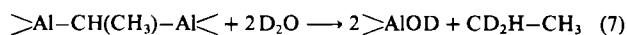
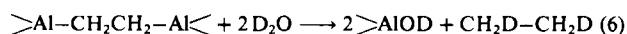
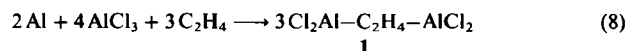


ten ungelösten Teils als auch der löslichen Teile der Reaktionsmischung mit D₂O findet man im Deuteriolysegas [D₂]Ethan, und zwar im ungelösten Teil [1,2-D₂]Ethan, im gelösten [1,1-D₂]Ethan. Der Anteil von [D₂]Ethan entspricht etwa 26–30% des nach Gleichung (4) maximal zu erwartenden EtAlCl₂. Seine Herkunft erklärt sich zwanglos aus der Bildung von Zwischenprodukten.



Wir haben ein 1,2-Ethandiylobis(dichloroaluminium) **1** und die entsprechende 1,1-Ethandiylobis-Verbindung **2** in gleicher Weise hergestellt^[16].



Die Aktivität der bisher nicht bekannten Verbindungen **1** und **2** gegenüber TiCl₄ wurde mit der von EtAlCl₂ verglichen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Reduktion von TiCl₄ bei Raumtemperatur in Heptan (10 mmol TiCl₄ + 10 mmol Al-Verbindung in 50 mL Heptan).

Aluminiumverbindung	t [min]	Ti ^{III} [%]
Cl ₂ Al-C ₂ H ₄ -AlCl ₂ 1	30	31,5
	60	34,5
(Cl ₂ Al) ₂ CH-CH ₃ 2	5	96
	15	100
EtAlCl ₂	15	22,5
	60	42

Danach zeigt sich **2** als vergleichsweise außerordentlich aktiv. Unter Ethylendruck und 150°C, also den äußeren Bedingungen, wie sie aus^[2] ablesbar sind, ist die neue Aluminiumverbindung zwar nicht mehr stabil – sie spaltet EtAlCl₂ ab – man darf aber annehmen, daß sie bei Gegenwart von TiCl₄ sofort abreagiert, ohne daß sich EtAlCl₂ bilden kann.

Bei der Normaldruckpolymerisation von Ethylen mit einem Katalysator aus **2** und TiCl₄ ohne Zusatz von AlCl₃ entsteht festes, hochmolekulares, praktisch lineares Polyethylen.

Selbst chlorreichere und wesentlich ethylärmere Organoaluminiumverbindungen als Et₂AlCl sind also geeignet, als Cokatalysatoren zusammen mit TiCl₄ Ethylen zu festen Polymeren umzusetzen. Die Struktur dieser Polyethylene unterscheidet sich jedoch eindeutig auch dann von der, die gemäß^[2] beobachtet werden kann. Solche Katalysatoren können daher die von Fischer beschriebenen Reaktionen nicht bewirken.

Nicht nur die Beurteilung der von Fischer gewählten stöchiometrischen Verhältnisse der Katalysator-Komponenten, sondern auch die Art und Weise der Reaktion von Al und AlCl₃ weisen darauf hin, daß die Katalyse nach Fischer anderer Art ist als die von Ziegler beschriebene.

Eingegangen am 2. November 1984,
ergänzt am 18. Januar 1985 [Z 1057]

[1] a) Civil Action Nr. 3952, US District Court, DE 1982; b) Civil Action Nr. 3952, 83-591, US Court of Appeals for the Federal Circuit, 1984.

[2] Max Fischer, DBP 874215 (angemeldet 18. 12. 1943, erteilt 12. 3. 1953, BASF).

[3] F. C. Hall, A. W. Nash, *J. Inst. Pet. Technol.* 23 (1937) 679.

[4] F. C. Hall, A. W. Nash, *J. Inst. Pet. Technol.* 24 (1938) 471.

[5] K. Ziegler, H. Breil, H. Martin, E. Holzkamp, US-Pat. 3 113 115 (angemeldet 17. 1. 1955, erteilt 3. 12. 1963, Priorität BRD 19. 1. 1954).

[6] H. Breil, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1955.

[7] H. Mark, N. Gaylord: *Linear and Stereoregular Addition Polymers*, Vol. 2, Interscience Publishers, New York 1959, S. 103, 162.

[8] H. Weber: *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, XIV/1, Thieme, Stuttgart 1961, S. 589.

[9] H. Hopff, M. Balint, *Appl. Polym. Symp.* 26 (1975) 19.

[10] G. Olah, unveröffentlicht.

[11] E. G. M. Törnqvist, *Rubber Chem. Technol.* 50 (1977), Nr. 3.

[12] J. N. Hay, P. G. Hooper, J. C. Robb, *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969) 1365.

[13] Technical Data Sheets Ethyl Corporation (1958).

[14] T. E. Jordan: *Vapor Pressure of Organic Compounds*, Interscience Publishers, New York 1954.

[15] A. V. Grosse, J. M. Mavity, *J. Org. Chem.* 5 (1940) 112.

[16] 16 g Al-Pulver, in 500 mL *n*-Heptan suspendiert, wurden nach Zugabe von 30 g AlCl₃ unter Rühren bei 100°C mit C₂H₄ 4 d (1 bar) behandelt, das Gemisch filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel (maximal 50°C, 10⁻³ mbar) befreit. Der ölige Rückstand (17,75 g) wurde mit Pentan versetzt. Es schied sich ein farbloses Pulver ab (24,14% Al, 63,32% Cl, 12,32% Ethan; Deuteriolyse: 95% [1,1-D₂]Ethan, 5% [D₂]Ethan). Die Struktur von hier gebildetem **2** ist mit dem ¹H-NMR-Spektrum (230 K) (δ(C-H) = -1,20, δ(CH₃) = 0,92) sowie dem ¹³C-NMR-Spektrum (210 K) (δ(C-H) = 1,95 (d), δ(CH₃) = 5,71 (q)) in Einklang. Der feste Rückstand aus der Filtration des Reaktionsgemisches enthält neben überschüssigem Al-Pulver ungelöstes **1**.

Zur Rolle von Radikalenpaaren bei [4+2]-Cycloadditionen**

Von Mechthild Dern, Hans-Gert Korth, Gebhard Kopp und Reiner Sustmann*

Professor Dietrich Schulte-Frohlinde
zum 60. Geburtstag gewidmet

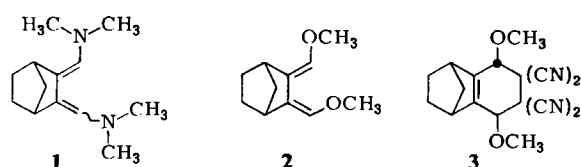
Die Diels-Alder-Addition wurde mechanistisch eingehend untersucht^[1]. Je nach Substitutionsmuster und Reaktionsbedingungen können synchrone oder zweistufige Reaktionen über Diradikale^[1] oder Zwitterionen^[2] auftreten; die meisten Umsetzungen lassen sich im Sinne der Woodward-Hoffmann-Regeln als konzertiert interpretieren. Vor einigen Jahren wurde aufgrund theoretischer Untersuchungen postuliert, daß auch Radikalenpaare, die durch Enelektronenübertragung vom elektronenreichen auf den elektronenarmen Reaktionspartner gebildet werden sollten, Zwischenstufen der Cycloaddition sein könnten^[3]. Das intermediäre Auftreten von Charge-Transfer(CT)-Banden bei einer Reihe von [4+2]-Cycloadditionen schien diese These zu stützen, zumal auch ein Zusammenhang zwischen Wellenlänge der CT-Absorption und der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wurde^[4]. Die lichtinduzierte Elektronenübertragung wurde kürzlich durch ps-Laseranregung von CT-Banden studiert; die Ergebnisse brachten jedoch keine Bestätigung für das Auftreten von Radikalenpaaren als Zwischenstufen der [4+2]-Cycloaddition^[5].

Um eine Enelektronenübertragung zwischen Dien und Dienophil zu induzieren, muß man bei einer normalen Diels-Alder-Addition Modellverbindungen mit hochliegendem HOMO im Dien und tief liegendem LUMO im Dienophil wählen. Aus diesem Grund wurden die Diene **1** und **2** synthetisiert^[6]. **1** entsteht bei der Reaktion von *trans*-2,3-Norbornandicarbaldehyd mit Tetrakis(dimethylamino)titan^[7] in 61% Ausbeute als flüssiges Isomerengemisch im Verhältnis *trans/cis*:*trans/trans* = 3,3:1; **2** bildet sich in 88% Ausbeute ausschließlich in der *trans/cis*-Form durch zweimalige Eliminierung von Methanol aus dem

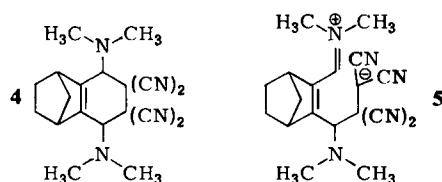
[*] Prof. Dr. R. Sustmann, Dr. M. Dern, Dr. H.-G. Korth, Dipl.-Chem. G. Kopp
Institut für Organische Chemie der Universität
Postfach 103764, D-4300 Essen

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

Bisdimethylacetal von *trans*-2,3-Norbornandicarbaldehyd in Gegenwart von Phosphorsäure und Pyridin.



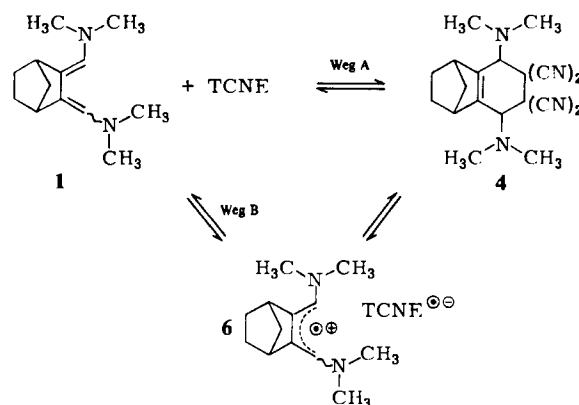
Die Umsetzung von **2** mit Tetracyanethylen (TCNE) führt bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel zu **3** (80%, farblose Kristalle, Fp = 158–161 °C^[6]). Setzt man jedoch das Isomerengemisch **1** bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran (THF) mit TCNE in ca. 1 M Konzentrationen im Verhältnis 1 : 1 um, so bildet sich sofort eine tieffarbige Lösung, aus der sich nach 5 min ein feinkristalliner, farbloser Niederschlag abzuschcheiden beginnt. Nach Vervollständigung der Fällung durch Zugabe von Cyclohexan wird in quantitativer Ausbeute ein 1 : 1-Addukt (korrekte Elementaranalyse) erhalten, das bei 72 °C unter Zersetzung schmilzt, sich an Luft unter Braunfärbung langsam zersetzt und lichtempfindlich ist.



Das IR-Spektrum des Adduktes in Nujol weist eine sehr schwache Bande ($\nu_{C=N}$ -Schwingung) bei 2236 cm^{-1} auf^[8], die in ihrer Lage für Cycloaddukte aus **1** und Cyanoolefinen charakteristisch ist (Tabelle 1) und somit für den Festkörper Struktur **4** nahelegt. Die mögliche Alternativstruktur, das Zwitterion **5**, sollte $\nu_{C=N}$ -Banden bei 2110–2120 und 2170–2180 cm^{-1} aufweisen^[9,10]. Im KBr-Preßling (hergestellt unter Stickstoff) zeigt das Addukt ein vollständig anderes IR-Spektrum: Es wird eine breite und intensive $\nu_{C=N}$ -Absorption bei $2199 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ mit zwei nicht aufgelösten Banden beobachtet, die für $\nu_{C=N}$ -Schwingungen des TCNE-Radikalanions^[11] typisch sind; dieser Befund legt nahe, in KBr Dissoziation von **4** in das Radikalienpaar **6** (Schema 1) anzunehmen. Das ESR-Spektrum der kristallinen Verbindung enthält ein wenig aufgelöstes Multiplett bei $g = 2.00281 \pm 0.00001$, dessen Hauptlinie (g -Wert dem von $\text{TCNE}^{\bullet\ominus}$ entsprechend^[11]) sich sättigen läßt, wobei ein breites Multiplett zurückbleibt. Nach Vergleich mit einem Standard (Diphenylpicrylhydrazyl DPPH) beträgt der Anteil des Radikalienpaares **6** im festen Cycloaddukt ca. 0.001%. In THF gelöst ergibt **4** das intensive ESR-Spektrum von $\text{TCNE}^{\bullet\ominus}$ und bei größerer Verstärkung ein hochaufgelöstes Viellinienspektrum, das dem Radikalkation aus **1** zugeschrieben wird und das im Unterschied zum Spektrum von $\text{TCNE}^{\bullet\ominus}$ bereits nach relativ kurzer Zeit (1–2 h) verschwindet. Dieses Spektrum wird auch registriert, wenn man **1** in CH_2Cl_2 mit AgBF_4 oxidiert^[12]. Die Radikalienpaar-Konzentration beträgt in THF wie im Festkörper ca. 0.001%. Erwärmt man eine Probe des festen Adduktes unter Argon im ESR-Spektrometer auf 60–70 °C, so beobachtet man eine rasche Zunahme der Intensität des ESR-Signals (Faktor 100), d. h. es tritt thermische Dissoziation in Radikalien ein. Löst

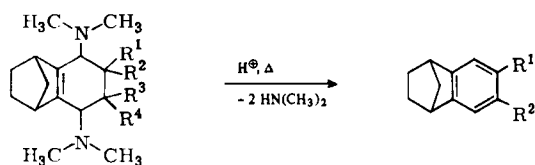
man das Addukt im polaren Acetonitril, erhöht sich der Anteil an $\text{TCNE}^{\bullet\ominus}$ um den Faktor 2000. Die verstärkte Dissoziation ist allerdings auch mit einer rascheren Reaktion zu nichtradikalischen Folgeprodukten verknüpft.

Verdünte Lösungen von **4** oder der Reaktionspartner **1** und TCNE sind nicht stabil. Eine genaue UV/VIS-Untersuchung ist äußerst schwierig, da frische Lösungen innerhalb kurzer Zeit mehrfach ihre Farbe ändern. Sie erlauben jedoch die Identifizierung der Banden von $\text{TCNE}^{\bullet\ominus}$ ^[11].



Schema 1.

Aufgrund der Halbstufenredoxpotentiale des Diens^[13] und des Dienophils TCNE (Tabelle 1) ist beim Mischen der Partner ein quantitativer Elektronenübergang zu erwarten. Unmittelbar nach dem Mischen aufgenommene ESR-Spektren stützen diese Erwartung. Aus einer konzentrierten Lösung von **1** und TCNE kristallisiert das Addukt **4** aus, das in Lösung über die Radikationen zu Folgeprodukten irreversibel weiterreagiert. Die Beobachtungen lassen sich mit dem Reaktionsschema 1 beschreiben. Wenn



- | | |
|--|--|
| 12a , $\text{R}^1=\text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$ | 13a , $\text{R}^1=\text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$ |
| 12b , $\text{R}^1=\text{CN}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$ | 13b , $\text{R}^1=\text{CN}$, $\text{R}^2=\text{H}$ |
| 12c , $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{H}$ | 13c , $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CO}_2\text{CH}_3$ |
| 12d , $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{CN}$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{H}$ | 13d , $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CN}$ |
| 12e , $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{R}^3=\text{CN}$, $\text{R}^4=\text{H}$ | |

Tabelle 1. Umsetzung von 2,3-Bis(*N,N*-dimethylaminomethylen)norbornan **1** mit den Dienophilen **7–11** zu den Cycloaddukten **12a–12e**.

Dienophil	Ausbeute [%]	$E_{1/2}$ vs. SCE [V] [a]	$\nu(\text{C}=\text{N})$ [cm^{-1}] [b]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 7	92	< -2.2	—
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ 8	80	< -2.2	2230
<i>trans</i> - $\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 9	93	-1.45	—
<i>trans</i> - $\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 10	82	-1.29	2240
$\text{NC}-\text{CH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ 11	100 (roh)	-0.93	2235
$(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$	100	+0.23	2236

[a] In Acetonitril/0.1 M Tetraethylammoniumperchlorat. [b] $\nu(\text{C}=\text{N})$ der Cycloaddukte.

auch die direkte Bildung von **4** aus **1** und TCNE (Weg A) nicht ausgeschlossen werden kann, scheinen die Befunde mehr für den Weg über das Radikationenpaar (Weg B) zu sprechen.

Mit weniger reaktiven Dienophilen wie **7–11** (Tabelle 1) reagiert **1** in THF bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten zu den Cycloaddukten **12**^[6], ohne daß intermediär auftretende Radikationen nachgewiesen werden können. Säurekatalysiert spalten die Addukte **12a–12d** bei 140–160°C zwei Äquivalente Dimethylamin unter Bildung der Verbindungen **13a–13d** ab (Ausbeute 50–70%).

Eingegangen am 4. Oktober 1984,
in veränderter Fassung am 30. Januar 1985 [Z 1023]

- [1] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779.
- [2] R. Gompper, *Angew. Chem.* 81 (1969) 348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1969) 312.
- [3] N. D. Epitios, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1.
- [4] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *Tetrahedron* 38 (1982) 1035.
- [5] E. F. Hilinski, J. M. Masnovi, C. Amatore, J. K. Kochi, P. M. Rentzepis, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6167.
- [6] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, ¹H- und ¹³C-NMR- sowie Massenspektren eindeutig identifiziert.
- [7] H. Weingarten, M. G. Miles, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 1506.
- [8] Die IR-Spektren wurden auf den Geräten 397 und 580 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Eichbanden von CO₂ und Polystyrol.
- [9] R. Gompper, W. Elser, H.-J. Müller, *Angew. Chem.* 79 (1967) 473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 453.
- [10] C. Hubschwerlen, J.-P. Fleury, H. Fritz, *Helv. Chim. Acta* 60 (1976) 2576.
- [11] O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3678.
- [12] Eine Interpretation dieses Spektrums (*g*-Wert = 2.00310 ± 0.00005) ist schwierig, da für das Radikalkation mehrere 1000 Hyperfeinlinien erwartet werden; Gesamtbreite ca. 7–8 mT.
- [13] *E*_{1/2} = -0.35 V vs. SCE in Acetonitril/0.1 M Tetraethylammoniumperchlorat.

Neuartige Trimerisierung von Cyclopentadien mit einem homogenen, bifunktionellen Palladium-Säure-Katalysatorsystem**

Von Arno Behr und Wilhelm Keim*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

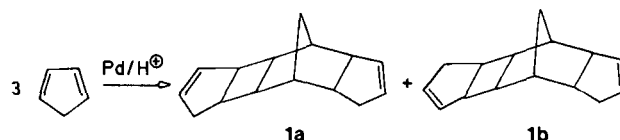
Während bifunktionelle Kontakte in der Heterogenkatalyse breite Anwendung gefunden haben^[1], gibt es nur sehr wenige Beispiele in der Homogenkatalyse^[2]. Wir beschreiben die Synthese von zwei bisher unbekannten Cyclopentadien-Trimeren unter Einsatz eines neuartigen, bifunktionellen Mischkatalysators aus einem Palladiumkomplex und einer Carbonsäure („Pd/H⁺“).

Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß bifunktionellen Katalysatorsystemen auch in der Homogenkatalyse mit Übergangsmetallen Bedeutung zukommen kann.

Bei der Trimerisierung von Cyclopentadien entstanden zwei Isomere, die präparativ getrennt^[3] und spektroskopisch vermessen werden konnten. Aufgrund der 360 MHz-¹H-NMR- und 90 MHz-¹³C-NMR-Spektren^[4] und der Ergebnisse von Entkopplungsexperimenten wurden den Trimeren die Strukturen **1a** und **1b** zugeordnet. Bei beiden Isomeren befindet sich der am Norbornansystem gebundene Cyclopenten-Ring in *endo*-Stellung.

[*] Prof. Dr. W. Keim, Dr. A. Behr
Institut für Technische Chemie und Petrochemie
der Technischen Hochschule
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen

[**] Den Herren F. Näf und R. Decorzant, Firmenich SA (Genf), danken wir für die Hilfe bei den analytisch-spektroskopischen Arbeiten.



Das bei der Umsetzung entstehende 1:1-Gemisch der Isomere Pentacyclo[7.5.0.1^{2,8}.0^{3,7}.0^{10,14}]pentadeca-4,12- **1a** und -4,11-dien **1b** bildet weiße, fasrige Kristalle (Fp = 49°C, Kp = 75°C/0.01 Torr). Im UV-Spektrum sind oberhalb von 200 nm keine Absorptionsmaxima zu beobachten; das IR-Spektrum^[5] zeigt bei 1608 cm⁻¹ die für den Cyclopenten-Ring typische C=C-Schwingungsbande, während die für Diels-Alder-Trimere charakteristische Schwingungsbande des Norbornen-Rings bei ca. 1570 cm⁻¹ fehlt. Auch das Massenspektrum^[6] bestätigt die vorgeschlagenen Strukturen.

Bei der katalytischen Hydrierung von **1a** und **1b** werden jeweils zwei mol Wasserstoff pro mol unter Bildung des gleichen Pentacyclopentadecans aufgenommen.

Bei der Synthese von **1a, b** wird als Palladium-Komponente des Katalysators bevorzugt Palladiumbis(acetylacetonat) Pd(acac)₂ oder Palladiumbis(dibenzylidenacetone) Pd(dba)₂ eingesetzt. Als Phosphorliganden eignen sich sowohl Phosphane (PEt₃, P*i*Pr₃, PPh₃) als auch Phosphite (Triisopropylphosphit, Tris(*o*-tolyl)phosphit). Als dritte Komponente ist eine Carbonsäure erforderlich, deren p*K*_a-Wert im Bereich von 3 bis 5 liegt. Diese Carbonsäure muß in mindestens gleichen molaren Mengen eingesetzt werden wie das Edukt Cyclopentadien; katalytische Anteile Carbonsäure sind für die Bildung der Trimere **1a, b** nicht ausreichend. Als Carbonsäuren wurden z.B. Essigsäure, Monochloressigsäure, Benzoesäure und Pivalinsäure verwendet. Zu stark acide Säuren, z.B. Trichloressigsäure, führen in einer Nebenreaktion zu Polycyclopentadien. – Das vorgestellte Katalysatorsystem ist bemerkenswerterweise imstande, die Bildung des Diels-Alder-Nebenproduktes Dicyclopentadien fast vollständig zu unterdrücken, auch bei Reaktionstemperaturen von 100 bis 130°C.

Der Mechanismus der Reaktion ist bisher nicht aufgeklärt. Die starke Lösungsmittelabhängigkeit weist auf einen ionischen Mechanismus hin. Eine einfache thermische [2+2]-Cycloaddition kann ausgeschlossen werden, da Vergleichsversuche ohne den bifunktionellen Katalysator nur zu den bekannten Diels-Alder-Produkten führten. Auch wenn der Palladiumkomplex oder die Säure allein als Katalysator eingesetzt werden, entsteht kein Trimer **1a, b**.

Arbeitsvorschrift

In einem typischen Ansatz wurden 0.65 mmol Pd(acac)₂ und 1.95 mmol PPh₃ in 25 mL Acetonitril gelöst und mit 9.9 g (0.15 mol) Cyclopentadien sowie 18 g (0.3 mol) Essigsäure versetzt. Ausbeute nach 4 h bei 100°C und Aufarbeitung: 7 g (70%) **1a, b**.

Eingegangen am 19. Oktober 1984,
ergänzt am 14. Januar 1985 [Z 1041]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 95313-58-9 / **1b**: 95313-59-0 / Pd(acac)₂: 14024-61-4 / PPh₃: 603-35-0 / Cyclopentadien: 542-92-7 / Essigsäure: 64-19-7.

[1] a) J. Falbe, U. Hasserodt: *Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive*, Thieme, Stuttgart 1978; b) J. R. Anderson, M. Boudart: *Catalysis – Science and Technology*, Vol. 1–VI, Springer, Berlin 1981–1984.

[2] G. C. A. Schuit, B. C. Gates, *CHEMTECH* 1983, 556, 693.

[3] Säule mit AgNO₃-imprägniertem SiO₂, Hexan/Ether 99:1 (vgl. Woelml-Information No. 49).

[4] ¹H-NMR, **1a**: δ = 1.45 (1), 1.70 (1), 1.95 (1), 2.02 (1), 2.11 (3), 2.20 (3), 2.58 (2), 2.65 (1), 2.97 (1), 5.43 (1), 5.53 (1), 5.68 (1), 5.72 (1); **1b**: δ = 1.46 (1), 1.83 (2), 2.03 (1), 2.13 (3), 2.24 (3), 2.52 (1), 2.62 (1), 2.76 (1), 2.98 (1), 5.41