

# Additionsreaktionen mit 3-Methoxyalkyl-Radikalen. Eine neue synthetische Methode zur Umwandlung von Cyclopropanen

Bernd Giese\* und Wolfgang Zwick

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

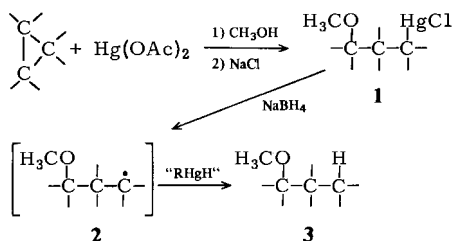
Eingegangen am 26. Februar 1979

Die Umsetzung der (3-Methoxyalkyl)quecksilberchloride **4** und **7** mit  $\text{NaBH}_4$  (Methode A) oder  $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$  (Methode B) in Gegenwart elektronenarmer Alkene **5a–m** liefert die Addukte **6a–m** und **8a–m**. Die Ausbeuten dieser C–C-Verknüpfungsreaktion hängen von der Konstitution der Alkene und des Borhydrids ab (s. Tab. 1). Für diese neue Synthesemethode wird ein Radikalkettenmechanismus vorgeschlagen.

## Addition Reactions of 3-Methoxyalkyl Radicals. A New Synthetic Method of Cyclopropane Transformation

The (3-methoxyalkyl)mercury chlorides **4** and **7** react with  $\text{NaBH}_4$  (method A) or  $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$  (method B) in the presence of electron deficient alkenes **5a–m** to form the products **6a–m** and **8a–m**. The yields of this C–C-formation reaction depend on the structure of the alkenes and borohydrides (table 1). A radical chain mechanism is proposed for this new synthetic method.

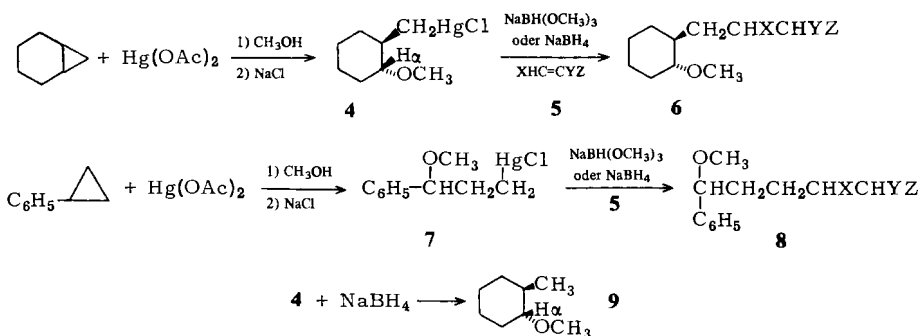
Aus Cyclopropanen und Quecksilberacetat entstehen in Methanol (3-Methoxyalkyl)quecksilbersalze **1**<sup>1)</sup>. Ihre Umsetzung mit  $\text{NaBH}_4$  liefert die Reduktionsprodukte **3**<sup>2)</sup>. Ähnlich wie die unsubstituierten Alkyl-<sup>3)</sup> und die (2-Methoxyalkyl)quecksilbersalze<sup>3)</sup> wird **3** vermutlich in einer H-Übertragung durch Organoquecksilberhydride auf die Radikale **2** gebildet.



In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob (3-Methoxyalkyl)quecksilbersalze **1** analog den unsubstituierten Organoquecksilbersalzen<sup>4)</sup> und den (2-Methoxyalkyl)-quecksilbersalzen<sup>5)</sup> in einer synthetisch nutzbaren C–C-Verknüpfungsreaktion die Alkene **5** angreifen.

## Synthesen

Als (3-Methoxyalkyl)quecksilbersalze wurden die Addukte **4** bzw. **7** aus Norcaran bzw. Phenylcyclopropan mit Quecksilberacetat in 90- bzw. 79proz. Ausbeute hergestellt.



Analog den entsprechenden Alkoholen<sup>6)</sup> und Amiden<sup>7)</sup> besitzt der Ether **4** *trans*-Struktur, wie die physikalischen Daten des Reduktionsproduktes **9** zeigen. So erscheint im NMR-Spektrum das Signal von  $\text{H}_\alpha$  bei relativ hohem Feld ( $\delta = 2.65$ ) als stark verbreitertes Multipllett (Halbwertsbreite 16 Hz). Dies ist für *trans*-2-Alkylcyclohexylether typisch<sup>5)</sup>. Ebenso stimmen IR-Spektrum und Brechungsindex mit der literaturbekannten<sup>8)</sup> *trans*-Verbindung **9** überein.

Die Umsetzung der (3-Methoxyalkyl)quecksilbersalze **4** und **7** in Methylenchlorid mit den Alkenen **5a–m** und  $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ , gelöst in Ethylenglycol-dimethylether, liefert die Produkte **6a–m** und **8a–m** in mäßigen bis guten Ausbeuten (s. Tab. 1, Metho-

Tab. 1. Umsetzung der Organoquecksilbersalze **4** und **7** mit den Alkenen **5a–m** und  $\text{NaBH}_4$  (Methode A) bzw.  $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$  (Methode B) in Methylenchlorid bei 298 K, zu **6a–m** und **8a–m**

Alken	X	Y	Z	Ausbeute an			
				6 (%)		8 (%)	
				Methode A	Methode B	Methode A	Methode B
<b>5a</b>	H	H	CN	80	55	90	71
<b>b</b>	H	H	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	76	52	77	63
<b>c</b>	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	34	25	38	22
<b>d</b>	H	$\text{CH}_3$	CN	80	67	70	55
<b>e</b>	H	$\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	68	53	67	45
<b>f</b>	H	Cl	CN	76	70	87	79
<b>g</b>	H	Cl	Cl	44	36	51	31
<b>h</b>	CN	H	CN <sup>a)</sup>	84	45	90	80
<b>i</b>	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	H	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ <sup>a)</sup>	80	76	95	83
<b>j</b>	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	H	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ <sup>b)</sup>	35	27	42	32
<b>k</b>	$\text{CH}_3$	H	CN	22	19	21	c)
<b>l</b>	$\text{CH}_3$	H	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	13	10	12	6
<b>m</b>	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	60	40	67	65

a) Die Nitril- bzw. Estergruppen sind *trans*-ständig.

b) Die Estergruppen sind *cis*-ständig.

c) Das Produkt war stark verunreinigt und konnte nach Methode B nicht analysenrein isoliert werden.

de B). Diese Arbeitsweise in homogener Phase stellt die optimale Reaktionsbedingung für Umsetzungen der (2-Methoxyalkyl)quecksilbersalze dar<sup>5)</sup>. Überraschenderweise erhielten wir jedoch mit **4** und **7** höhere Ausbeuten an **6** und **8**, wenn anstelle von  $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ , gelöst in Ethylenglycol-dimethylether, eine wäßrige  $\text{NaBH}_4$ -Lösung verwendet wurde (s. Tab. 1, Methode A). Der Anteil an Nebenprodukten war in dieser zweiphasigen Arbeitsweise meist so gering, daß einfache Destillation zu analysereinen Substanzen führte.

Bei den Reaktionen des Organoquecksilbersalzes **4** mit den Alkenen **5a–m** in Gegenwart von Borhydriden bleibt die *trans*-Anordnung der Substituenten am Cyclohexanring erhalten. Dies belegen die stark verbreiterten Signale (Halbwertsbreite 16–17 Hz) der dem Sauerstoff benachbarten tertiären Protonen von **6a–m**, die im NMR-Spektrum bei rel. hohem Feld absorbieren (s. Tab. 2)<sup>5)</sup>.

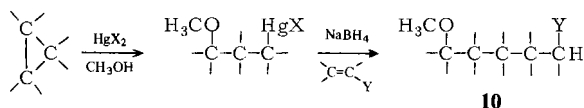
## Diskussion

Der Substituenteneinfluß der Alkene auf die Bildung der Reaktionsprodukte **6** und **8** zeigt die gleiche Abstufung wie die Umsetzungen von (2-Methoxyalkyl)quecksilbersalzen<sup>5)</sup>. Die höchsten Ausbeuten werden mit nitrilsubstituierten Alkenen erhalten, die beim Substituentenwechsel zu Ester-, Chlor- und Phenylgruppen schrittweise abnehmen. So sinkt in den Reaktionen der (3-Methoxyalkyl)quecksilbersalze **4** und **7** die Ausbeute von 80 bzw. 90% (Acrylonitril) über 76 bzw. 77% (Acrylester) und 44 bzw. 51% (1,1-Dichlorethen) auf 34 bzw. 38% (Styrol) ab (s. Tab. 1, Methode A). Dabei ist in allen Fällen die zweiphasige Reaktionsweise (Methode A) günstiger als die Umsetzung in homogener Lösung (Methode B).

Eine Methylgruppe am Alken **5** führt zu einer Ausbeuteminderung von 10–20%, wenn der Substituent zum radikalisch angegriffenen vinyllischen C-Atom benachbart ist. Dagegen senkt eine Methylgruppe am primär attackierten vinyllischen C-Atom die Ausbeute um 60–70% (s. Tab. 1). Dies zeigt den sterischen<sup>9)</sup> und elektronischen<sup>10)</sup> Einfluß der Methylgruppe auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkene mit nucleophilen<sup>11)</sup> Radikalen des Typs **2**.

Wie die (2-Methoxyalkyl)quecksilbersalze liefern auch **4** und **7** mit dem Fumarester **5i** deutlich höhere Produktausbeuten (80 bzw. 95%, Methode A) als mit dem Maleinester **5j** (35 bzw. 42%, Methode A). Möglicherweise beruht diese Ausbeuteminderung um 50% auf der Verdrillung der *cis*-ständigen Estergruppe im Maleinester, die zu einer Abschwächung ihres Elektronenzuges auf die Doppelbindung führt.

Wegen der glatten Umsetzung von Cyclopropanen mit Quecksilbersalzen<sup>11)</sup> stellt diese Reaktion eine neue Methode dar, um aus Cyclopropanen 1,5-disubstituierte Alkane **10** zu synthetisieren.



Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: In CDCl<sub>3</sub>-Lösung, Varian A 60, Varian EM 360, Varian XL 100. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 527. – Gaschromatographie: Perkin-Elmer Sigma 3, Carlo-Erba FTV-2150 mit SE-30, 15proz., und Silicon OV-11 belegten Säulen.

**1-(Chlormercurimethyl)-2-methoxycyclohexan (4):** Die Lösung von 49.8 g (156 mmol) Quecksilberacetat in 700 ml Methanol wurde bei Raumtemp. mit 15.0 g (156 mmol) Norcaran versetzt. Abdestillation des Lösungsmittels und der entstandenen Essigsäure nach 6 d lieferte 61 g eines farblosen Öls, das in 150 ml Methylenchlorid aufgenommen wurde. Es wurde filtriert und nochmals eingengt. Die Lösung des in 50 ml Methanol gelösten Rückstands tropfte man zu 150 ml einer wäßrigen Lösung, die 20 g (350 mmol) Natriumchlorid enthält. Nach 12 h wurde mit Methylenchlorid extrahiert, getrocknet und eingengt. Aus dem so erhaltenen Öl kristallisierten 51.0 g (90%) des analysenreinen Organoquecksilberchlorids **4** als farblose Kristalle mit Schmp. 38–39°C. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 0.8–2.9 (m, CH<sub>2</sub>, CH), 3.39 (s, OCH<sub>3</sub>).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ClHgO (363.3) Ber. C 26.45 H 4.16 Gef. C 26.52 H 4.14

**trans-1-Methoxy-2-methylcyclohexan (9):** Zu 1.1 g (3.0 mmol) **4**, gelöst in 10 ml Methylenchlorid, wurden rasch 760 mg (20 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 2 ml Wasser gegeben. Es wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann die Methylenchloridlösung dekantiert und die wäßrige Phase 2mal mit je 10 ml Methylenchlorid gewaschen. Destillation der vereinigten und getrockneten organischen Phasen lieferte bei 40°C/12 Torr 310 mg (80%) **9**. IR-Spektrum und Brechungsindex stimmten mit den Literaturdaten<sup>8)</sup> der *trans*-Verbindung überein. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 0.97 (d, CH<sub>3</sub>), 2.65 (m, H<sub>2</sub>), 3.36 (s, OCH<sub>3</sub>).

**3-(Chlormercuri)-1-methoxy-1-phenylpropan (7):** 31.5 g (99 mmol) Quecksilberacetat und 11.1 g (94 mmol) Phenylcyclopropan in 350 ml Methanol reagierten 9 d bei Raumtemperatur. Danach wurden das Lösungsmittel und die gebildete Essigsäure bei 15 Torr abdestilliert. Die zurückbleibende farblose Flüssigkeit wurde in 30 ml Methanol aufgenommen und die Lösung in eine auf 0°C gekühlte Lösung von 11.6 g (200 mmol) NaCl in 150 ml Wasser getropft. Der abfiltrierte und getrocknete Niederschlag ergab nach Umkristallisieren aus 150 ml Methanol 28.6 g (79%) farblose Kristalle mit Schmp. 88–90°C (Lit.<sup>12)</sup> 82°C). – IR: 1080 cm<sup>-1</sup> (OCH<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.52–2.47 (m, CH<sub>2</sub>), 3.29 (s, OCH<sub>3</sub>), 4.13 (t, CH), 7.33 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ClHgO (385.2) Ber. C 31.18 H 3.40 Gef. C 31.15 H 3.42

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von **6a–m** und **8a–m**

**Methode A:** 1.5 mmol Organoquecksilbersalz **4** bzw. **7** und 30 mmol Alken **5a–m**, gelöst in 10 ml Methylenchlorid, wurden bei Raumtemp. rasch mit einer Suspension von 400 mg (10 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 1.5 ml Wasser versetzt. Bei größeren Ansätzen empfiehlt sich Eiskühlung, weil die Reaktionen stark exotherm sind. Arbeiten unter Stickstoff war nur bei Umsetzungen mit Styrol (**5c**) notwendig. Nach 10 min wurden weitere 100 mg (2.5 mmol) NaBH<sub>4</sub> zugegeben und nach 1 h Reaktionszeit die Methylenchloridlösung über MgSO<sub>4</sub> filtriert. Zweimaliges Waschen der wäßrigen Phase mit je 10 ml Methylenchlorid und anschließende Destillation lieferte die Reaktionsprodukte **6a–m** bzw. **8a–m** (Ausbeuten in Tab. 1).

Meist genügte einmalige Destillation, um analysenreine Produkte zu erhalten. Physikalische Daten und Elementaranalysen stehen in Tab. 2.

**Methode B:** 3.0 mmol Organoquecksilbersalz **4** bzw. **7** und 60 mmol Alken **5a–m**, gelöst in 20 ml Methylenchlorid, wurden bei Raumtemp. rasch mit einer Lösung von 1.9 g (15 mmol) NaBH(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 10 ml Ethylenglycol-dimethylether versetzt. Bei größeren Ansätzen empfiehlt sich Eiskühlung, weil die Reaktionen unter Wärmeentwicklung ablaufen. Arbeiten unter Stickstoff war nur bei Umsetzungen mit Styrol notwendig. Nach 3 h bei Raumtemp. wurde zentrifugiert.

Tab. 2. Siedepunkte ( $^{\circ}\text{C}$  Badtemp./Torr), einige IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und NMR-Daten ( $\delta$ ,  $\text{H}_a$  ist das zur Methoxygruppe  $\alpha$ -ständige tert. Proton) sowie Analysen der Syntheseprodukte **6a** – **m** und **8a** – **m**

		Sdp.	IR		NMR		Summenformel	Analyse		
			$\text{V}_{\text{C}=\text{O}}$	$\text{V}_{\text{C}=\text{N}}$	$\text{H}_a$	$\text{OCH}_3$	(Molmasse)	C	H	N
<b>6a</b>	2-Methoxy-1-cyclohexanbutannitril	80/0.06		2250	2.73	3.31	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}$ (181.3)	Ber. 72.88 Gef. 72.69	10.56 10.41	7.73 7.68
<b>6b</b>	2-Methoxy-1-cyclohexanbutansäure-methylester	70/0.06	1742		2.77	3.33	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (214.3)	Ber. 67.26 Gef. 67.03	10.35 10.26	
<b>6c</b>	[3-(2-Methoxycyclohexyl)propyl]benzol	90/0.06			2.72	3.32	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$ (232.4)	Ber. 82.70 Gef. 82.72	10.41 10.41	
<b>6d</b>	2-Methoxy- $\alpha$ -methyl-1-cyclohexanbutannitril	85/0.06		2253	2.70	3.30	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}$ (195.3)	Ber. 73.80 Gef. 73.94	10.84 10.72	7.17 7.09
<b>6e</b>	2-Methoxy- $\alpha$ -methyl-1-cyclohexanbutansäure-methylester	75/0.06	1740		2.70	3.33	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (228.3)	Ber. 68.39 Gef. 68.16	10.59 10.53	
<b>6f</b>	$\alpha$ -Chlor-2-methoxycyclohexanbutannitril	105/0.06		2255	2.75	3.33	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ClNO}$ (215.7)	Ber. 61.24 Gef. 60.99	8.41 8.38	6.49 6.52
<b>6g</b>	1-(3,3-Dichlorpropyl)-2-methoxycyclohexan	80/0.06			2.75	3.33	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}$ (225.2)	Ber. 53.34 Gef. 53.63	8.06 8.18	
<b>6h</b>	2-(2-Methoxycyclohexylmethyl)butandinitril	145/0.06		2260	2.76	3.33	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (206.3)	Ber. 69.87 Gef. 70.05	8.79 8.82	13.58 13.33
<b>6i</b>	2-(2-Methoxycyclohexylmethyl)butandisäure-diethylester	140/0.06	1740		2.80	3.31	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_5$ (300.4)	Ber. 63.97 Gef. 63.90	9.39 9.35	
<b>6k</b>	2-Methoxy- $\beta$ -methyl-1-cyclohexanbutannitril	110/0.06		2250	2.70	3.33	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}$ (195.3)	Ber. 73.80 Gef. 73.77	10.84 10.90	7.17 6.94
<b>6l</b>	2-Methoxy- $\beta$ -methyl-1-cyclohexanbutansäure-methylester	110/0.06	1740		2.70	3.32	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (228.3)	Ber. 68.39 Gef. 68.13	10.59 10.72	
<b>6m</b>	2-(2-Methoxycyclohexylmethyl)-3-methylbutandisäure-diethylester	120/0.06	1734		2.76	3.30	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (314.4)	Ber. 64.94 Gef. 65.23	9.62 9.59	

Tab. 2 (Fortsetzung)

	Sdp.	IR		NMR		Summenformel (Molmasse)	C	Analyse	
		$\nu_{C=O}$	$\nu_{C\equiv N}$	$H_a$	$OCH_3$			H	N
<b>8a</b> 6-Methoxy-6-phenylhexanitril	90/0.06		2255	4.14	3.22	$C_{13}H_{17}NO$ (203.3)	Ber. 76.81 Gef. 76.59	8.43 8.08	6.89 6.73
<b>8b</b> 6-Methoxy-6-phenylhexansäure- methylester	80/0.06	1745		4.15	3.22	$C_{14}H_{20}O_3$ (236.3)	Ber. 71.16 Gef. 70.98	8.53 8.65	
<b>8c</b> 1-Methoxy-1,5-diphenylpentan	110/0.06			4.09	3.18	$C_{18}H_{22}O$ (254.3)	Ber. 84.99 Gef. 84.70	8.72 8.97	
<b>8d</b> 6-Methoxy-2-methyl-6-phenylhexanitril	90/0.06		2242	4.09	3.19	$C_{14}H_{19}NO$ (217.3)	Ber. 77.38 Gef. 77.23	8.61 8.78	6.45 6.47
<b>8e</b> 6-Methoxy-2-methyl-6-phenylhexansäure- methylester	90/0.06	1737		4.02	3.16	$C_{15}H_{22}O_3$ (250.3)	Ber. 71.97 Gef. 71.67	8.86 8.85	
<b>8f</b> 2-Chlor-6-methoxy-6-phenylhexanitril	105/0.06		2260	4.12	3.22	$C_{13}H_{16}ClNO$ (237.7)	Ber. 65.68 Gef. 65.47	6.78 6.90	5.89 6.05
<b>8g</b> 1,1-Dichlor-5-methoxy-5-phenylpentan	85/0.06			4.10	3.18	$C_{12}H_{16}Cl_2O$ (247.2)	Ber. 58.31 Gef. 58.57	6.52 6.53	
<b>8h</b> 2-(3-Methoxy-3-phenylpropyl)butandinitril	150/0.06		2260	4.14	3.18	$C_{14}H_{16}N_2O$ (228.3)	Ber. 73.66 Gef. 73.35	7.06 7.06	12.27 11.99
<b>8i</b> 2-(3-Methoxy-3-phenylpropyl)butandisäure- diethylester	140/0.06	1736		4.10	3.17	$C_{18}H_{26}O_5$ (322.4)	Ber. 67.06 Gef. 66.96	8.13 8.18	
<b>8k</b> 6-Methoxy-3-methyl-6-phenylhexanitril	115/0.06		2260	4.07	3.18	$C_{14}H_{19}NO$ (217.3)	Ber. 77.38 Gef. 77.23	8.81 8.81	6.45 6.33
<b>8l</b> 6-Methoxy-3-methyl-6-phenylhexansäure- methylester	110/0.06	1740		4.08	3.19	$C_{15}H_{22}O_3$ (250.3)	Ber. 71.97 Gef. 71.69	8.86 8.78	
<b>8m</b> 2-(3-Methoxy-3-phenylpropyl)-3-methyl- butandisäure-diethylester	145/0.06	1733		4.10	3.20	$C_{19}H_{28}O_5$ (336.4)	Ber. 67.83 Gef. 67.84	8.39 8.40	

giert oder filtriert, der Rückstand zweimal mit je 20 ml Methylenchlorid gewaschen, und die organischen Lösungen wurden eingengt. Destillation lieferte die Produkte **6a–m** bzw. **8a–m** (s. Tab. 1).

Mehrmalige Destillation oder Chromatographie lieferte analysenreine Substanzen (Tab. 2).

## Literatur

- <sup>1)</sup> K. P. Zeller, H. Straub und H. Leditschke in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. XIII/2b, Thieme, Stuttgart 1974.
- <sup>2)</sup> C. H. De Puy und R. H. Mc Girk, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2366 (1973).
- <sup>3)</sup> C. L. Hill und G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. **96**, 870 (1974).
- <sup>4)</sup> B. Giese und J. Meister, Chem. Ber. **110**, 2588 (1977).
- <sup>5)</sup> B. Giese und K. Heuck, Chem. Ber. **112**, 3759 (1979), voranstehend.
- <sup>6)</sup> R. Y. Levina, V. N. Kostin und T. K. Ustynyuk, J. Gen. Chem. SSSR (Engl.) **30**, 383 (1960).
- <sup>7)</sup> V. I. Sokolov, N. B. Rodina und O. A. Reutov, J. Org. Chem. SSSR (Engl.) **3**, 2038 (1967).
- <sup>8)</sup> W. G. Dauben und G. H. Berezin, J. Am. Chem. Soc. **85**, 468 (1963).
- <sup>9)</sup> C. Rüchardt, Angew. Chem. **82**, 845 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 830 (1970); B. Giese und J. Meixner, Tetrahedron Lett. **1977**, 2779.
- <sup>10)</sup> B. Giese und J. Meixner, Angew. Chem. **91**, 167 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 154 (1979).
- <sup>11)</sup> F. Minisci, Top. Curr. Chem. **62**, 1 (1976); B. Giese und J. Meister, Angew. Chem. **89**, 178 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 178 (1977).
- <sup>12)</sup> R. Y. Levina, V. N. Kostin und V. A. Tartakovsky, J. Gen. Chem. SSSR (Engl.) **27**, 959 (1957).

[66/79]