  $\text{N}_2$  rasch in **4a** um. Nach theoretischen Arbeiten zur Reaktivität von Übergangsmetallgebundenen ungesättigten Kohlenstoffketten  $\text{C}_n$  sind für  $n=3$  die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Kohlenstoffatome elektronenarm.<sup>[8]</sup> Es erscheint daher möglich, daß die postulierten Zwischenstufen **3a** und **3c** zunächst zu einem Isomer mit einem  $\text{C}(\text{N}_3)=\text{C}-\text{CRR}'$ -Liganden isomerisieren, das unter Verlust von  $\text{N}_2$  das Endprodukt liefern würde.

Die Molekülstruktur von **4c** ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Das vierfach koordinierte Metallzentrum ist etwas verzerrt quadratisch-planar konfiguriert mit Rh-C1-, Rh-C3-, Rh-P1-

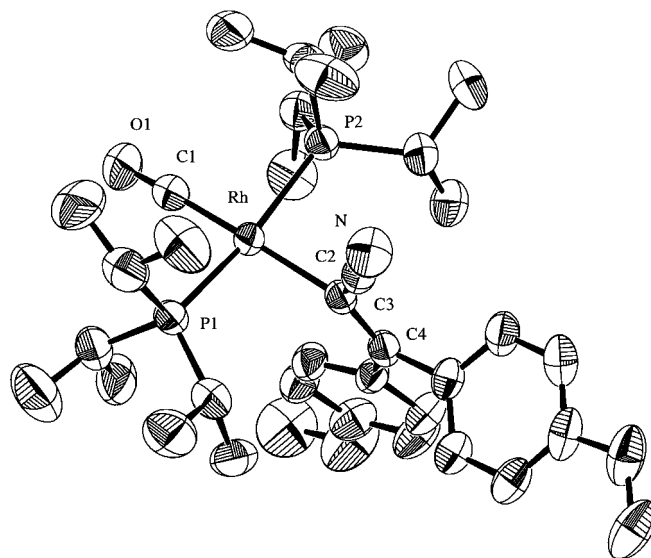
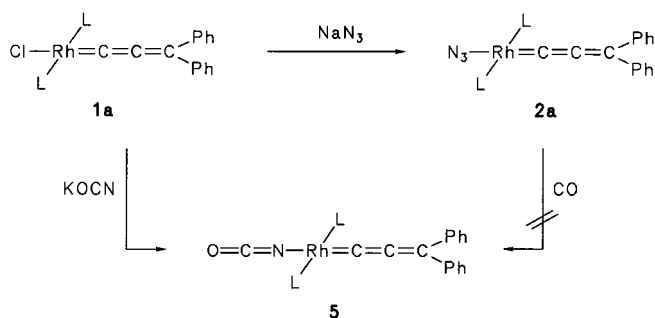


Abb. 2. Molekülstruktur von **4c** (ORTEP-Darstellung) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh-P1 2.338(1), Rh-P2 2.340(1), Rh-C1 1.834(5), Rh-C3 2.106(4), C1-O1 1.146(5), C2-C3 1.428(6), C2-N 1.144(5), C3-C4 1.367(3); P1-Rh-P2 167.10(4), C1-Rh-C3 174.6(2), P1-Rh-C1 89.7(2), P1-Rh-C3 91.9(1), P2-Rh-C1 88.5(1), P2-Rh-C3 91.2(1), Rh-C1-O1 175.1(4), Rh-C3-C2 109.8(3), Rh-C3-C4 133.2(3), C3-C2-N 174.9(5), C2-C3-C4 117.0(4).

und Rh-P2-Abständen, die denen im Butadienylkomplex *trans*- $[\text{Rh}\{\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{CHPh}\}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  recht ähnlich sind.<sup>[9]</sup> Die C1-Rh-C3-Achse ist nahezu linear, während die P1-Rh-P2-Achse etwas gebogen ist. Dabei ist die Abwinkelung mit  $167.10(4)^{\circ}$  ausgeprägter als die in **2b** ( $175.59(6)^{\circ}$ ). Die C2,C3,C4-Ebene steht fast senkrecht auf der von Rh, C1, C3, P1 und P2 gebildeten Ebene, wodurch wahrscheinlich die abstoßende Wechselwirkung der sechs Isopropylgruppen und der Substituenten an der C-C-Doppelbindung minimiert wird.

Da die Allenyldenderivate **2a–c** im Unterschied zu anderen Azidometallkomplexen<sup>[10]</sup> mit CO nicht zu den entsprechenden Isocyanaten *trans*- $[\text{Rh}(\text{NCO})(=\text{C}=\text{C}=\text{CRR}')(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  reagieren, wurde eine Verbindung dieses Typs auf einem unabhängigen Weg synthetisiert (Schema 2). Die Umsetzung von **1a** mit KOCN im Überschuß in Aceton/THF (1/1) bei Raumtemperatur liefert den Komplex **5** als roten Feststoff in 95% Ausbeute. Unter den Reaktionsbedingungen der



Schema 2.  $\text{L} = \text{P}i\text{Pr}_3$ .

Bildung von **3a**, **c** (in situ) und **3b** reagiert **5** nicht mit  $\text{CO}$ . Bezüglich N-gebundener Liganden ist daher die Reaktivität der  $\text{Rh-N}_3$ -Gruppe in **2a–c** gegenüber Kohlenmonoxid bisher ohne Vorbild. Nach unseren Kenntnissen gibt es auch noch kein Beispiel für die Art der C-N-Verknüpfung, wie sie bei der Umwandlung von **2a** und **2c** zu **4a** bzw. **4c** erfolgt. Anders als die bei der Bildung von **4a** beobachtete Zwischenstufe ist der substituierte Alkynylkomplex **3b** völlig inert und reagiert weder thermisch noch photochemisch zu *trans*- $[\text{Rh}\{\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{Ph})\text{tBu}\}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ . Bei der Umsetzung von **4a** und **4c** mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  wird die  $\text{Rh-C-}\sigma$ -Bindung gespalten, und es entstehen quantitativ die entsprechenden Acrylnitrile  $\text{R}_2\text{C}=\text{CHCN}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{An}$ ).

Eingegangen am 29. Juli 1997 [Z10748]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

**Stichwörter:** Allenylidenkomplexe • Azidokomplexe • C-N-Verknüpfungen • Insertionen • Rhodium

flexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1 = 0.0612$ ,  $wR_2 = 0.1069$  (für alle 4105 Datenreflexe); Reflex-Parameter-Verhältnis 10.98; Restelektronendichte  $+0.753/-0.484 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . – **4c**: Kristalle aus Diethylether ( $-20^\circ\text{C}$ ),  $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Rh}$  (715.7); Kristallabmessungen  $0.3 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 11.560(1)$ ,  $b = 16.790(1)$ ,  $c = 19.253(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.48(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 3730.1(4) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.274 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $T = 293(2) \text{ K}$ ;  $2\theta_{\text{max.}} = 46^\circ$ ; 4984 gemessene Reflexe; davon 4238 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.0174$ ), 3431 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ); Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Graphitmonochromator, Zirkoniumfilter (Faktor 15.4); Lp- und empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan, min. Transmission 93.72 %); Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren;  $R_1 = 0.0340$ ,  $wR_2 = 0.0703$  (für 3431 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_1 = 0.0492$ ,  $wR_2 = 0.0792$  (für alle 4238 Datenreflexe); Reflex-Parameter-Verhältnis 10.53; Restelektronendichte  $+0.343/-0.223 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100601“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [6] H. Werner, T. Rappert, R. Wiedemann, J. Wolf, N. Mahr, *Organometallics* **1994**, 13, 2721–2727.
- [7] Z. G. Aliev, L. O. Atovmyan, O. V. Golubeva, V. V. Karpov, G. I. Kozub, *Zh. Strukt. Khim.* **1977**, 18, 336–340.
- [8] a) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 585–591; b) N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1982**, 1, 974–982.
- [9] R. Wiedemann, P. Steinert, M. Schäfer, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9864–9865.
- [10] W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 383, 143–160.

## Drei-Komponenten-Kupplung von Alkylidioden, 1,3-Dienen und Carbonylverbindungen durch aufeinanderfolgende Bildung von radikalischen und anionischen Spezies mit $\text{CrCl}_2$ \*\*

Kazuhiko Takai,\* Naoto Matsukawa, Akira Takahashi und Takafumi Fujii

Obwohl konjugierte Diene gute Radikalfänger sind,<sup>[1]</sup> wird diese Eigenschaft in der organischen Synthese nur begrenzt genutzt, da durch weitere Radikaladdition rasch Polymerisierung eintritt. Derartige Radikalkettenreaktionen haben ihre Ursache in der sehr ähnlichen Reaktivität der gebildeten Allylradikale und der Alkylradikale, von denen man ausging. Eine Methode, solche unerwünschten Nebenreaktionen zu unterdrücken, besteht in der Reduktion der entstandenen Allylradikale zu den entsprechenden Anionen (Schema 1). Allerdings beläßt es ein starkes Reduktionsmittel wie etwa Samarium(II) nicht bei der Bildung von Alkylradikalen aus

[\*] Prof. Dr. K. Takai, N. Matsukawa, A. Takahashi, T. Fujii  
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering  
Okayama University  
Tsushima, Okayama 700 (Japan)  
Telefax: Int. + 86/251-8021  
E-mail: ktakai@cc.okayama-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Area Nr. 283) gefördert.