

Tabelle 2. Versuche zur Polymerisation von Ethen mit heterogenen Katalysatorsystemen [a].

System [6]	T [°C]	t [min]	PE [g]
MgOTi/Al(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	80	120	—
MgOTi/EtAl(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	40	120	52
MgOTi/Al(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	40	120	—

[a] Alle Versuche in Toluol, Titankomponente 10<sup>-3</sup> mol/L, Aluminiumkomponente 10<sup>-2</sup> mol/L.

vaev et al. entsteht aus Titan-tetrachlorid und Trimethylsilyllithium ein Tetrakis(trimethylsilyl)titan, welches bei 0°C zerfällt<sup>[7]</sup>. Beim System TiCl<sub>4</sub>/Al(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O erhielten wir ähnliche Ergebnisse. Ein Tetrakis(trimethylsilyl)titan sollte jedoch als Katalysator aufgrund der sterischen Abschirmung durch die vier Trimethylsilylgruppen nicht geeignet sein. Bessere Angriffsmöglichkeiten für ein Olefin sollte eine nur teilweise silylierte Titanverbindung bieten. Aus diesem Grund verwendeten wir Titan-tetrachlorid im Überschuss; wegen der erwarteten Thermolabilität der Trimethylsilyl-Titan-Chlor-Verbindungen wurde bei -30°C gearbeitet. Um Persilylierung zu vermeiden, wurde Titan-tetrachlorid vorgelegt und dazu die Aluminiumkomponente getropft. Unter diesen Bedingungen ist auch bei Abwesenheit eines Alkylierungsmittels eine Ethenaufnahme zu beobachten (Tabelle 3). Die Aktivität hängt vom Ver-

Tabelle 3. Versuche zur Polymerisation von Ethen mit dem System TiCl<sub>4</sub>/Al(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O [a].

TiCl <sub>4</sub> [mol]	Al(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O [mol]	t [min]	PE [g]
1.5·10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	90	0.05
10 <sup>-2</sup>	3·10 <sup>-3</sup>	120	1.4
10 <sup>-2</sup>	5·10 <sup>-3</sup>	60	13
5·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	60	7
10 <sup>-2</sup>	4·10 <sup>-3</sup>	60	23

[a] Alle Versuche in Pentan bei -30°C.

hältnis TiCl<sub>4</sub>/Al(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O ab, die besten Ergebnisse wurden bisher bei einem Verhältnis von 5:2 erzielt. Dies ist der erste Katalysator, bei dem zumindest im ersten Polymerisationsschritt keine Übergangsmetall-Kohlenstoff-, sondern eine Übergangsmetall-Silicium-Bindung vorliegen dürfte. Im Gegensatz zu den üblichen Ziegler-Natta-Systemen wird hier die Aluminiumkomponente im Unterschuss verwendet. Bemerkenswert ist auch die tiefe Polymerisationstemperatur.

#### Arbeitsvorschrift

a) Lösliches Katalysatorsystem: Die Titankomponente wird in einem 1 L-Polymerisationsgefäß in Toluol vorgelegt, die Aluminiumkomponente, in Toluol gelöst, dazugegeben, und Ethen mit einem Überdruck von 150 mbar eingeleitet. Die Polymerisation wird durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Nach Filtration wird das Polymerat mit Methanol, das einige mL konz. Salzsäure enthält, gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet.

b) Heterogenes Katalysatorsystem: Man läßt beide Katalysatorkomponenten in einem 50 mL-Kolben unter Schutzgas vorreagieren. Nach 30 min gibt man die Mischung in ein 1 L-Polymerisationsgefäß und verfährt wie bei a).

c) System TiCl<sub>4</sub>/Al(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O: In einem 300 mL-Kühlmantelgefäß wird TiCl<sub>4</sub> in Pentan vorgelegt, die Lösung auf -30°C abgekühlt und dabei mit Ethen gesättigt.

Anschließend wird in Pentan gelöstes Al(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O mit einer Spritze über eine Serumkappe zugegeben. Der Ethenüberdruck beträgt 150 mbar. Abbruch und Aufarbeitung erfolgen wie bei a).

Eingegangen am 17. Juli 1980 [Z 784b]

- [1] K. Ziegler et al. veröffentlichten von 1927-1953 ca. 32 Artikel und Patentschriften, beginnend mit DRP 487727 (1930), endend mit Belg. Pat. 527736 (1954).
- [2] L. Rösch, Angew. Chem. 89, 497 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 480 (1977); L. Rösch, G. Altnau, J. Organomet. Chem. 195, 47 (1980).
- [3] Hergestellt durch stöchiometrische Umsetzung von Al(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O mit AlCl<sub>3</sub> in Pentan.
- [4] J. Boor: Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations. Academic Press, New York 1979.
- [5] L. Rösch, G. Altnau, W. Erb, J. Pickardt, N. Bruncks, J. Organomet. Chem. 197, 51 (1980).
- [6] Als Titankomponente wurde ein Magnesium-fixierter Katalysator verwendet, der durch Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Magnesiummethanolat in Hexan bei 60°C hergestellt wurde. Prof. K.-H. Reichert, Technische Universität Berlin, danken wir für diesen Katalysator.
- [7] G. A. Razuvau, V. N. Latyaeva, L. I. Vyshinskaya, A. V. Malysheva, G. A. Vasil'eva, Dokl. Akad. Nauk SSSR 237, 605 (1977).

#### Eine ungewöhnliche, doppelte intramolekulare Cyclisierung – Strukturanalyse des 2,6-Dibrom-4,8-dimethyl-tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-3,7-dions<sup>[\*\*]</sup>

Von Krystina Kratzat, Franz W. Nader und Thea Schwarz<sup>[†]</sup>

Professor Karl Freudenberg zum 95. Geburtstag gewidmet

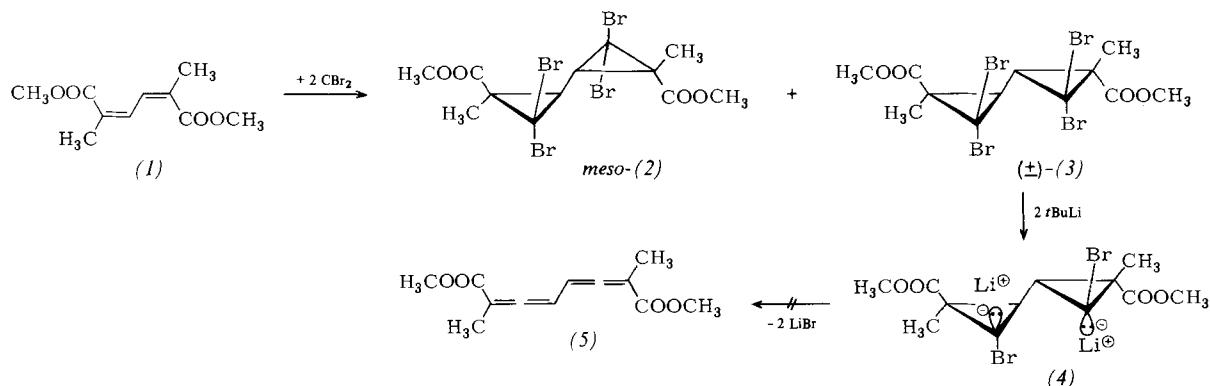
Bei unseren strukturchemischen Untersuchungen an Cumulenen<sup>[1]</sup> suchten wir Zugang zu Bisallen-1,6-dicarbonsäure-Derivaten. Am aussichtsreichsten erschien die klassische Herstellung von Allenen aus 1,1-Dihalogencyclopropanen nach der Doering-Methode<sup>[2]</sup>. Auf diesem Weg gelang es, neben einer Vielzahl von Allen-Derivaten<sup>[3a]</sup> erstmals Pentatetraene zu synthetisieren<sup>[3b]</sup>, daneben wurden so auch acyclische<sup>[4a]</sup> und cyclische<sup>[4b]</sup> Bisallene hergestellt. Damit sollte ein Syntheseweg für den Bisallen-dicarbonsäurediester (5) zur Verfügung stehen, wenn man von den Tetrabrombicyclopolydicarbonsäureestern (2) und (3) ausgeht.

Die doppelte Dibromcarbenaddition an (Z,Z)-2,5-Dimethylmuconsäuredimethylester<sup>[5]</sup> (1) gelang phasentransferkatalysiert bei 50-70°C mit etwa 20% Gesamtausbeute. Durch säulenchromatographische Trennung konnten neben den erwarteten Stereoisomeren *meso*-(2) und (±)-(3) noch zwei weitere diastereomere Addukte rein erhalten werden, die als Folge der partiellen Isomerisierung von (Z,Z)-(1) zu (E,E)-(1) auftraten. Die konfigurative Zuordnung war auf spektroskopischem und chemischem Wege möglich<sup>[6]</sup>.

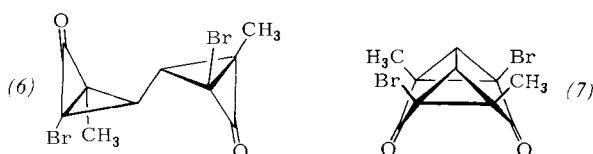
Setzt man (3) mit *tert*-Butyllithium (*t*BuLi) oder Lithium-diisopropylamid bei -60°C in Ether um, so erhält man ein kristallines Produkt, das nach Elementaranalyse und dem Massenspektrum die Bruttozusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aufweist. Nach den NMR-spektroskopischen Daten muß diese Verbindung symmetrisch aufgebaut sein. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum enthält nur zwei Singulets im Verhältnis 1:3, die auf aliphatische Methinprotonen ( $\delta$ =3.15) und Methylgruppen ( $\delta$ =1.48) hindeuten; die Signale ähneln den entsprechenden im Edukt (3). Das <sup>13</sup>C-

[†] Priv.-Doz. Dr. F. W. Nader, Dr. K. Kratzat, T. Schwarz  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



NMR-Spektrum zeigt Signale für fünf verschiedene C-Atome. Aufgrund ihrer Lage und der Off-Resonance-Entkopplung konnte folgende Zuordnung getroffen werden:  $\text{C}=\text{O}$  ( $\delta = 196.75$ ), Methin- $\text{C}-\text{H}$  (40.21),  $\text{CH}_3$  (13.46), sowie zwei aliphatische, quartäre C-Atome (43.66, 37.19). Damit kann eindeutig ausgeschlossen werden, daß die Metallierung von (3) zur Bildung eines Allenystems führt. Vielmehr muß das Produkt durch intramolekulare Kondensation eines aus der Metallierung von (3) resultierenden Dicarbanions mit den beiden Esterfunktionen entstehen. Erfolgt diese Kondensation auf der  $\alpha$ -Bromcarbanion-Zwischenstufe (4), so könnten sich die beiden Strukturen (6) und (7) ergeben; greift das Carbanion jeweils die Estergruppe am selben Cyclopropylrest an, so entsteht das hochgespannte Bis-bicyclobutanon (6), wird jeweils die Estergruppe des anderen Cyclopropylrests angegriffen, so bildet sich der Tetracyclus (7).



Die Struktur (6) läßt sich aufgrund der  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungsfrequenz von  $1748 \text{ cm}^{-1}$  (für ein Cyclopropanon wäre ca.  $1850 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten) sowie der Untersuchung der analogen Reaktion an einer Modellverbindung<sup>[7]</sup> mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen.

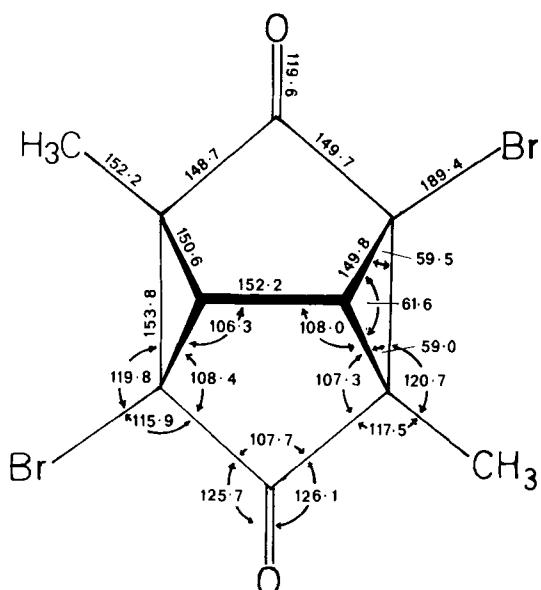
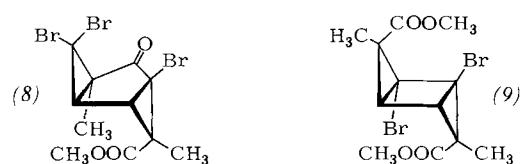


Abb. 1. Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] (gemittelte Werte) des Tetracyclus (7).

Eine Röntgen-Strukturanalyse<sup>[8]</sup> des Produktes bestätigte die vorgeschlagene Struktur (7), die nahezu  $\text{C}_2$ -Symmetrie hat.

Die carbanionische Zwischenstufe (4) ist durch den Einfluß der  $\beta$ -ständigen Esterfunktion<sup>[7]</sup> so stabil, daß sie – auch bei höherer Temperatur – nicht spontan unter  $\alpha$ -Eliminierung zum Carben reagiert; sie kann vielmehr, obwohl sterisch gehindert, die doppelte intramolekulare Cyclisierung zu (7) eingehen.

Die Strukturanalyse beweist auch die Richtigkeit der stereochemischen Zuordnung der Ausgangsverbindung (3), denn nur im ( $\pm$ )-Diastereomer befinden sich die Esterfunktionen in relativen Positionen, in denen eine doppelte intramolekulare Cyclisierung möglich ist. Die *meso*-Verbindung (2) kann dagegen nur zum tricyclischen Cyclopentanon (8) cyclisieren. Die beiden Cyclopropanringe sind darin *trans*-ständig, so daß die Zweitverknüpfung aus sterischen Gründen unmöglich ist. Tatsächlich kann (8) durch Metallierung von (2) erhalten werden; auch hier bildete sich kein Allen.



Wird (3) mit *t*BuLi bei  $0^\circ\text{C}$  in Cyclohexan metalliert, dann kann neben dem Tetracyclus (7) noch eine zweite kristalline Verbindung isoliert werden, der nach analytischen und spektroskopischen Daten<sup>[9]</sup> die Struktur des Tricyclo-[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]hexan-Derivats (9) zuzuordnen ist; unter diesen Bedingungen ist also eine zweite Kupplungsvariante – Verknüpfung der beiden  $\text{CBr}_2$ -Gruppierungen von (3) – möglich, die zur Cyclobutanbildung und damit zur „sesselanalogen“ Struktur (9) führt.

Eingegangen am 9. Dezember 1980 [Z 785]

- [1] L. Leiserowitz, F. Nader, Angew. Chem. 85, 150 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 158 (1973); Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, F. Nader, Acta Crystallogr. B 33, 3670 (1977).
- [2] W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 76, 6162 (1954).
- [3] a) L. Skattebol, Tetrahedron 23, 1107 (1967); J. Org. Chem. 31, 2789 (1966); W. R. Moore, H. R. Ward, *ibid.* 27, 4179 (1962); b) J. C. Jochims, G. Karich, Tetrahedron Lett. 1974, 4215.
- [4] a) K. Kleveland, L. Skattebol, Acta Chem. Scand. B 29, 191 (1975); b) E. V. Dehmlov, G. C. Ezimora, Tetrahedron Lett. 1970, 4047; L. Skattebol, Acta Chem. Scand. 17, 1683 (1963); R. Baker, P. J. Garratt, K. C. Nicolaou, F. Sondheimer, Tetrahedron Lett. 1972, 3425.
- [5] J. A. Elvidge, R. P. Linstead, B. A. Orkin, P. Sinis, H. Baer, D. B. Patterson, J. Chem. Soc. 1950, 2232.
- [6] K. Kratzat, Dissertation, Universität Heidelberg 1979.
- [7] Als Modellverbindung wurde der 2,2-Dibrom-1-methyl-cyclopropancarbonsäureethylester unter gleichen Bedingungen mit *t*BuLi umgesetzt. Es

fand nur ein stereospezifischer Br/H-Austausch zum *trans*-2-Brom-1-methyl-cyclopropancarbonsäureethylester statt. Dies zeigt, daß sich ein außergewöhnlich stabiles Carbanion in *syn*-Stellung zur Esterfunktion bildet, eine Tatsache, die in Einklang mit der Stereochemie der beiden Cyclisierungsprodukte (7) und (9) ist.

[8] Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c;  $a = 801.4$ ,  $b = 1073.7$ ,  $c = 1221.4$  pm,  $\beta = 97.55^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.04$  g·cm<sup>-3</sup>. Die Struktur wurde nach der direkten Methode mit der multi-solution-Technik [G. Germain, M. M. Woolson, Acta Crystallogr. B 24, 91 (1968); siehe auch H. W. Kaufman, L. Leiserowitz, ibid. B 26, 442 (1970)] gelöst. Die Positionen der H-Atome ergaben sich aus der  $|F_0 - F_c|$ -Differenzkarte. Die Verfeinerung mit 2531 Reflexen (davon 589 unbeobachtet) konvergierte bei einem  $R$ -Faktor von 5.2%.

[9] Elementaranalyse und Massenspektrum (Molpeak bei  $m/e = 380$ ) liefern die Summenformel  $C_{12}H_{14}Br_2O_4$ . <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.35$  (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.69 (s, 1H), 3.81 (s, 3H,  $OCH_3$ ); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 169.40$  ( $C=O$ ), 52.19 ( $OCH_3$ ), 49.60 (quart. C), 45.71 (quart. C), 39.02 ( $\overset{\circ}{C}H$ ), 19.01 ( $CH_3$ ).

Umlagerung (1)  $\rightarrow$  (2) ( $n = 1$ ) ist dagegen endotherm ( $\Delta\Delta H_f^\circ = +6.4$  kcal/mol).

(1b)–(1e) lassen sich analog der Synthese von (1a)<sup>[6]</sup>, ausgehend von Propargylalkohol und substituierten Alkylhalogeniden, in zwei Stufen durch basische, Cu<sup>+</sup>-katalysierte CC-Verknüpfung und anschließende selektive, katalytische *cis*-Hydrierung der  $C\equiv C$ -Dreifachbindung herstellen. Die Thermolyse von (1a)–(1e) in der Gasphase<sup>[7]</sup> führt bei ca. 260 °C zu den luftempfindlichen Aldehyden (3a)–(3d)<sup>[8]</sup> bzw. dem Keton (3e) in Ausbeuten zwischen 75 und 90% (Tabelle 1). Nicht isolierte Nebenprodukte werden nur in einem geringen Ausmaß (<3%) gebildet.

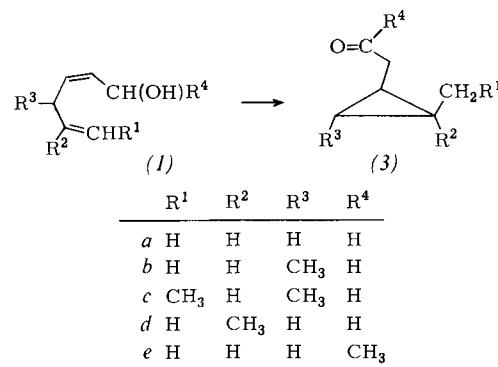


Tabelle 1. Ergebnisse der Thermolyse von (1a)–(1e) bei 263.3 °C in der Gasphase.

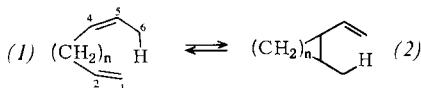
Reaktion	Halbwertszeit [min]	$\Delta G^\circ$ [kcal/mol]	Ausb. an (3) [%] [a]
(1a) $\rightarrow$ (3a)	569	43.5	82
(1b) $\rightarrow$ (3b)	40	40.7	90
(1c) $\rightarrow$ (3c)	286	42.8	85
(1d) $\rightarrow$ (3d)	490	43.4	75
(1e) $\rightarrow$ (3e)	203	42.5	85

[a] Die Ausbeute wurde gaschromatographisch (35 m-Glaskapillarsäule „Marlophen“, 1 mL He/min, Strömungsteilung 1:60, 90 °C) gegen *p*-Diethylbenzol als Standard ermittelt. Die Werte beziehen sich auf umgesetztes Edukt nach zwei Halbwertszeiten.

## Stereoselektive Cyclopropansynthesen durch „Oxy-Homodienylwasserstoffverschiebungen“<sup>[\*\*]</sup>

Von Frank-Gerrit Klärner, Wolfgang Rüngeler und Werner Maifeld<sup>[\*]</sup>

Die thermisch induzierte 1,5-Homodienylwasserstoffverschiebung (1)  $\rightleftharpoons$  (2) ( $n = 1$ ) gehört zu den intramolekularen En-Reaktionen, die bei der stereoselektiven Synthese cyclischer Verbindungen von Bedeutung sind<sup>[1]</sup>. Während bei  $n > 2$  das Gleichgewicht (1)  $\rightleftharpoons$  (2) auf der Seite des Carbocyclus liegt, verschieben bei  $n = 1$  Ringspannungseffekte das Gleichgewicht zugunsten des acyclischen Dien<sup>[2]</sup>.



Die Anwendung dieser Reaktion beschränkte sich deswegen trotz ihres einheitlichen Verlaufs bisher auf stereoselektive Olefinsynthesen (z. B. 1,4,7-Cyclononatrien<sup>[3a]</sup> oder Cecropia-Juvenilhormon<sup>[3b]</sup>). Prinzipiell sollte die Reaktion in umgekehrter Weise für stereoselektive Cyclopropansynthesen geeignet sein, wenn es gelänge, das Gleichgewicht, z. B. durch einen Substituenteneffekt, zur cyclischen Seite zu verschieben. Einen großen Effekt erwartet man, wenn sich während der Reaktion eine  $C=O$ -Doppelbindung auf Kosten einer instabilen  $C=C$ -Doppelbindung bilden kann<sup>[4]</sup>. Wir haben daher das thermische Verhalten der *cis*-2,5-Hexadien-1-ole (1a)–(1e) untersucht.

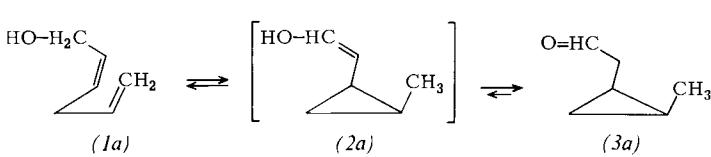
Als Primärprodukt der Wasserstoffverschiebung von (1a) sollte das Enol (2a) gebildet werden, das sich durch Enol-Keto-Tautomerisierung zum Aldehyd (3a) stabilisieren kann. Nach einer Abschätzung der Bildungsenthalpien mit Benson-Inkrementen<sup>[5]</sup> lieferte die Enol-Keto-Tautomerisierung den Energiegewinn, damit die Umlagerung (1a)  $\rightarrow$  (3a) exotherm wird ( $\Delta\Delta H_f^\circ = -8.8$  kcal/mol). Die

Die strukturelle und stereochemische Zuordnung der Produkte wurde hauptsächlich anhand der 250-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren getroffen (Tabelle 2). Besonders charakteristisch sind hier die Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J<sub>c</sub> und <sup>3</sup>J<sub>i</sub> der vicinalen, *cis*- bzw. *trans*-ständigen Cyclopropanwasserstoffatome, die durch Doppelresonanzexperimente ermittelt wurden. Erwartungsgemäß<sup>[9]</sup> findet man für (3a)–(3e)

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von (3a)–(3e) (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

(3a): $\delta = -0.44$ (q, 3-H <sup>a</sup> [a], <sup>2</sup> J <sub>gem</sub> = -4.4 Hz, <sup>3</sup> J <sub>i,1-H,3-H<sup>i</sup></sub> = <sup>3</sup> J <sub>i,2-H,3-H<sup>i</sup></sub> = 4.4 Hz), 0.56 (m, 3-H <sup>a</sup> [b], <sup>3</sup> J <sub>c,1-H,3-H<sup>i</sup></sub> = <sup>3</sup> J <sub>c,1-H,3-H<sup>i</sup></sub> = 8.7 Hz), 0.67 (m, 1,2-H), 0.80 (d, CH <sub>3</sub> ), 1.85 (m, CH <sub>2</sub> —CHO), 9.38 (t, CH <sub>2</sub> —CHO).
(3b): $\delta = -0.09$ (m, 3-H <sup>a</sup> , <sup>3</sup> J <sub>i,1-H,3-H<sup>i</sup></sub> = <sup>3</sup> J <sub>i,2-H,3-H<sup>i</sup></sub> = 4.4 Hz, <sup>3</sup> J <sub>3-H<sup>a</sup>,3-CH<sub>3</sub></sub> = 6.0 Hz), 0.44 (m, 1,2-H), 0.82 (d, 3-CH <sub>3</sub> ), 0.96 (d, 2-CH <sub>3</sub> ), 1.89 (m, CH <sub>2</sub> —HO), 9.40 (t, CH <sub>2</sub> —CHO).
(3c): $\delta = -0.05$ (m, 3-H <sup>a</sup> , <sup>3</sup> J <sub>i,1-H,3-H<sup>i</sup></sub> = <sup>3</sup> J <sub>i,2-H,3-H<sup>i</sup></sub> = 4.8 Hz, <sup>3</sup> J <sub>3-H<sup>a</sup>,CH<sub>3</sub></sub> = 6.3 Hz), 0.33 (m, 2-H, J <sub>c,1-H,2-H</sub> = 8.2 Hz), 0.52 (m, 1-H), 0.91 (t, CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ), 0.99 (d, 3-CH <sub>3</sub> ), 1.06 (m, CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ), 1.90 (m, CH <sub>2</sub> —CHO), 9.40 (t, CH <sub>2</sub> —CHO).
(3d): $\delta = -0.20$ (t, 3-H <sup>a</sup> , <sup>2</sup> J <sub>gem</sub> = -4.5 Hz, <sup>3</sup> J <sub>i,1-H,3-H<sup>i</sup></sub> = 4.5 Hz), 0.37 (dd, 3-H <sup>a</sup> , <sup>3</sup> J <sub>c,1-H,3-H<sup>i</sup></sub> = 8.2 Hz), 0.83 (s, 3-CH <sub>3</sub> ), 0.95 (s, 3-CH <sub>3</sub> ), 1.87 (m, CH <sub>2</sub> —CHO), 9.46 (t, CH <sub>2</sub> —CHO).
(3e): $\delta = -0.35$ (q, 3-H <sup>a</sup> , <sup>2</sup> J <sub>gem</sub> = -4.6 Hz, <sup>3</sup> J <sub>i,1-H,3-H<sup>i</sup></sub> = <sup>3</sup> J <sub>i,2-H,3-H<sup>i</sup></sub> = 4.6 Hz), 0.65 (m, 3-H <sup>a</sup> , J <sub>c,1-H,3-H<sup>i</sup></sub> = J <sub>c,2-H,3-H<sup>i</sup></sub> = 8.5 Hz), 0.76 (m, 1,2-H), 0.89 (d, 2-CH <sub>3</sub> ), 1.77 (s, CH <sub>2</sub> —COCH <sub>3</sub> ), 2.0 (t, CH <sub>2</sub> —COCH <sub>3</sub> ).

[a] s = *syn*. [b] a = *anti* (bezüglich der 1-CH<sub>2</sub>COR<sup>a</sup>-Gruppe).



[\*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dipl.-Chem. W. Rüngeler, cand. chem. W. Maifeld  
Abteilung für Chemie der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.