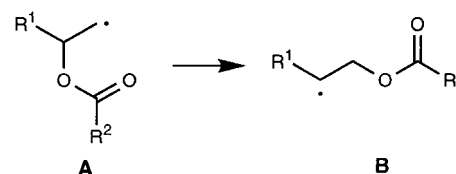


- [2] C. Floriani, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 1–8, zit. Lit.
- [3] a) D. Jacoby, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3595–3602; b) D. Jacoby, S. Isoz, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *ibid.* **1995**, 117, 2793–2804; c) S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1200–1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1092–1094; d) D. Jacoby, S. Isoz, E. Solari, C. Floriani, K. Schenk, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1995**, 14, 4816–4824; e) G. Solari, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *ibid.* **1997**, 16, 508–510.
- [4] D. Jacoby, S. Isoz, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2805–2816.
- [5] S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2467–2469; S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5691–5701; 5702–5713.
- [6] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, 271, 163; A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Chem. Commun.* **1997**, 183–184; zit. Lit.
- [7] M. O. Senge, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2051–2053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1923–1925; zit. Lit.
- [8] J. Arnold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 976–978; J. W. Buchler, J. Hüttermann, J. Löffler, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 71–77; für α -Koordination von Alkalimetallionen an Porphyrine siehe: J. Arnold, D. Y. Dawson, C. G. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2707–2713.
- [9] Wir haben keine Erklärung für die ungewöhnliche Farbe dieser Zr-Porphyrinogen-Komplexe. Sie stammt offenbar nicht von einer Verunreinigung, da sie nach einer Reihe von Extraktionen und Kristallisationen unverändert bleibt. Die recht geringe Löslichkeit in unreaktiven Lösungsmitteln ermöglicht keine einfache spektroskopische Analyse in Lösung. Siehe hierzu: M. W. Renner, J. W. Buchler, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 8045–8049.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **4**: $C_{72}H_{100}Li_4N_8Zr_2$, $M_r = 1287.8$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 14.248(4)$, $b = 19.105(2)$, $c = 11.760(3)$ Å, $\alpha = 99.46(1)$, $\beta = 94.72(2)$, $\gamma = 89.32(1)^\circ$, $V = 3146.9(13)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.359$ g cm⁻³, $F(000) = 1360$, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), $\mu(Mo_{K\alpha}) = 3.73$ cm⁻¹; Kristallabmessungen $0.28 \times 0.35 \times 0.41$ mm. Für 6922 unabhängige, beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], die bei 295 K auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer gemessen wurden ($5 < 2\theta < 50^\circ$), beträgt der konventionelle R -Wert 0.036 ($wR_2 = 0.101$ für die 9724 unabhängigen Reflexe mit $I > 0$, die für die Verfeinerung verwendet wurden). Kristallstrukturanalyse von **5**: $C_{56}H_{64}Li_4N_8O_2Zr_2$, $M_r = 1091.4$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 21.691(2)$, $b = 12.911(1)$, $c = 18.942(2)$ Å, $\beta = 98.91(1)^\circ$, $V = 5240.7(9)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.383$ g cm⁻³, $F(000) = 2256$, $Mo_{K\alpha}$ ($\lambda = 0.71069$ Å), $\mu(Mo_{K\alpha}) = 4.38$ cm⁻¹; Kristallabmessungen $0.23 \times 0.29 \times 0.34$ mm. Für 2505 unabhängige, beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], die bei 295 K auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer gemessen wurden ($6 < 2\theta < 50^\circ$), beträgt der konventionelle R -Wert 0.026 ($wR_2 = 0.043$ für die 4570 unabhängigen Reflexe mit $I > 0$, die für die Verfeinerung verwendet wurden). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101526“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] a) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1986**, S. 344; b) *ibid.* S. 534.
- [12] Die Synthese und die Struktur von $[Me_8N_4Na_4(thf)_2]$ werden in einer späteren Publikation beschrieben werden. Die Verwendung des Natrium- anstelle des alternativen Lithium-Porphyrinogens ist wegen der leichteren Abtrennbarkeit von NaCl aus dem Reaktionsgemisch erforderlich.

Beschleunigung der radikalischen 1,2-Acyloxyverschiebung (Surzur-Tanner-Umlagerung) durch Komplexierung mit Lewis-Säuren**

Emmanuel Lacôte und Philippe Renaud*

Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen und der Kompatibilität mit vielen funktionellen Gruppen sind Radikalreaktionen zu einem sehr leistungsfähigen Werkzeug der organischen Synthese geworden.^[1] Außergewöhnliche Radikalumlagerungen beispielsweise fanden präparative Anwendungen. Unter ihnen ist die 1,2-Acyloxyverschiebung von β -(Acyloxy)alkylradikalen (Surzur-Tanner-Umlagerung **A** \rightarrow **B**) von besonderem Interesse, da kein analoges Beispiel in der Chemie ionischer Verbindungen existiert.^[2] Seit ihrer Entdeckung von Surzur im Jahre 1967^[3] und einer Studie von Tanner



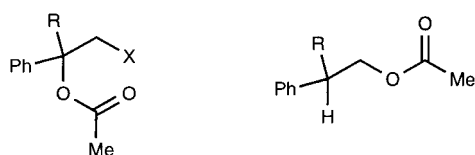
im Jahre 1969^[4] hat diese Umlagerung deswegen große Aufmerksamkeit von mechanistischer^[5] und synthetischer Seite^[6] auf sich gezogen. Leider ist die Geschwindigkeit der Umlagerung von vielen β -(Acyloxy)alkylradikalen für Synthesezwecke zu gering. Zipse hat kürzlich Rechnungen veröffentlicht, denen zufolge die Geschwindigkeit der 1,2-Acyloxyumlagerung durch protische Säuren erhöht werden sollte.^[7] Diese Hypothese wurde auch in einem Übersichtsartikel erwähnt.^[2] Giese berichtete, daß die intramolekulare Protonierung von Acetatgruppen für die Beschleunigung einer nahe verwandten Fragmentierung von α -Hydroxy- β -(acetoxy)alkylradikalen verantwortlich sein könnten.^[8] Angesichts unserer Erfahrungen mit Lewis-Säuren in Radikalreaktionen^[9, 10] lag es nahe, sie hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die 1,2-Acyloxyverschiebung zu beschleunigen, zu untersuchen. Wir beschreiben hier den ersten Beleg dafür, daß Lewis-Säuren die Geschwindigkeit dieser Umlagerung effizient erhöhen. Unseres Wissens handelt es sich hierbei um die erste durch Lewis-Säuren beschleunigte Radikalumlagerung (sieht man von Cyclisierungen ab).^[11]

Unsere Untersuchung begann mit dem von Beckwith sorgfältig untersuchten Acetat **1**.^[12] Bei Standard-Radikalreaktionsbedingungen (0.02 M Bu_3SnH , AIBN (Azobisisobutyronitril), Benzol, Rückfluß) konnte nur die reduzierte Verbindung **2** nachgewiesen werden, das Umlagerungsprodukt **3** wurde nicht beobachtet.^[13] Bei Zugabe einer Lewis-

[*] Prof. P. Renaud, E. Lacôte
 Université de Fribourg, Institut de chimie organique
 Pérolles, CH-1700 Fribourg (Schweiz)
 Fax: (+41) 26-300-97-39
 E-mail: philippe.renaud@unifr.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken Prof. H. Zipse für die Mitteilung seiner Rechenergebnisse und für hilfreiche Anregungen.

Säure wie Et_2AlCl oder Methylaluminiumbis(di-2,6-*tert*-butyl-4-methylphenoxid) (MAD) wurde **3** erhalten. Wegen der von der Lewis-Säure hervorgerufenen kationischen Zersetzung der Ausgangsverbindung und der Produkte war die Ausbeute niedrig und schlecht reproduzierbar. Als nächstes wurde ein Edukt gewählt, welches weniger leicht in eine ionische Form überführt werden kann, z. B. das sekundäre Benzylacetat **4**.^[14] Wie erwartet, wurden hiermit bessere Ausbeuten (bis zu 76%) in Gegenwart von Lewis-Säuren erzielt. Allerdings wurde nur das Produkt der direkten Reduktion **5** nachgewiesen, das umgelagerte Produkt **6** wurde nicht detektiert.



- 1** (R = Me, X = Br)
2 (R = Me, X = H)
4 (R = H, X = Br)
5 (R = X = H)

- 3** (R = Me)
6 (R = H)

Die geringe Effizienz der Lewis-Säure führen wir darauf zurück, daß die Radikalvorstufe nur zu einem geringen Teil komplexiert ist. Um die Bildung des Komplexes zu bevorzugen, setzten wir das Salicylat **7** statt **4** als Radikalvorstufe ein. Die Resultate sind in Tabelle 1 aufgelistet.

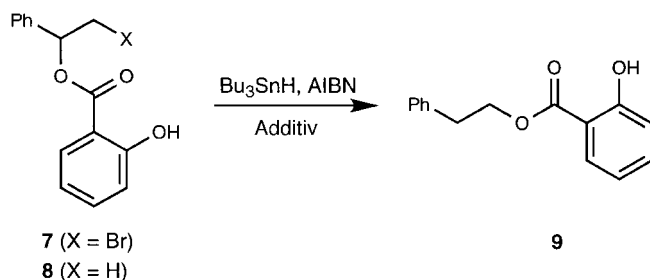


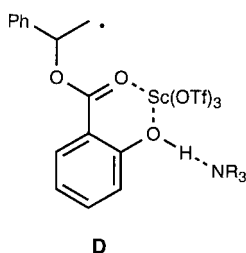
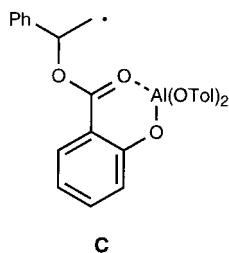
Tabelle 1. Die radikalische Reduktion von **7** mit Bu_3SnH in Benzol unter Rückfluß liefert **8** und **9**. Verfahren A: 0.02 M Bu_3SnH ; Verfahren B: Zugabe von Bu_3SnH in 12 h mit einer Spritzenpumpe.

| Nr. | Additiv ^[a] | Verfahren | Ausb. [%] | 8:9 ^[b] |
|-----|---|-----------|----------------|---------------------------|
| 1 | – | A | 88 | 97:3 |
| 2 | – | B | 78 | 75:25 |
| 3 | $\text{MeAl}(\text{O}-p\text{-Tol})_2$ | A | 68 | 62:38 |
| 4 | $\text{MeAl}(\text{O}-p\text{-Tol})_2$ | B | 73 | 12:88 |
| 5 | $\text{La}(\text{OTf})_3, \text{NEt}_3$ | A | 78 | 91:9 |
| 6 | $\text{Yb}(\text{OTf})_3, \text{NEt}_3$ | A | 69 | 95:5 |
| 7 | $\text{Sc}(\text{OTf})_3, \text{NEt}_3$ | A | 75 | 75:25 |
| 8 | $\text{Sc}(\text{OTf})_3, \text{DIPA}$ | A | 62 | 76:24 |
| 9 | $\text{Sc}(\text{OTf})_3, \text{TMEDA}$ | A | 66 | 74:26 |
| 10 | $\text{Sc}(\text{OTf})_3, \text{Chinuclidin}$ | A | 86 | 70:30 |
| 11 | $\text{Sc}(\text{OTf})_3, 2,6\text{-Lutidin}$ | A | 71 | 67:33 |
| 12 | $\text{Sc}(\text{OTf})_3, 2,6\text{-Lutidin}$ | B | 76 | 17:83 ^[c] |
| 13 | $\text{Sc}(\text{OTf})_3, 2,6\text{-Lutidin}$ (10% kat.) | A | 86 | 98:2 |
| 14 | $\text{Sc}(\text{OTf})_3, 2,6\text{-Lutidin}, \text{TEMPO}$ | A | keine Reaktion | – |

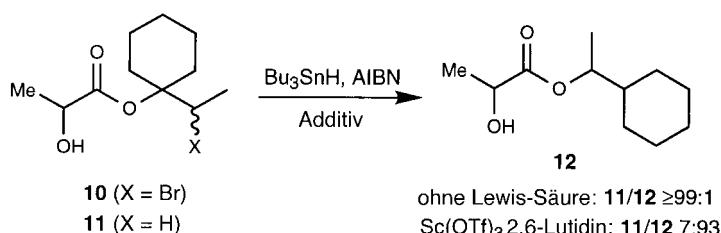
[a] Tol = Toly. [b] 360-MHz- ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] 1.0-mmol-Ansatz, bei einem 0.5-mmol-Ansatz betrug das Verhältnis 12:88.

Um einen einfachen Vergleich der Effekte der Additive zu ermöglichen, wurde ein leicht reproduzierbares Standard-Eintopfverfahren angewendet (A: jeweils 0.02 M Bu_3SnH und **7**). Ein zweites Verfahren (B: 0.02 M **7**, langsame Zugabe von Bu_3SnH über 10 h) ermöglicht es, die Menge an umgelagertem Produkt **9** zu optimieren. Beide Verfahren lieferten ohne Lewis-Säure das Produkt der direkten Reduktion **8** (**8:9** = 97:3 bzw. 75:25, Nr. 1 und 2). Mehrere Aluminium-Lewis-Säuren wurden getestet. Interessante Effekte wurden mit Methylaluminiumbis(4-methylphenoxid) erzielt. Durch die Addition dieser Komponente wurde in situ Aluminiumtris(aryloxid) gebildet, was durch Freisetzung von Methan nachgewiesen wurde. Nach Verfahren A wurden **8** und **9** im Verhältnis 62:32 (68% Ausbeute, Nr. 3) erhalten. Dagegen lieferte das Verfahren B bevorzugt **9** (**8:9** = 12:88, Nr. 4) in ähnlich hoher Ausbeute. Der Vergleich der Einträge 1/3 und 2/4 zeigt, daß die Komplexbildung eine 20fache Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Umlagerung bewirkt (unter Annahme, daß die Komplexbildung keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reduktion hat). Neben Aluminiumverbindungen wurden auch Zink(II)- und Magnesium(II)-Derivate untersucht. Alle dieser Verbindungen bewirkten eine schnelle Zersetzung des eingesetzten Bromids **7**. Dreiwertige Lanthanoide,^[15] welche mit Erfolg in Radikalreaktionen eingesetzt worden sind,^[16] wurden getestet; es wurden aber nur geringfügige Effekte beobachtet (Nr. 5 und 6). Scandium(III)-triflat (Triflat = Trifluormethansulfonat (TF)) ist interessanterweise ein effektiver Promotor der Umlagerung (Nr. 7–11). Es zeigte sich, daß Coliganden eine große Rolle spielen: Mit tertiären Aminen wurden gute Resultate erzielt. Mit weniger basischen Coadditiven wie Dimethylsulfoxid (DMSO) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) wurde keine Beschleunigung der Umlagerung beobachtet. Von den getesteten Aminen (Nr. 7–11; DIPA = Diisopropylamin, TMEDA = Tetramethylethyldiamin) war 2,6-Lutidin das beste Coadditiv. Unter Eintopf-Bedingungen wurde ein **8:9**-Verhältnis von 67:33 erhalten (Nr. 11), das dem mit Methylaluminiumbis(4-methylphenoxid) erzielten ähnelt (Nr. 3). Mit Hilfe der langsamen Additionstechnik (Verfahren B) wurde bevorzugt das Umlagerungsprodukt **9** gebildet (**8:9** = 17:83, Nr. 12). Für die maximale Umsatzbeschleunigung sind wie erwartet stöchiometrische Mengen an Scandium(III)-triflat notwendig. Lewis-Säure in unterstöchiometrischer Menge (10 Mol-%) bewirkte keine Umsatzbeschleunigung (Nr. 13). Für eine Umsatzbeschleunigung mit den beiden Lewis-Säuren Scandium(III)-triflat und Methylaluminiumbis(4-methylphenoxid) war eine freie *ortho*-OH-Gruppe notwendig. Die Methylierung dieser Phenolfunktionalität inhibiert den Effekt der Additive vollständig.^[17] Dies ist in Übereinstimmung mit der Bildung von Aluminiumtris(aryloxid) des Typs C oder eines Scandiumkomplexes des Typs D. Die Radikalnatur der Umlagerung wurde durch Ausbleiben der Reaktion bei Verwendung von 20 Mol-% des Radikalfängers 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxid (TEMPO) nachgewiesen (Nr. 14).^[18]

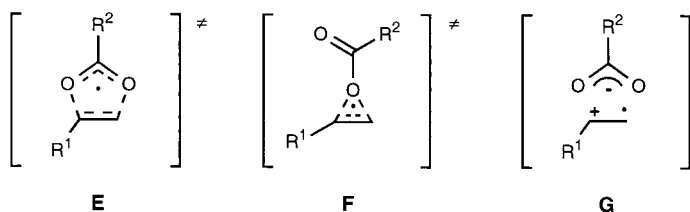
Bei den Lactaten wurde beginnend mit dem Bromid **10** eine noch größere Zunahme der Umlagerungsgeschwindigkeit beobachtet. Die Eintopf-Vorschrift A ohne Lewis-Säure lieferte ausschließlich das reduzierte Produkt **11** (**11:12** \geq 99:1)



in 75 % Ausbeute. Mit einem Äquivalent Scandium(III)-triflat/2,6-Lutidin entstand bevorzugt das umgelagerte Produkt **12** (**11**:**12** = 7:93) in 54 % Ausbeute. Dies entspricht einer etwa 10^3 -fachen Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit.^[19] Unter Lewis-Säure-Bedingungen konnte die Reaktion interessanterweise bei -20°C in 60 % Ausbeute durchgeführt werden. Unseres Wissens ist dies die tiefste Temperatur, bei der je eine 1,2-Acyloxyverschiebung beobachtet werden konnte.^[20]



Drei Mechanismen wurden für die Acyloxyverschiebung vorgeschlagen: eine Fünf-Elektronen-fünf-Zentren-Umlagerung (**E**), eine Drei-Elektronen-drei-Zentren-Umlagerung (**F**) und eine In-cage-Fragmentierung zu einem Carboxylat und einem Alkenylradikalkation (**G**).^[2] Wegen der Polarisierung des Übergangszustandes oder des Zwischenproduktes **E–G** erwartet man, daß alle drei Reaktionswege durch Komplexierung mit den Lewis-Säuren begünstigt werden. Kürzlich durchgeführte Rechnungen von Zipse ergaben, daß der Drei-Zentren-Mechanismus über den Übergangszustand **F**, welcher dem der Addition einer Carbonsäure an ein olefinisches Radikalkation gleicht, durch die Protonierung der Ester-Carbonylgruppe bevorzugt wird.^[7]



Aluminium- und Scandium-Lewis-Säuren können in stöchiometrischen Mengen die β -(Acyloxy)alkylradikalumlagerung effizient beschleunigen. Die Idee eines durch Komplexierung bevorzugten Mechanismus, der Drei-Zentren-Umlagerung über **F**, ist von besonderem Interesse, vor allem, wenn man den stereochemischen Aspekt einer solchen Umlagerung einbezieht.

Eingegangen am 2. März 1998 [Z11538]

Stichwörter: Aluminium • Lewis-Säuren • Radikalreaktionen • Scandium • Umlagerungen

- [1] a) B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*; Pergamon, Oxford, **1988**; b) W. B. Motherwell, D. Crich, *Free Radical Chain Reactions in Organic Synthesis*; Academic Press, London, **1992**; c) D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [2] A. L. J. Beckwith, D. Crich, P. J. Duggan, Q. Yao, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3273–3312.
- [3] J. M. Surzur, P. Teissier, *C.R. Acad. Sci. Fr. Ser. C* **1967**, 264, 1981–1984.
- [4] D. D. Tanner, F. C. P. Law, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7535–7537.
- [5] a) L. R. C. Barclay, D. Griller, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4399–4403; b) L. R. C. Barclay, J. Luszytyk, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1793–1796; c) P. Kocovsky, I. Stary, F. Turecek, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1513–1516; d) H.-G. Korth, R. Sustmann, K. S. Gröninger, M. Leisung, B. Giese, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4364–4369; e) A. L. J. Beckwith, P. J. Duggan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1777–1783; f) A. L. J. Beckwith, P. J. Duggan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1673–1679; g) D. Crich, F. Filzen, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4834–4837; h) A. L. J. Beckwith, P. J. Duggan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12838–12839; i) H. Zipse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1797–1800.
- [6] a) B. Giese, S. Gilges, K. S. Gröninger, C. Lamberth, T. Witzel, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 615–617; b) T. Gimisis, G. Ialongo, M. Zamboni, C. Chatgililoglu, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6781–6784; c) Y. Itoh, K. Haraguchi, H. Tanaka, K. Matsumoto, K. T. Nakamura, T. Miyasaka, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3867–3870.
- [7] H. Zipse, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1087–1093.
- [8] S. N. Müller, R. Batra, M. Senn, B. Giese, M. Kisel, O. Shadiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2795–2803.
- [9] a) P. Renaud, P.-A. Carrupt, M. Gerster, K. Schenk, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1703–1706; b) P. Renaud, N. Moufid, L. H. Kuo, D. P. Curran, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3547–3552; c) P. Renaud, M. Gerster, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6607–6608; d) M. Gerster, P. Renaud, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2523–2525; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 2396–2399; e) M. Gerster, L. Audergon, M. Moufid, P. Renaud, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6335–6338; f) A.-R. Fhal, P. Renaud, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2661–2664.
- [10] P. Renaud, M. Gerster, *Angew. Chem.* **1998**, 110, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, im Druck.
- [11] Beschleunigungen von Radikalcyclisierungen wurden kürzlich beschrieben: T. Ooi, Y. Hokke, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1230–1231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1181–1183. Die Geschwindigkeit der Cyclisierung von Aminylradikalen wird ebenfalls durch Lewis-Säuren beeinflusst: C. Hau, O. M. Musa, F. N. Martinez, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2704–2710. Weitere Beispiele: Lit. [10].
- [12] A. L. J. Beckwith, C. B. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1973**, 861–872.
- [13] Unter diesen Bedingungen tritt das Produkt der Phenylwanderung (Neophylumlagerung) nicht auf.
- [14] **4** wird nach dem Beckwith-Verfahren^[12] hergestellt. Physikalische Daten und Elementaranalyse: C. S. Marvel, N. S. Moon, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 45–49.
- [15] S. Kobayashi, *Synlett* **1994**, 689–701.
- [16] a) M. P. Sibi, C. P. Jasperse, J. Ji, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10779–10780; b) M. P. Sibi, J. Ji, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 198–200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 190–192.
- [17] Ohne Lewis-Säure war die Umlagerung des *ortho*-Methoxybenzoats ein wenig langsamer (Verfahren B: das Verhältnis von Umlagerungs- zu direkt reduziertem Produkt betrug 84:16) als die Radikalumlagerung der Hydroxyverbindung **7** (Verfahren B: das Verhältnis 75:25; Tabelle 1, Nr. 2). Dieser geringfügige Unterschied könnte auf eine intramolekulare Protonierung zurückzuführen sein.
- [18] Die Hypothese einer ionischen Umlagerung, der eine Radikalreaktion folgt, wurde fallengelassen, da bei der Umsetzung von **7** mit MeAl(OPh)₂ oder Sc(OTf)₃ die Bromidfunktion nicht angegriffen wurde.
- [19] Eine geringe Diastereoselektivität ($\leq 60\%$ *ds*) wurde beobachtet.
- [20] Die meisten 1,2-Acyloxyverschiebungen wurden bei Temperaturen $> 60^\circ\text{C}$ durchgeführt.