

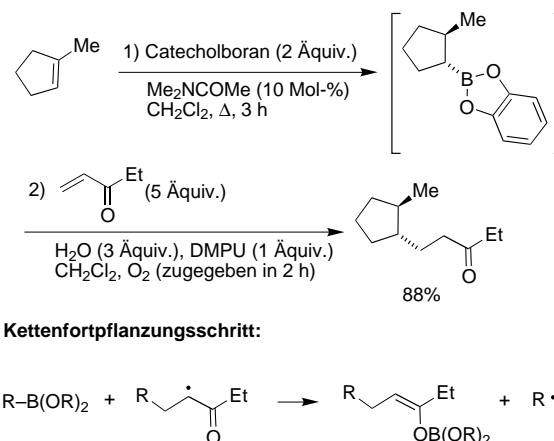
meter,  $R1 = 0.039$ ,  $wR2 = 0.104$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.24/-0.24 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  (CCDC-132872). l) 1,6-Hexandiamin: Raumgruppe  $Pbca$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ , gemessene Reflexe: 1249, unabhängig: 1069, beobachtet ( $I > 2\sigma_i$ ): 899, 69 Parameter,  $R1 = 0.061$ ,  $wR2 = 0.177$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.55/-0.31 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  (CCDC-132873). m) 1,7-Heptandiamin: Raumgruppe  $Cmc2_1$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ , gemessene Reflexe: 3114, unabhängig: 1159, beobachtet ( $I > 2\sigma_i$ ): 1067, 81 Parameter,  $R1 = 0.032$ ,  $wR2 = 0.095$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.36/-0.17 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  (CCDC-132874). n) 1,8-Octandiamin: Raumgruppe  $Pbca$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , gemessene Reflexe: 1098, unabhängig: 593, beobachtet ( $I > 2\sigma_i$ ): 449, 86 Parameter,  $R1 = 0.031$ ,  $wR2 = 0.084$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.08/-0.14 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  (CCDC-132875). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-132862 bis -132874 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).

- [9] Über einige der hier beschriebenen Kristallstrukturen wurde bereits früher berichtet. Sie wurden jedoch meist bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen und mit geringerer Genauigkeit beschrieben: a) 1,2-Ethandiol bei 130 K: R. Boese, H. C. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, *54*, 24; b) 1,6-Hexandiol bei 300 K: M. Lindgren, T. Gustafsson, J. Westerling, A. Lund, *Chem. Phys.* **1986**, *106*, 441; c) 1,9-Nonandiol und 1,10-Decandiol bei 100 K: Lit. [2g]; d) 1,2-Ethandiamin bei 210 K: S. Jamet-Delcroix, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 977; e) 1,6-Hexandiamin bei 300 K: W. P. Binnie, J. M. Robertson, *Acta Crystallogr.* **1950**, *3*, 424; f) 1,7-Heptandiamin bei 210 K: R. Gotthardt, J. H. Fuhrhop, J. Buschmann, P. Luger, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, *53*, 1715.
- [10] C. P. Brock, L. L. Duncan, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1307.
- [11] V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1999**, *55*, 1005, zit. Lit.
- [12] Die Geometrien der O–H...O-Brücken auf beiden Seiten der Moleküle ähneln einander, was auch auf die  $C_4$ - und  $C_6$ -Diole zutrifft, bei denen  $Z' = 1$  ist.
- [13] Dies wird weiterhin durch die Tatsache unterstützt, dass die berechneten Packungskoeffizienten für die geraden Diole und geraden Diamine systematisch höher liegen, als die für die entsprechenden ungeraden Verbindungen (Tabelle 1) und einen alternierenden Trend ähnlich wie die Schmelzpunkte und Dichten aufweisen.
- [14] Hierfür wurde das Dreiding-II-Kraftfeld aus dem Crystal-Packer-Modul des Cerius<sup>2</sup>-Programms benutzt. Allen Rechnungen lagen die eingefrorenen Kristallstrukturen zugrunde. Das Gesamtergebn ist das gleiche, wie wenn die Strukturen geometrisch optimiert wurden.
- [15] Zu bemerken ist, dass eine der C–O-Gruppen im Festkörper der ungeraden Diole eine energetisch höher liegende *gauche*-Konformation einnimmt, was zur Absenkung der Schmelzpunkte der ungeraden Diole beiträgt.
- [16] Der erhöhte hydrophobe Charakter ändert nicht die Packung der Diole. Die höheren Analoga der geraden und ungeraden Diole (a) 1,11-Undecandiol: N. Nakamura, S. Setodoi, T. Ikeya, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, 789; b) 1,12-Dodecandiol: N. Nakamura, S. Setodoi, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, *53*, 1883; c) 1,13-Tridecandiol: N. Nakamura, Y. Tanihara, T. Takayama, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, *53*, 253; d) 1,16-Hexadecandiol: N. Nakamura, T. Yamamoto, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 946) weisen Strukturen auf, die ihren niedrigeren Homologen isomorph sind.

## Eine praktische, allgemein anwendbare und zinnfreie Vorschrift für die konjugierte radikalische Addition\*\*

Cyril Ollivier und Philippe Renaud\*

Radikalreaktionen sind zu einem äußerst nützlichen Werkzeug der organischen Synthese geworden, besonders bei intra- und intermolekularen C–C-Verknüpfungen.<sup>[1]</sup> Die rasche Weiterentwicklung derartiger Reaktionen lässt sich mit dem Aufkommen neuer Methoden erklären, die es erlauben, diese Reaktionen auf höchst effiziente Weise durchzuführen. Unter diesen Methoden spielt die Zinnhydrid-vermittelte Addition von Radikalen an aktivierte Alkene eine Schlüsselrolle.<sup>[2]</sup> Jedoch wird die Anwendung dieser Reaktion auf die Synthese von pharmazeutischen Produkten durch die hohe Giftigkeit der Zinnreagentien und die Schwierigkeiten bei der Entfernung von zinnorganischen Verunreinigungen aus dem Endprodukt stark eingeschränkt. Aus diesem Grund werden alternative Methoden zur Durchführung von Radikalreaktionen gesucht.<sup>[3]</sup> Kürzlich berichteten wir über eine Variante der Brown-Negishi-Reaktion,<sup>[4]</sup> bei der eine effiziente Hydroborierung mit Catecholboran und eine radikalische Addition an Enone und Enale in einer Eintopfreaktion durchgeführt wurden (Schema 1).<sup>[5a]</sup> Diese durch Sauerstoff gestar-



Schema 1. Abgewandelte Brown-Negishi-Reaktion unter Verwendung von *B*-Alkylcatecholen.<sup>[5a]</sup>

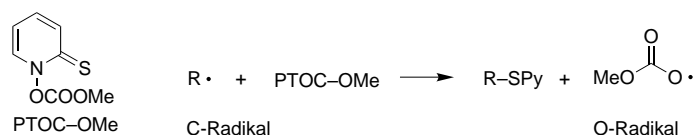
tete Reaktion verläuft effizient mit Enonen und Enalen, wohingegen andere klassische Radikalfänger wie ungesättigte Ester, Amide und Sulfone nicht reagieren. Im Folgenden stellen wir eine Eintopfreaktion vor, bei der die Hydroborierung und die sich anschließende radikalische Addition mit jeder Art von aktiviertem Alken durchgeführt werden kön-

[\*] Prof. P. Renaud, C. Ollivier  
Université de Fribourg  
Institut de Chimie Organique  
Pérolles, 1700 Fribourg (Schweiz)  
Fax: (+41) 26-300-9739  
E-mail: philippe.renaud@unifr.ch

[\*\*] Organoborane in Radikalreaktionen. 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken Valéry Weber für die Durchführung einiger Versuche. – 1.–3. Mitteilung: Lit. [5].

nen. Die Reaktion basiert auf der Verwendung eines Barton-Kohlensäureesters als Radikalübertragungsreagens (radical chain transfer reagent, RCTR).<sup>[6]</sup>

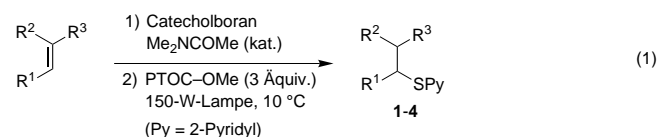
Das Versagen unserer Variante der Brown-Negishi-Reaktion mit klassischen Radikalfängern wie Acrylestern kann man interpretieren als Folge mangelnder Reaktivität des radikalischen Additionsproduktes gegenüber dem *B*-Alkylcatecholboran, was zu einer Unterbrechung der Reaktionskette führt. Die ungenügende Reaktivität lässt sich auf mangelnde Spindichte am Sauerstoffatom dieser Radikale zurückführen, welche geringer ist als bei Keton-Enolat- und Aldehyd-Enolat-Radikalen.<sup>[7, 8]</sup> Daher nahmen wir an, dass für alle anderen Radikalfänger außer den Enonen und Enalen die Verwendung eines Radikalübertragungsreagens nötig sei, das mit dem Additionsprodukt, bei dem die Spindichte hauptsächlich auf einem C-Atom lokalisiert ist (C-Radikal), zu einem Radikal mit dem Spindichtemaximum auf einem O-Atom (O-Radikal) reagiert. Der Barton-Kohlensäureester PTOC-OMe (PTOC = Pyridin-2-thion-*N*-oxycarbonyl),<sup>[9]</sup> der sich leicht aus dem kommerziell erhältlichen Natriumsalz von *N*-Hydroxypyridin-2-thion und Chlorameisensäuremethylester herstellen lässt, sollte die gewünschte Reaktivität als RCTR aufweisen (Schema 2). Die gelbe Lösung von PTOC-OMe ist im Dunkeln stabil. Man nimmt an, dass bei



Schema 2. Das Radikalübertragungsreagens PTOC-OMe reagiert mit einem C-Radikal zu einem O-Radikal.

Bestrahlung mit einer gewöhnlichen Lampe das Methoxycarbonyloxylradikal  $\text{MeOCOO}^\bullet$  gebildet wird. Dass dieses Radikal decarboxyliert ist nicht auszuschließen, doch ist bekannt, dass dieser Prozess relativ langsam verläuft.<sup>[10]</sup>

Zunächst haben wir überprüft, ob das Methoxycarbonyloxylradikal, das beim Bestrahlen von PTOC-OMe mit einer 150-W-Wolfram-Lampe entsteht, in der Lage ist, mit *B*-Alkylcatecholboranen zu reagieren und somit die Kettenreaktion aufrechtzuerhalten. Dazu haben wir die Reaktion von Alkenen in einem Eintopfverfahren untersucht [Gl. (1)]: Nach der Hydroborierung mit Catecholboran<sup>[11]</sup> wird das in



situ gebildete Alkylboran mit drei Äquivalenten PTOC-OMe versetzt. Die Lösung wird dann mit einer gewöhnlichen 150-W-Lampe 12 h bei 10 °C bestrahlt; die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Unter den angegebenen Bedingungen werden primäre und sekundäre Alkylradikale ohne Probleme sulfidiert (62–75 % Ausbeute; Tabelle 1, Nr. 1–3). Bei Verwendung nur eines Äquivalentes an PTOC-OMe geht die

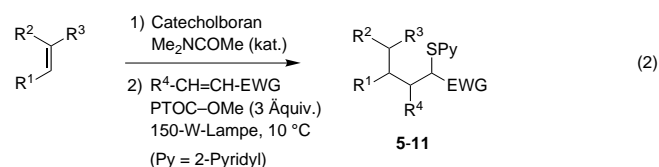
Tabelle 1. Hydroborierungs-Sulfidierungs-Reaktionen nach Gleichung (1).

Nr.	Alken	Produkt	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>	d.r.
1			74 (50 <sup>[b]</sup> )	
2			62	82:18 <sup>[c]</sup>
3			75	90:10 <sup>[c]</sup>
4			52	

[a] Alle Reaktionen wurden im 3-mmol-Maßstab durchgeführt. [b] In Gegenwart eines Äquivalentes PTOC-OMe. [c] Gezeigt ist nur das Hauptisomer.

Ausbeute zurück (Tabelle 1, Nr. 1). Dennoch wurde das Cyclohexyl-2-pyridylsulfid **1** in immerhin noch 50 % Ausbeute isoliert, was die Effizienz des Fortpflanzungsschrittes der Kettenreaktion belegt. Der radikalische Charakter der Reaktion wurde durch die Umsetzung von 2-Caren zum Cyclohexan **4** bewiesen, das durch Ringöffnung des intermediären Cyclopropylmethylradikals entsteht (Tabelle 1, Nr. 4).

Angesichts dieser ermutigenden Ergebnisse wurde eine Arbeitsvorschrift erarbeitet, die eine Hydroborierung mit Catecholboran sowie die Bestrahlung in Gegenwart von fünf Äquivalenten eines aktivierten Alkenes als Radikalfänger und von drei Äquivalenten PTOC-OMe als Reaktionsvermittler beinhaltet [Gl. (2)]. Trotz der im Vergleich zur in



Gleichung (1) dargestellten Sulfidierung höheren Komplexität der Reaktionsfolge waren die Ausbeuten erfreulicherweise ähnlich hoch und in einigen Fällen sogar höher als ohne einen Radikalfänger (Tabelle 2).

In einer ersten Reihe von Experimenten wurde die Hydroborierung von Cyclohexen, gefolgt von der Reaktion mit verschiedenen Radikalfängern wie Acrylsäuremethylester, Fumarsäuredimethylester, *N*-Phenylmaleinsäureimid oder Phenylvinylsulfon untersucht (Tabelle 2, Nr. 1–4). Dabei wurden Ausbeuten zwischen 70 (Acrylsäuremethylester) und 94 % (Fumarsäuredimethylester) erzielt. Interessanterweise traten beim einfachen Eintopfverfahren nur geringe Mengen des Produkts der direkten Reaktion zwischen dem Cyclohexylradikal und PTOC-OMe auf. In der Tat können alle Ausgangsverbindungen vor der Bestrahlung zusammengegeben werden, eine langsame Zugabe von PTOC-OMe ist nicht vonnöten. Ähnliche Ergebnisse wurden mit 1-Phenylcy-

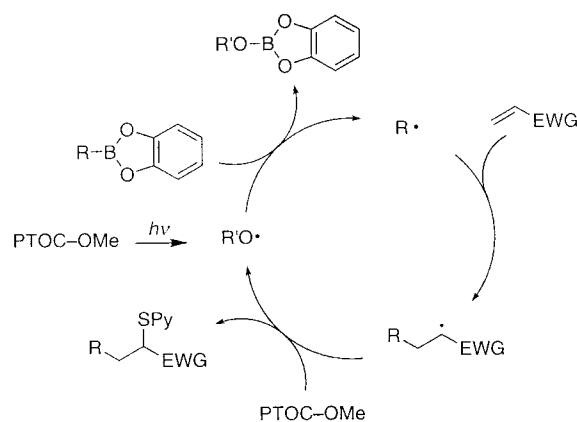
Tabelle 2. Hydroborierung und anschließende konjugierte Addition nach Gleichung (2).

Nr.	Alken	Radikalfänger	Produkt	Ausb. [%] <sup>[a]</sup> (direkte Add.)	Stereo- selektivität
1			<b>5</b>	70 (14)	
2			<b>6</b>	94 ( $\leq 2$ )	d.r. 77:23 <sup>[b]</sup>
3			<b>7</b>	81 ( $\leq 2$ )	d.r. > 98:2
4			<b>8</b>	75 (15)	
5			<b>9</b>	61 (21)	<i>trans:cis</i> 97:3 <sup>[c]</sup>
6			<b>10</b>	69 (15)	<i>cis:trans</i> 90:10 <sup>[c]</sup>
7			<b>11</b>	66 ( $\leq 2$ )	d.r. 53:47

[a] Alle Reaktionen wurden im 3-mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Die relative Konfiguration des Hauptisomers wurde in Analogie zu verwandten Reaktionen zugeordnet.<sup>[12]</sup> [c] 1:1-Isomerengemisch bezüglich des Pyridylsulfanyl-substituierten Stereozentrums.

clopenten erhalten (Tabelle 2, Nr. 5). In diesem Fall wird das *trans*-Isomer **9** mit guter Diastereoselektivität (*trans:cis* = 97:3) gebildet. Ein primäres Alkylradikal wurde auch ausgehend von  $\beta$ -Pinen gebildet und ähnlich effizient an Acrylsäuremethylester addiert (Tabelle 2, Nr. 6). In diesem Fall bestimmt der Hydroborierungsschritt die *cis/trans*-Selektivität. Mit der Reaktion unter Nr. 7 stellen wir die erste derartige Cyclisierung ausgehend von einem Dien vor. Die interessante chemo- und regioselektive Hydroborierung der endständigen Doppelbindung, gefolgt von einer intramolekularen radikalischen Addition, lieferte das Cyclopentan **11** in 66% Ausbeute. Diese Ringschlussreaktion hat wegen der äußerst einfachen Herstellung der Ausgangsprodukte ihren ganz besonderen Reiz. Denn tatsächlich ist es für diese Cyclisierung nicht erforderlich, eine reaktive Radikalvorstufe wie das entsprechende Bromid oder Iodid herzustellen. Wie bereits erwähnt wurde, sind die Ausbeuten der konjugierten Addition ähnlich hoch wie die der einfacheren, in Gleichung (1) dargestellten Sulfidierung oder sogar besser. Dies lässt sich anhand der polaren Effekte in der Kettenreaktion erklären. Der allgemeine Mechanismus der konjugierten Addition ist in Schema 3 dargestellt.

Durch Bestrahlung von PTOC-OMe wird die Reaktion ausgelöst, indem ein Methoxycarboxyloxy- oder ein Methoxyradikal  $R'O^\bullet$  gebildet wird. Dieses Radikal reagiert mit dem Boran und liefert ein nucleophiles Alkylradikal  $R^\bullet$ , das sich an den Radikalfänger addiert. Das radikalische Additionsprodukt ist aufgrund der elektronenziehenden Gruppe (EWG) elektrophil und reagiert daher rasch mit der elek-



Schema 3. Mechanismus der radikalischen Kettenreaktion für die konjugierte Addition von *B*-Alkylcatecholboranen an aktivierte Olefine ( $R$  = Alkyl; EWG = elektronenziehende Gruppe;  $R'O^\bullet$  =  $MeOCO^\bullet$ ,  $MeO^\bullet$ ).

tronenreichen Thiocarbonylgruppe von PTOC-OMe. Dieser Mechanismus weist einige Parallelen zur Zinnhydrid-vermittelten Reaktion auf: Die Abstraktion eines Halogenatoms durch das Zinnradikal wird ersetzt durch die Reaktion eines Alkoxyradikals mit einem *B*-Alkylcatecholboran. Die drei Radikale, die in der Reaktionskette vorkommen, weisen alle unterschiedliche Reaktivitäten auf und erfüllen so die von Giese aufgestellten Selektivitätskriterien.<sup>[1a, 2d]</sup>

Das vorgestellte Verfahren ist unserer Ansicht nach eine wertvolle Alternative zur Zinnhydrid-vermittelten radikalischen C-C-Verknüpfung. Hohe Ausbeuten in intermolekula-

ren C-C-Verknüpfungen konnten in einem einfachen Einpotfverfahren erzielt werden und die langsame Zugabe der Reaktanten war nicht nötig, wenn aktivierte Radikalfänger eingesetzt wurden. Zudem verläuft die Reaktion nichtreduktiv und führt zu Produkten, die eine Pyridylsulfanylgruppe tragen, welche leicht entfernt oder eine Vielzahl von anderen funktionellen Gruppen umgewandelt werden kann, wie Barton in zahlreichen Beispielen gezeigt hat.<sup>[13]</sup> Da die Radikalvorstufen durch eine Hydroborierung gebildet werden, sollten man von der Chemo- und Regioselektivität dieser Reaktion profitieren können und darüber hinaus sollte aus dem gleichen Grund das von uns vorgestellte Verfahren über die inter- und intramolekulare radikalische Addition einen einfachen und effizienten Zugang zu hochfunktionalisierten Systemen eröffnen. Die Anwendung dieses Verfahrens auf Reaktionskaskaden mit Polyenen als Ausgangsprodukt wird zurzeit untersucht. Schließlich sollte die enantioselektive Hydroborierung prochiraler Alkene optisch aktive Zwischenprodukte liefern und somit die Herstellung enantiomerenangereicherter Verbindungen ermöglichen.

### Experimentelles

**Sulfidierung von *B*-Alkylcatecholboranen:** Catecholboran (0.64 mL, 6.0 mmol) wurde bei 0 °C zu einer Lösung des Olefins (3.0 mmol) und von *N,N*-Dimethylacetamid (28.0 µL, 0.3 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.0 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Methanol (0.15 mL, 3.6 mmol) wurde bei 0 °C zugesetzt und die Lösung 15 min bei Raumtemperatur gerührt. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde im Vakuum und unter strengem Ausschluss von O<sub>2</sub> abgezogen.<sup>[14]</sup> Eine gelbe PTOC-OMe-Lösung (9.0 mmol), frisch hergestellt durch 1 h Rühren einer Lösung des Natriumsalzes von *N*-Hydroxypyridin-2-thion (1.41 g, 9.45 mmol) und Chlorameisensäuremethylester (0.7 mL, 9.0 mmol) in Benzol (15 mL) im Dunkeln, sowie anschließend *N,N'*-Dimethylpropylenharnstoff (DMPU; 0.36 mL, 3.0 mmol) wurden zu dem *B*-Alkylcatecholboran gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 10 °C ca. 14 h mit einer 150-W-Wolframlampe bestrahlt und dann mit 1 N NaOH (20 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und die vereinten organischen Extrakte wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc) gereinigt.

**Konjugierte Addition:** Catecholboran (0.64 mL, 6.0 mmol) wurde bei 0 °C zu einer Lösung des Olefins (3.0 mmol) und von *N,N*-Dimethylacetamid (28.0 µL, 0.3 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.0 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Methanol (0.15 mL, 3.6 mmol) wurde bei 0 °C zugesetzt und die Lösung 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Eine gelbe PTOC-OMe-Lösung (9.0 mmol), frisch hergestellt wie oben beschrieben, wurde zu dem *B*-Alkylcatecholboran gegeben und anschließend das aktivierte Alken (15.0 mmol) in Benzol (15 mL) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) im Falle des Fumarsäuredimethylesters) und DMPU (0.36 mL, 3.0 mmol). Das Reaktionsgemisch wurde bei 10 °C ca. 14 h mit einer 150-W-Wolframlampe bestrahlt und dann mit 1 N NaOH (20 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und die vereinten organischen Extrakte wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc) gereinigt.

Eingegangen am 20. September 1999 [Z14034]

- [1] a) B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon–Carbon Bonds*, Pergamon, Oxford, **1988**; b) D. P. Curran in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 715–777; c) W. B. Motherwell,

- D. Crich, *Free Radical Chain Reactions in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1992**; d) D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim, **1996**; e) J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, **1995**; f) C. Chatgililoglu, P. Renaud in *General Aspects of the Chemistry of Radicals* (Hrsg.: Z. B. Alfassi), Wiley, Chichester, **1999**, S. 501–538.
- [2] a) G. Stork, N. H. Baine, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2321–2323; b) S. D. Burke, W. F. Fobare, D. A. Armistead, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3348–3350; c) B. Giese, J. Dupuis, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 633–634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *23*, 622–623. Übersichten: Lit. [1a] und d) B. Giese, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 771–782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *23*, 753.
- [3] P. A. Baguley, J. C. Walton, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3272–3283; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3072–3082.
- [4] H. C. Brown, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3777–3779.
- [5] a) C. Ollivier, P. Renaud, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1468–1473. Ähnliche Radikalreaktionen mit Organoborverbindungen: b) C. Ollivier, R. Chuard, P. Renaud, *Synlett* **1999**, 807–809; c) N. Kihara, C. Ollivier, P. Renaud, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1419–1422.
- [6] Diese Arbeit wurde beim Treffen der Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (Basel, 12. Oktober 1999) vorgestellt; Abstract: C. Ollivier, P. Renaud, *Chimia* **1999**, *53*, 368.
- [7] Wir konnten kürzlich zeigen, dass bei der Reaktion von *B*-Catecholboranen mit stabilen Aminoxyradikalen wie dem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-*N*-oxyl (TEMPO)-Radikal in glatter Reaktion Alkylradikale gebildet werden.<sup>[5b]</sup>
- [8] Alkylborane reagieren bekanntermaßen sehr effizient mit Heteroatomradikalen wie Alkoxyradikalen; Übersichten: H. C. Brown, M. M. Midland, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 702–710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 692; A. Ghosez, B. Giese, H. Zipse in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th Ed. 1952–*, Vol. E19a, **1989**, S. 753–765. Reaktionen mit Kohlenstoff-Radikalen wurden bisher nicht beobachtet, von einer kürzlich beschriebenen intramolekularen Reaktion abgesehen: R. A. Batey, D. V. Smil, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1912–1915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1798–1800.
- [9] M. Newcomb, M. U. Kumar, J. Boivin, E. Crépon, S. Z. Zard, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 45–48; A. L. J. Beckwith, I. G. E. Davison, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 49–52.
- [10] A. L. J. Beckwith, B. P. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4415–4416; A. L. J. Beckwith, B. P. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 230–234.
- [11] C. E. Garrett, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3224–3225.
- [12] B. Giese, W. Damm, F. Wetterich, H.-G. Zeitz, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1863–1866.
- [13] D. H. R. Barton, C. Y. Chern, J. C. Jaszberenyi, *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 407–425, zit. Lit.
- [14] Das Abdampfen des CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führte bei tertiären Radikalen zu besseren Ergebnissen. Bei primären und sekundären Alkylradikalen wurden ähnliche Ausbeuten auch ohne das Entfernen des Lösungsmittels erzielt. Für die konjugierte Addition wurde das Lösungsmittel nicht entfernt.