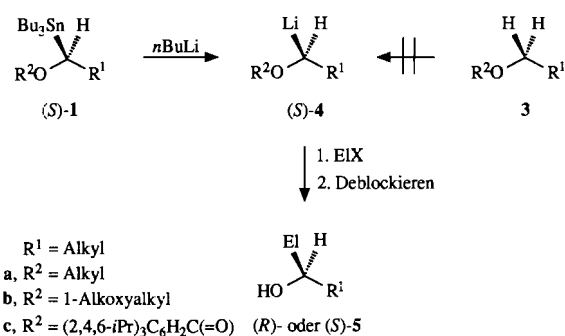
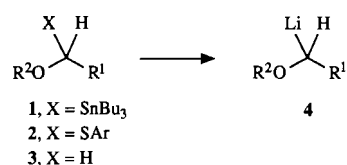


Chirale Lithium-1-oxyalkanide durch asymmetrische Deprotonierung; enantioselective Synthese von 2-Hydroxyalkansäuren und sekundären Alkanolen**

Von *Dieter Hoppe**, *Folker Hintze* und *Petra Tebben*

α -Lithiierte Ether **4a** und Acetale **4b** haben als umgepolte Synthesebausteine^[1] zur nucleophilen Einführung von 1-Oxyalkylgruppen große präparative Bedeutung. Sofern R^1 keine stabilisierende Gruppe wie Aryl, 1-Alkenyl oder 1-Alkynyl ist, können die Lithiumverbindungen **4** bei tiefer Temperatur^[2] nicht durch einfache Deprotonierung von **3** erzeugt werden. Die Reagentien **4a** oder **4b** gewinnt man daher in der Regel durch Transmetallierung^[3] der Stannane **1** oder durch reduktive Spaltung der Monothioacetale **2**^[4]. Einige racemische (α -Lithioalkyl)benzoate mit sterisch abgeschirmter Carbonylgruppe, wie **4c**, wurden durch Deprotonierung generiert^[5]; allerdings bereitet die nachträgliche Abspaltung der Aroylgruppe Schwierigkeiten.

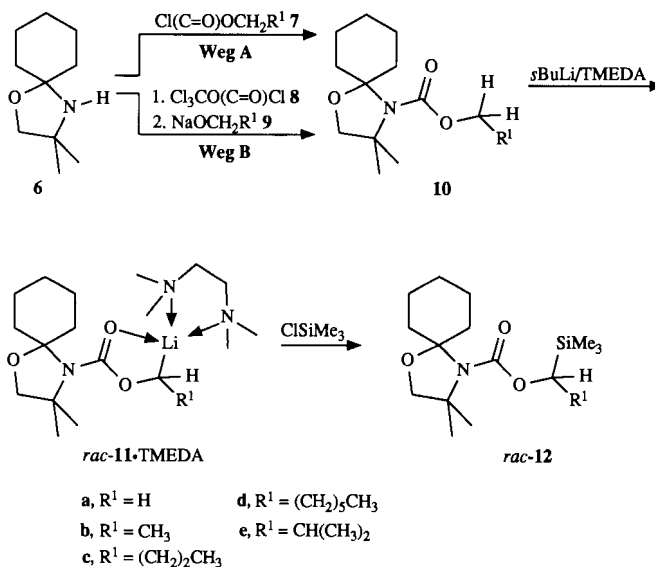


Die Lithiodestannylierung von (*S*)-**1** und nachfolgende elektrophile Substitutionen zu (*R*)- oder (*S*)-**5** verlaufen unter Retention der Konfiguration^[6], d. h. die Zwischenstufe (*S*)-**4** ist konfigurationsstabil. Die benötigten nichtracemischen Stannane (*R*)- oder (*S*)-**1** wurden durch Racematspaltung^[6a, b], asymmetrische Reduktion von Acylstannanen^[6d, e] oder Oxidation von α -Trialkylstannylboronsäureestern^[6f] gewonnen. Wir berichten nun über den bislang einfachsten Zugang zu chiralen Synthesebausteinen des Typs **3**, der in einer enantiotop differenzierenden Deprotonierung der Vorstufe **3** unter dem Einfluß von (–)-Sparteine^[7] besteht; er wird ermöglicht durch eine unter milden Bedingungen abspaltbare, durch Chelat- und Dipolstabilisierung^[8] aktivierende Schutzgruppe R² vom Carbamat-Typ^[9]. Die Carbamate **10**^[10] gewannen wir aus dem spirocyclischen Oxazolidin^[11] **6** durch Acylierung mit den entsprechenden Alkoxy-carbonylchloriden **7** (Weg A) oder über das Carbamoylchlorid (ClC=O für H in **6**) und Umsetzung mit Natriumalkoholaten **9** (Weg B) mit Ausbeuten von 87 bis 95%. Die Behandlung der Ester **10** mit *sec*-Butyllithium in

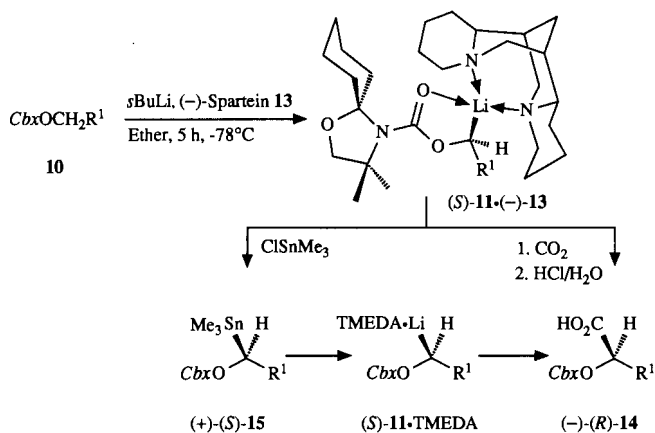
[*] Prof. Dr. D. Hoppe, Dipl.-Chem. F. Hintze, Dipl.-Chem. P. Tebben
Institut für Organische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40, W-2300 Kiel 1

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

Ether/*N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) bei -78°C führt zu den persistenten Lithiumverbindungen *rac*-**11** · TMEDA, die als Silane^[9] *rac*-**12** abgefangen wurden (Tabelle 1).



Die Deprotonierung des Carbamats **10b** unter sonst gleichen Bedingungen in Gegenwart von (–)-Sparteïn^[7] (–)-**13** anstelle von TMEDA führt zum einheitlich konfigurierten Komplex (*S*)-**11b** · (–)-**13** mit hohem Diastereomerenüberschuß; das Reagens diskriminiert also zwischen den enantiotopen α-Protonen in **10**. Dies wird belegt durch die Carboxylierung^[12] zum (*R*)-Milchsäure-Derivat (*R*)-**14b**^[10, 13], das mit > 95% *ee* entsteht^[14]. Analoge Ergebnisse werden mit den längerketigen oder β-verzweigten Carbamaten **10c–e** erzielt (Tabelle 1).



Die Umsetzung von (*S*)-**11b** · (–)-**13** mit Trimethylzinchlorid ergibt das Stannan (+)-(*S*)-**15b**, dessen Transmetalierung zu (*S*)-**11b** · TMEDA in Ether und Umsetzung mit Kohlendioxid ebenfalls zur Carbonsäure (*R*)-**14b** mit > 95 % *ee* führt (Ausbeute 63 %). Restannylierung von (*S*)-**11e** · TMEDA liefert wiederum (+)-(*R*)-**15e** (Ausbeute 83 %). Die angegebene (*S*)-Konfiguration für **11** im (–)-Sparteinn-Komplex beruht auf der gut fundierten Annahme, daß hier, wie in allen anderen untersuchten Fällen, das Lithium- α -Oxyalkanid durch Elektrophile unter Retention substituiert wird^[6, 12, 15]. Im Gegensatz dazu beobachteten

Tabelle 1. Aus 10a–e hergestellte Substitutionsprodukte.

Produkt	R ¹	Elektrophil	Ausb. [%]	[α] _D ^{20–23}	ee [%]
<i>rac</i> -12a[a]	H	Me ₃ SiCl	97	–	–
<i>rac</i> -12b[a]	CH ₃	Me ₃ SiCl	70	–	–
(<i>S</i>)-12b	CH ₃	Me ₃ SiCl	67	–22.5[b]	–
<i>rac</i> -14b[a]	CH ₃	CO ₂	60	–	–
(<i>R</i>)-14b	CH ₃	CO ₂	75	–22.3[c]	>95
<i>rac</i> -14c[a]	(CH ₂) ₂ CH ₃	CO ₂	65	–	–
(<i>R</i>)-14c	(CH ₂) ₂ CH ₃	CO ₂	78	–12.6[c]	>95
<i>rac</i> -14d[a]	(CH ₂) ₃ CH ₃	CO ₂	62	–	–
(<i>R</i>)-14d	(CH ₂) ₃ CH ₃	CO ₂	70	–12.4[c]	>95
(<i>R</i>)-14e	CH(CH ₃) ₂	CO ₂	52	–17.3[c]	>95
(<i>S</i>)-15b	CH ₃	Me ₃ SnCl	76	+35.4[b]	>95
(<i>S</i>)-15c	(CH ₂) ₂ CH ₃	Me ₃ SnCl	62	+35.2[b]	>95
(<i>S</i>)-15d	(CH ₂) ₃ CH ₃	Me ₃ SnCl	86	+34.2[b]	>95
(<i>S</i>)-15e	CH(CH ₃) ₂	Me ₃ SnCl	62	+23.5[b]	>95
(<i>S</i>)-16	(CH ₂) ₅ CH ₃	CH ₃ I	81	+14.1[c]	96

[a] Mit TMEDA als Ligand. [b] $c = 1.4\text{--}2.8$, CH₂Cl₂. [c] $c = 1.1\text{--}1.9$, Aceton.

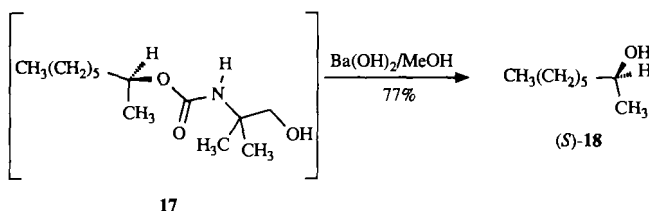
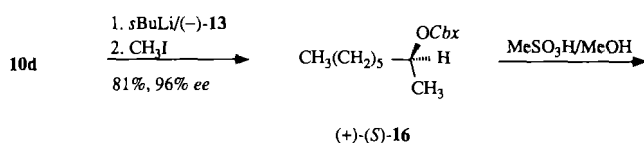


Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen 10–16.

10b:	Weg A; Ausbeute 87%; farbloser Feststoff; Fp = 42 °C; Kp = 100 °C/2.25 mbar; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 4.06 (q, ³ J(H,H) = 7.1 Hz, 2H; OCH ₂), 3.61 (s, 2H; CH ₂), 2.00–2.40 (m, 2H; Cyclohexyl), 1.40–1.70 (m, 8H; Cyclohexyl), 1.30 (s, 6H; CH ₃), 1.21 (t, ³ J(H,H) = 7.1 Hz, 3H; CH ₃)
10d:	Weg B; Ausbeute 95%; farbloses Öl; R _f = 0.62 (Ether/ <i>n</i> -Pentan 1:1); ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 4.07 (t, ³ J(H,H) = 6.6 Hz, 2H; OCH ₂), 3.69 (s, 2H; CH ₂), 2.00–2.50 (m, 2H; Cyclohexyl), 1.70–1.48 (m; Cyclohexyl, Heptyl-CH ₂ , CH ₃), 1.48–0.85 (m; Cyclohexyl, Heptyl-CH ₃)
12a:	farbloser Feststoff; Fp = 89 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 3.72 (s, 2H; CH ₂), 3.69 (s, 2H; OCH ₂), 2.10–2.50 (m, 2H; Cyclohexyl), 1.70–1.35 (m, 14H; Cyclohexyl, CH ₃), 0.11 (s, 9H; Si(CH ₃) ₃)
(S)-12b:	farbloses Öl; R _f = 0.64 (Ether/ <i>n</i> -Pentan 1:1); ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 4.65 (q, ³ J(H,H) = 7.4 Hz, 1H; CH), 3.68 (s, 2H; CH ₂), 2.50–2.10 (m, 2H; Cyclohexyl), 1.70–1.35 (m, 14H; Cyclohexyl, CH ₃), 1.26 (d, ³ J(H,H) = 7.4 Hz, 3H; CH ₃), 0.60 (s, 9H; Si(CH ₃) ₃)
(R)-14b:	farblo Kristalle; Fp = 112 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 8.90–8.00 (br. s, 1H; COOH), 5.09/5.10 (q, ³ J(H,H) = 7.1 Hz, 1H; CH), 3.72/3.71 (s, 2H; CH ₂), 2.50–2.05 (m, 2H; Cyclohexyl), 1.55 (d, ³ J(H,H) = 7.1 Hz, 3H; CH ₃), 1.85–1.00 (m, 14H; Cyclohexyl, CH ₃)
(R)-14b:	Methylester: farbloses Öl; R _f = 0.50 (Ether/ <i>n</i> -Pentan 1:1); ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 5.09/5.10 (q, ³ J(H,H) = 7.1 Hz, 1H; CH), 3.75 (s, 3H; OCH ₃), 3.72/3.71 (s, 2H; CH ₂), 2.50–2.00 (m, 2H; Cyclohexyl), 1.66–1.00 (m, 14H; Cyclohexyl, CH ₃), 1.51 (d, ³ J(H,H) = 7.1 Hz, 3H; CH ₃)
(S)-15b:	farbloser Feststoff; Fp = 34 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 4.58 (q, ³ J(H,H) = 7.6 Hz, 1H; CH), 3.68 (s, 2H; CH ₂), 2.20–2.40 (m, 2H; Cyclohexyl), 1.10–1.70 (m, 14H; Cyclohexyl, CH ₃), 1.53 (d, ³ J(H,H) = 7.6 Hz, 3H; CH ₃), 0.099 (s, 9H; Sn(CH ₃) ₃)
(S)-16:	farbloses Öl; R _f = 0.69 (Ether/ <i>n</i> -Pentan 1:1); ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 4.84 (t, ³ J(H,H) = 6.2 Hz, 1H; CH), 3.68 (s, 2H; CH ₂), 2.55–2.00 (m, 2H; Cyclohexyl), 1.75–1.00 (m, 24H; Cyclohexyl, Heptyl-CH ₂ , CH ₃), 1.12 (d, ³ J(H,H) = 6.2, 3H; CH ₃), 0.88 (t, ³ J(H,H) = 6.7 Hz, 3H; Heptyl-CH ₃)

wir für ein ähnliches Benzyl lithium-Derivat eine Inversion für Carboxylierung und Stannylierung^[16]. Wie am (aus 10 erhaltenen) Komplex 11d·(–)-13 geprüft, verläuft auch die Methylierung hochstereoselektiv; man erhält das (*S*)-2-Ocylcarbammat (+)-(*S*)-16 mit 96% ee^[17]. Die Cbx-Gruppe wird unter milden Bedingungen abgespalten, wie an (*S*)-16 demonstriert wurde. Die Methanolyse des Aminoketals 16 unter saurer Katalyse führt zum Urethan 17, das nach Zusatz von Bariumhydroxid zum Alkohol (+)-(*S*)-18 verseift wird.

Arbeitsvorschrift

Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 2.8 mmol *s*BuLi (in Cyclohexan/Isopentan) in 8 mL Ether wurden 2.9 mmol (–)-Sparteine (–)-13 gegeben. Nach 10 min Rühren injizierte man eine Lösung von 2.0 mmol des Carbamates 10 in 2 mL Ether und rührte 5–6 h bei –78 °C. Nach dem Einleiten von Kohlendioxid (Überschuß) in die Lösung von (*S*)-11·(–)-13 (für die Synthese von 14) oder Zugabe von 3.5 mmol Trimethylzinnchlorid oder Methylidid (für die Synthese von 15 bzw. 16) wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei –78 °C gerührt. Man arbeitete mit 10 mL Ether/10 mL 2N HCL wie üblich auf und reinigte das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Ether/Pentan-Gemischen. Die Racemate *rac*-11-TMEDA generierte man auf die gleiche Weise, jedoch mit 2.9 mmol TMEDA anstelle von (–)-Sparteine.

Zur Abspaltung der Cbx-Gruppe wurden 2 mmol 16 in 10 mL Methanol mit 0.1 mL Methansulfonsäure 16 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend gab man 1.0 g Ba(OH)₂·8 H₂O hinzu und kochte die Mischung weitere 4 h unter Rückfluß, arbeitete wie üblich wäßrig auf und reinigte das Rohprodukt an Kieselgel durch Flash-Chromatographie.

Eingegangen am 5. Juli 1990 [Z 4052]

- Übersichten: a) D. Seebach, *Angew. Chem.* 91 (1979) 259–278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 239–258; b) J. E. Saavedra in T. A. Hase (Hrsg.): *Unmolded Synthons*, Wiley, New York 1987, S. 101.
- Bei erhöhter Temperatur treten Wittig-Umlagerungen ein; Übersicht: T. Nakai, K. Mikami, *Chem. Rev.* 86 (1986) 885–902.
- a) W. C. Still, A. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1927–1928; b) J. S. Sawyer, A. Kucerovy, T. L. Macdonald, G. J. McGarvey, *ibid.* 110 (1988) 842–853.
- a) Übersicht: T. Cohen, M. Bhupathy, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 152–161; b) T. Cohen, M. T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1131–1131; c) A. Fernandez-Mayoralas, A. Marra, M. Trumtel, A. Veyrières, P. Sinaï, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 2537–2540; d) S. D. Rychnovsky, D. E. Mickus, *ibid.* 30 (1989) 3011–3014.
- a) P. Beak, B. G. McKinnic, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5213; b) P. Beak, L. G. Carter, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2363–2373; c) R. Schlecker, D. Seebach, W. Lubosch, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 512–526.
- a) W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1201–1202; b) V. J. Jephcote, A. J. Pratt, E. J. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 800–802; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1989, 1529–1535; c) P. Lesimple, J.-M. Beau, P. Sinaï, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 894–895; d) J. A. Marshall, W. Y. Gung, *Tetrahedron* 45 (1989) 1043–1052; e) J. M. Chong, E. K. Mar, *ibid.* 45 (1989) 7709–7716; f) D. S. Matteson, P. B. Tripathy, A. Sarkur, K. N. Sadhu, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4399–4402; g) R. J. Linderman, A. Ghannam, *ibid.* 112 (1990) 2392–2398.
- Frühere Versuche zur chiralen Modifizierung von Organolithium-Verbindungen durch (–)-Sparteine: a) H. Nozaki, T. Aratani, T. Toraya, R. Noyori, *Tetrahedron* 27 (1971) 905–913; b) L. M. Engelhardt, W.-P. Leung, C. L. Raston, G. Salem, P. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 2403–2409. Asymmetrische Deprotonierungen von 2-Alkenylcarbamaten: c) D. Hoppe, O. Zschage, *Angew. Chem.* 101 (1989) 67–69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 65–67; d) O. Zschage, J.-R. Schwark, D. Hoppe, *ibid.* 102 (1990) 336–337 bzw. 29 (1990) 296–297.
- N. G. Rondan, K. N. Houk, P. Beak, W. J. Zajdel, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4108–4110; vgl. dazu auch D. Seebach, J. Hansen, P. Seiler, J. M. Gromek, *J. Organomet. Chem.* 285 (1985) 1–13.
- Übersicht: D. Hoppe, *Angew. Chem.* 96 (1984) 930–946; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 932–948.
- Von allen neuen Verbindungen liegen passende Elementaranalysen (C,H ± 0.3%) vor.
- P. Mickon, A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 3561–3567.
- Während der Abfassung des Manuskripts erschien eine Arbeit zur Carboxylierung von enantiomerenangereicherten α-(Benzyloxymethyl)alkanen des Typs 4b: P. C.-M. Chan, J. M. Chong, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 1985–1988.

- [13] Korreliert als **14b**-Methylester mit einem aus (*R*)-Milchsäure gewonnenen Präparat.
- [14] Zur Bestimmung des *ee*-Wertes wurden die Säuren **14** zunächst mit Diazomethan in ihre Methylester überführt und diese anschließend mit 5–8 Mol-% Tris-[(hepta-fluorpropylhydroxymethylen)-(D)-campherato]europium(III) ($\text{Eu}(\text{hfpca})_3$) an einem 300 MHz-NMR-Spektrometer anhand des α -H-Signals vermessen. Die Absorptionsbanden sind aufgrund von Amid-*E/Z*-Isometrie jeweils verdoppelt. Die enantiomeren (*S*)-**14**-Methylester waren in keiner Probe nachweisbar.
- [15] Theoretische Studie zur Carboxylierung: E. Kaufmann, S. Sieber, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4005–4008.
- [16] D. Hoppe, A. Carstens, T. Krämer, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) Nr. 12.
- [17] Gaschromatographisch bestimmt am Alkohol **18** als (–)-(*S*)-Phenylethylurethan, Verhältnis 98:2; W. H. Pirkle, M. S. Hoekstra, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3904–3906.

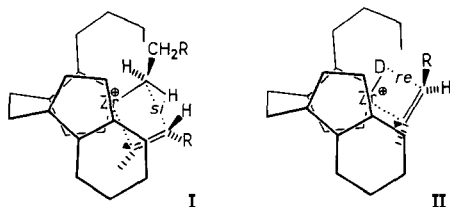
Isotopeneffekte bei der α -Olefineinschiebung in Zirconocen-Polymerisationskatalysatoren: Hinweise auf einen Übergangszustand mit α -agostischer Wechselwirkung**

Von Helmuth Krauledat und Hans-Herbert Brintzinger*

In memoriam Piero Pino

Chirale *ansa*-Zirconocen-Komplexe ergeben nach Aktivierung mit Methylalumoxan (MAO) Katalysatoren für die stereospezifische Polymerisation von α -Olefinen^[1]. Ein brauchbares Modell für den stereochemischen Verlauf dieser Katalyse wurde von Pino et al.^[2] aus Untersuchungen über die MAO-aktivierte Hydrooligomerisierung von Olefinen in Gegenwart von H_2 durch das enantiomerenreine *ansa*-Zirconocen (*R*)-[Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]zirconiumdichlorid (*R*)-**1** abgeleitet. Die absolute Konfiguration des Hydrotrimers entsprach einem Reaktionsverlauf, bei dem die CH_2R -Alkylkette der $\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{R}$ -Einheit in ein offenes Segment des Ligandengerüsts zeigt; für das Olefin ergibt sich diejenige enantiofaciale Orientierung^[3] – *si* für den (*R*)-konfigurierten Komplex – die die beiden Alkylsubstituenten an der entstehenden C-C-Bindung in *trans*-Position zueinander platziert (**I**). Dieses Modell wurde kürzlich von Kaminsky et al.^[4] in einer Untersuchung über enantioselektive Olefin-Oligomerisierungen mit diesem Katalysatorsystem bestätigt.

Die umgekehrte Olefin-Orientierung hingegen – *re* für *R*-**1** (**II**) – ergab sich aus der vorherrschenden Produktkonfigura-



[*] Prof. Dr. H.-H. Brintzinger, Dipl.-Chem. H. Krauledat
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, W-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der BASF AG (Ludwigshafen) für Chemikalienspenden, Prof. Dr. G. Fink (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr) für Gaschromatographie (GC)-Trennungen, Dr. H. Rüegger und Dr. D. Moskau (Spectrospin AG, Fällanden, Schweiz) für D-NMR-Spektren sowie Prof. J. E. Bercaw, Dr. W. E. Piers und Prof. R. H. Grubbs (California Institute of Technology, Pasadena, USA) für die Mitteilung unveröffentlichter Resultate [13] und für hilfreiche Diskussionen.

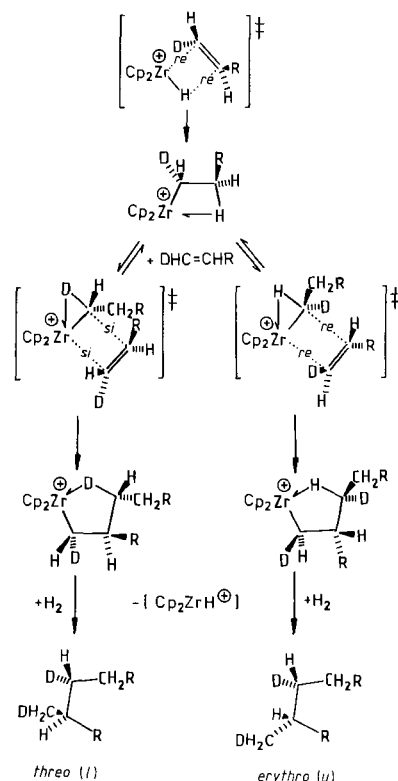
tion bei der durch (*R*)-**1**-katalysierten α -Olefin-Deuterierung^[5]; hier gelangt der Olefinsubstituent offenbar in die Position, die in **I** die CH_2R -Alkylkette einnimmt.

Um diese Modelle zu überprüfen, haben wir die Zirconocen/MAO-katalysierte Hydrodimerisierung von *trans*-1-Deuterio-1-hexen untersucht: Das Hydrodimerisierungsprodukt 6-Deuterio-5-deuteriomethylundecan **2** muß hierbei durch zwei aufeinanderfolgende Olefineinschiebungen und die abschließende Hydrogenolyse als *threo*-Isomer anfallen, wenn beide Einschiebungen mit entgegengesetzter enantiofacialer Olefin-Orientierung erfolgen. Das *erythro*-Isomer von **2** hingegen entsteht bei zwei Einschiebungen mit gleicher enantiofacialer Olefin-Orientierung.

Eine solche Hydrodimerisierung (mit 0.1 Mol-% rac-**1**, durch MAO (200:1) aktiviert, unter 20–15 atm H_2 bei -5°C durchgeführt) ergibt ca. 10% 1-Deuteriohexan, 5% Hydrodimer **2** und 85% höhere Hydrooligomere^[6]. Im D-NMR-Spektrum von **2** finden sich die Signale des *threo* ($\delta = 1.09$) und des *erythro* ($\delta = 1.28$) Diastereomere in einem Verhältnis von $(2.30 \pm 0.03):1$ ^[7]. Mit (*Z*)- anstelle von (*E*)-1-Deuterio-1-hexan ist dieses Verhältnis zu $1:(2.55 \pm 0.1)$ zugunsten des *erythro*-Isomers invertiert. Diese Befunde bestätigen, daß die Olefineinschiebungen in Zr-H- und Zr-CHDCH₂R-Einheiten mit entgegengesetzter enantiofacialer Orientierung erfolgen.

Für die Katalyse derselben Reaktionen durch MAO-aktiviertes $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ würde man erwarten, daß dieser achirale Katalysator keine enantiofaciale Bevorzugung der beiden Olefineinschiebungen bewirken kann. Mehrere Wiederholungen dieses Experiments ergaben jedoch stets einen signifikanten Überschuß an *erythro*-Produkt mit *threo*/*erythro*-Verhältnissen von $1:(1.30 \pm 0.03)$ ^[8].

Dieses überraschende Ergebnis läßt sich, einem Gedankengang von Grubbs et al.^[9] folgend, entsprechend Schema 1 erklären: Die asymmetrische Anordnung der H- und D-



Schema 1. Reaktionswege mit alternativen α -agostischen Übergangszuständen zur Bildung von *threo*-**2** (links) und *erythro*-**2** (rechts) durch zwei aufeinanderfolgende Einschiebungen von (*E*)-1-Deuterio-1-hexen mit entgegengesetzten bzw. gleichen Olefin-Orientierungen.