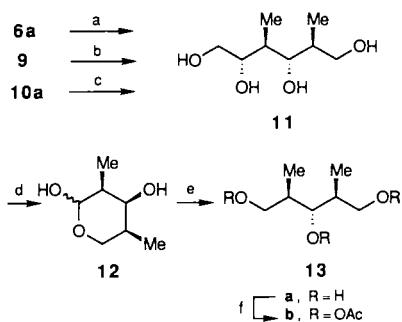


Schema 2. a) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MeOH}, 22^\circ\text{C}, 3\text{ h}, 93\%$; b) **8a:** $t\text{BuPh}_2\text{SiCl}/\text{Imidazol}/\text{DMF}, 22^\circ\text{C}, 12\text{ h}, 95\%$; **8b:** $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}/\text{EtNPr}_2/\text{THF}, 30-40^\circ\text{C}, 30\text{ h}, 86\%$; **8c:** $\text{Et}_3\text{SiCl}/\text{Imidazol}/\text{DMF}, 22^\circ\text{C}, 2\text{ h}, 96\%$; c) $\text{Me}_2\text{CNCuLi}_2/\text{Et}_2\text{O}, -78^\circ\text{C}, 3\text{ h}, 9: 67\%, 10\text{a}: 55\%, 10\text{b}: 28\%$.

dem Cuprat hingegen zwei Regioisomere **10a** und **10b** im Verhältnis 2:1. **7** und **8c** reagieren regiounkontrolliert. Die Konfigurationen von **6a**, **9** und **10a** wurden durch den Abbau über **11** (Tabelle 1) und **12** zur literaturbekannten Mesoverbindung **13b**^[9] bewiesen (Schema 3).



Schema 3. a) $\text{TFE}/\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}, 22^\circ\text{C}, 24\text{ h}, 88\%$; b) $n\text{Bu}_4\text{NF}/\text{THF}, 22^\circ\text{C}, 12\text{ h}, 92\%$; c) $\text{HCl}(\text{kat.})/\text{MeOH}, 60^\circ\text{C}, 12\text{ h}, 82\%$; d) $\text{H}_5\text{IO}_6/\text{THF}, 22^\circ\text{C}, 1\text{ h}, 96\%$; e) $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}, 22^\circ\text{C}, 1-2\text{ h}, 87\%$; f) $\text{Ac}_2\text{O}/\text{DMAP}/\text{Pyridin}, 22^\circ\text{C}, 3\text{ h}, 96\%$.

Über das Halbacetal **12** gelangt man zu der sonst schwer zugänglichen *anti-anti*-Triade **1**, die z. B. in Rifamycin S^[10] oder Tirandamycin^[11] vorkommt. Die Strukturen von **6b** und **10b** wurden durch ¹H-¹H-COSY-Messungen ermittelt.

Die Varianten A und B ergänzen sich hinsichtlich des Schutzgruppenmusters der Tetraden: In **6a** sind die 1,2-OH- von den 3,6-OH-Gruppen differenziert, in **9** hingegen die 1,6-OH- von den 2,4-OH-Gruppen. Über den Einbau beider Tetraden in Polypropionat-Antibiotika sowie über die Reaktion von **5** und **8** mit anderen Nucleophilen werden wir in Kürze berichten.

Eingegangen am 28. Juli 1990 [Z 4092]

CAS-Registry-Nummern:

3, 20706-73-4; **4**, 129965-99-7; **5**, 129966-00-3; **6a**, 130059-98-2; **6b**, 129966-04-7; **7**, 20706-76-7; **8a**, 129966-01-4; **8b**, 129966-05-8; **8c**, 129966-06-9; **9**, 129966-02-5; **10a**, 129966-03-6; **10b**, 129966-07-0; **11**, 130059-99-3; **12** (Isomer 1), 130060-00-3; **12** (Isomer 2), 130060-01-4; **13a**, 94842-97-4; **13b**, 94942-09-3; D-Mannit, 69-65-8.

[1] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 489, zit. Lit.

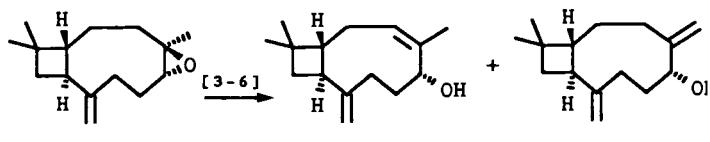
- [2] S. J. Danishefsky, D. F. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6647.
[3] a) H. A. Brooks, J. P. Poyer, D. Gardner, T. King, *J. Antibiot.* 37 (1984) 1501; b) L. Radics, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 599; c) U. Grafe, W. Schade, M. Roth, L. Radics, M. Incze, K. Ujszászy, *J. Antibiot.* 37 (1984) 836; S. J. Danishefsky, H. G. Selnick, R. E. Zelle, M. P. De Ninno, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4368.
[4] F. E. Ziegler, M. R. Becker, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 2800.
[5] S. Hanessian, N. G. Cooke, B. DeHoff, Y. Sakito, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5276; D. A. Evans, R. L. Dow, T. L. Shih, J. M. Takacs, R. Zahler, *ibid.* 112 (1990) 5290.
[6] B. H. Lipshutz, *Synthesis* 1987, 325; B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, J. A. Kozlowski, *Tetrahedron* 40 (1984) 5005.
[7] Vgl. M. J. Kurth, M. A. Abreo, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5631.
[8] C. Pietschmann, unveröffentlichte Versuche, Berlin 1990.
[9] Y. Oikawa, T. Nishi, H. Itaya, O. Yanemitsu, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1987.
[10] H. Nagaoka, W. Rutsch, G. Schmid, H. Ito, M. R. Johnson, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7962; H. Nagaoka, Y. Kishi, *Tetrahedron* 37 (1981) 3873; W. C. Still, J. C. Barrish, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2487.
[11] P. J. Murphy, G. Procter, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 1059-1062.

Eine stereoselektive π -Cyclisierung zu einem kombinierten Brückenkopfolefin/-alkohol **

Von Uwe Vogt, Ulrike Eggert, Alexandra M. Z. Slawin, David J. Williams und H. M. R. Hoffmann*

Brückenkopfstruktur und Brückenkopfreakтивität haben Wesentliches zur Entwicklung von Konzepten in der Organischen Chemie beigetragen. Ausgehend von natürlichem (-)-Caryophyllenoxid **1** beschreiben wir eine einfache Synthese enantiomerenreiner Käfigverbindungen, in denen sich die beiden Brückenkopfkohlenstoffatome funktionell unterscheiden.

Aufgrund der Vielfalt seiner charakteristischen Reaktionen und molekularen Umlagerungen wird Caryophyllen unter den Sesquiterpenen als einzigartig angesehen^[1, 2]. Die Isomerisierung seines Epoxids **1** wurde häufig untersucht, und es wurde gezeigt, daß sich die Allylalkohole **2** und **3**



sowie nicht identifizierte Produkte bilden^[3-6] (Tabelle 1). Leider ist die chromatographische Trennung der beiden Isomeren und die Isolierung von reinem **3** mühsam, was in der Caryophyllenchemie allerdings nicht ungewöhnlich ist. Weitere Versuche, **1** zu isomerisieren (mit Al(OiPr)_3 in Toluol unter Rückfluß^[7] und mit KOtBu in Pyridin unter Rückfluß^[8]), lieferten beide Isomere (Dünnschichtchromatographie) mit einem höheren Anteil an Nebenprodukten.

[*] Prof. H. M. R. Hoffmann, Dr. U. Vogt^[+], U. Eggert
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1B, W-3000 Hannover
A. M. Z. Slawin, Dr. D. J. Williams
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
GB-London SW7 2AY (Großbritannien)

[+] Neue Adresse: FB-F2, Bayerwerk, W-5090 Leverkusen

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

Tabelle 1. Bereits beschriebene Umwandlungen von **1** in **3**.

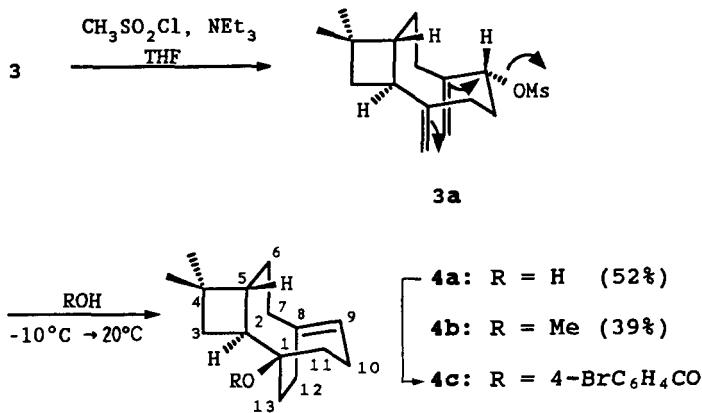
Bedingungen	2 [%]	3 [%]	andere Produkte [%]	Lit.
pyHBr, py, Δ		Mischung		[3]
Al ₂ O ₃	wenig	viel		[4]
BuLi, Et ₂ O, Δ	8	58	34	[5]
Al ₂ O ₃	4	50		[6]

Bemerkenswerterweise ergab die Behandlung von **1** mit LiNiPr₂ in THF unter Rückfluß den gewünschten Alkohol **3** in einer sauberen, regio- und stereoselektiven Reaktion (90 % Ausbeute). Aus **3** und CH₃SO₂Cl/NEt₃ entstand bei –40 °C das reaktive sekundäre Mesylat **3a**, welches sich beim Versuch einer chromatographischen Reinigung zersetzte. Jedoch konnte **3a** durch Kristallisation aus Petrolether/Ether bei –20 °C isoliert werden. Hydrolyse von **3a** in H₂O/THF (1/10) gab einen tertiären Alkohol in 52 % Ausbeute. Ähnlich lieferte die Methanolysen einen tertiären Methylether (39 % Ausbeute). ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren [Solvans (CD₃)₂SO] legten für den Alkohol Struktur **4a**^[9] und für den Ether Struktur **4b** nahe.

begünstigt ist. Die Mesylat-Abgangsgruppe in **3a** kann eine quasiamiale Lage zur allylischen Doppelbindung einnehmen, und die neue transanulare Kohlenstoff-Kohlenstoff- σ -Bindung entsteht antiperiplanar zur Mesylat-Abgangsgruppe^[10] zwischen zwei leicht zugänglichen, unsubstituierten Methylen-Termini. Trotzdem muß natürlich ein Brückenkopf-Kation solvatisiert und vom externen Nucleophil abgefangen werden. Die dazu notwendige Stabilität dieses tertiären Kations röhrt wahrscheinlich von einer Propellanähnlichen Wechselwirkung des vakanten p-Orbitals mit der π -Bindung am anderen Brückenkopfatom her (geschätzter Abstand zwischen den Brückenkopfatomen^[13] ca. 2.4 Å im Kation und gemessene 2.9 Å in **4c**)^[14].

Fazit: Obwohl die elektrophil induzierte π -Cyclisierung von Polyenen, sowohl beim enzymatischen als auch beim in-vitro-Aufbau von Naturstoffen allgegenwärtig ist, ist die spontane Bildung von **4a, b** aus **3a** unseres Wissens die erste Cyclisierung, bei der gleichzeitig eine Brückenkopf-Kation- und eine Brückenkopfolefins-Einheit entstehen, und das auf überraschende transanulare Weise.

Eingegangen am 25. Mai 1990 [Z 3978]



Strukturzuweisung und absolute Konfiguration^[10] wurden durch Röntgenstrukturanalyse des kristallinen *p*-Brombenzoats **4c**^[11] untermauert (Abb. 1). Alle Befunde belegen daß die Cyclisierung diastereoselektiv ist und enantiomerenreines **4a, b** liefert^[10]. Sowohl **4a** als auch **4b** enthalten

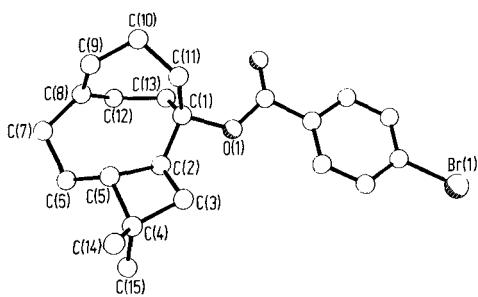


Abb. 1. Struktur eines der unabhängigen Moleküle von **4c** im Kristall [15].

einen *trans*-Cyclononenring innerhalb des tricyclischen Gerüsts sowie eine (*Z*)-Bicyclo[4.3.2]undec-1(9)-en-Substruktur, welche als "hyperstabiles Olefin" berechnet wurde^[12a].

Die Umwandlung von **3a** in **4a** und **4b** läuft mit Leichtigkeit ab und muß eine beträchtliche Triebkraft haben. Modelle zeigen, daß die Reaktion stereoelektronisch und sterisch

- [1] a) J. F. King, P. de Mayo in P. de Mayo (Hrsg.): *Molecular Rearrangements*, Vol. 2, Wiley, New York 1964, Kap. 13; b) V. P. Gatilova, D. V. Korchagina, T. V. Rybalova, Y. V. Gatilov, Z. V. Dubovenko, V. A. Barkhash, *Zh. Org. Khim.* 25 (1989) 320.
- [2] Totalsynthese: E. J. Corey, R. B. Mitra, H. Uda, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 485.
- [3] M. Holub, V. Herout, M. Horák, F. Šorm, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 24 (1959) 3730.
- [4] E. W. Warnhoff, *Can. J. Chem.* 42 (1964) 1664.
- [5] K. H. Schulte-Elte, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 494; siehe auch K. Golnick, G. Schade, *Tetrahedron Lett.* 1968, 689.
- [6] A. S. Gupta, S. Dev, *Tetrahedron* 27 (1971) 635. Diese Autoren zeigen, daß **1** ein Bestandteil des Oleoresins von *Dipterocarpus pilosus* ist, einem hochstämmigen Baum, heimisch in Assam in Indien. β -Caryophyllen ist in vielen essentiellen Ölen enthalten; siehe auch [9].
- [7] S. Terao, M. Shiraishi, K. Kato, *Synthesis* 1979, 467.
- [8] Z. Rykowski, K. Burak, *Roczn. Chem.* 50 (1976) 1709; *Chem. Abstr.* 86 (1977) 140 258.
- [9] Unser Weg zu **4a** könnte biomimetisch sein, denn **4a** ist durch GC-MS im Nelkenöl und Hopfenöl entdeckt worden. Diese Öle werden zur geschmacklichen Verbesserung von Bier benutzt; T. Uchida, Y. Matsubara, A. Adachi, *Agric. Biol. Chem.* 50 (1986) 1903.
- [10] Absolute Konfiguration von **4a**: 1*S*, 2*S*, 5*R*. Das 1*R*, 2*S*, 5*R*-Epimer wäre im NMR-Spektrum entdeckt worden. Seine Bildung ist stereoelektronisch ungünstig. Wenn eine konzertierte Cyclisierung mit transanularer π -Beteiligung auftrete, müßte die σ -Bindung in der Knotenebene des π -Systems gelöst werden. Dabei entstünde ein energetisch ungünstiges, orthogonal verdrilltes Allyl-Kation. Andere Konformationen von **3a**, die zu einer sehr gespannten *trans*-Cyclohepten-Substruktur cyclisieren müßten, können ebenfalls aufgrund der *trans*-Cycloalken-Regel ausgeschlossen werden [12b].
- [11] Experimentelles: **3**: Tropfenweise eine Lösung (1.6 mL in Hexan) von nBuLi (12.4 mL, 19.8 mmol) zu einer Lösung von wasserfreiem HNiPr₂ (2.0 g, 19.8 mmol) in wasserfreiem THF (50 mL) bei 0 °C zugeben, 30 min röhren. **1** (3.96 g, 18 mmol) in wasserfreiem THF (15 mL) zutropfen, Rückfluß bis zur vollständigen Reaktion. Lösungsmittel verdampfen, Rückstand in *tert*-Butylmethylether (MTBE) aufnehmen, organische Phase mit kalter verdünnter HCl waschen und trocknen (MgSO₄). Flash-Chromatographie ergibt 3.56 g (90 %) farbloses Öl. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 5.05, 4.96 (s, C(2)=CH₂), 4.78, 4.76 (s, C(6)=CH₂), 4.08 (dd, J = 2, 7 Hz, H-5), 2.60–1.43 (m, 13 H), 0.98 (s, CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 152.38/151.26 (s, C-2, C-6), 113.29/109.03 (t, J = 2 = CH₂), 75.08 (d, C-5), 54.21/43.67 (d, C-1, C-9), 33.35 (s, C-10), 29.95/21.91 (q, C-14, C-15), 37.03/32.74/32.54/32.49/30.54 (t, C-5). **3a**: 3.3 g (15 mmol) **3** in wasserfreiem THF (100 mL) mit wasserfreiem NEt₃ (2.9 mL, 21 mmol) mischen und abkühlen auf –40 °C. CH₃SO₂Cl (1.4 mL, 18 mmol) bei –40 °C zutropfen, Temperatur in 2 h auf –10 °C kommen lassen. Filtern, eindampfen, Rückstand in 20 mL Petrolether/Ether (1/1) aufnehmen. Kristallisation bei –20 °C ergibt weiße Kristalle (3.32 g, 70 %), F_p = 56–58 °C (Zers.). **4a**: 0.6 g (1.9 mmol) **3a** und K₂CO₃ (0.5 g) in THF/H₂O (22 mL, 10/1) ca. 12 h röhren. Lösungsmittel entfernen, Rückstand in H₂O aufnehmen, extrahieren mit MTBE, organische Phase trocknen (MgSO₄).

Säulenchromatographie ergibt einen weißen Feststoff (220 mg, 52 % bezogen auf **3a**), $F_p = 140 - 143^\circ C$. $[\alpha]_D^{25} = 15.7$ (CHCl_3 , $c = 0.3 \text{ g}/100 \text{ mL}$). IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3365 (\text{OH})$. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3SO): $\delta = 5.33$ (brt, $J = 6 \text{ Hz}$, H-9), 3.71 (s, OH), 2.38 - 1.22 (m, 16 H), 0.93 (s, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.05$ (C-8), 126.09 (C-9), 75.14 (C-1), 51.97, 47.74 (C-2, C-5), 29.99, 21.82 (j CH₃), 37.56/36.42/35.39/33.49/33.32/26.17/24.54/23.64 (8 C). – **4b**: 157 mg (0.5 mmol) **3a** und K_2CO_3 (50 mg) in MeOH (2 mL) 2 h röhren. Säulenchromatographie ergibt 46 mg (39 % bezogen auf **3a**) weiße Kristalle, $F_p = 65 - 66^\circ C$. $[\alpha]_D^{25} = 49.7$ (CHCl_3 , $c = 0.944 \text{ g}/100 \text{ mL}$). $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.41$ (brt, $J = 7 \text{ Hz}$, H-9), 3.12 (s, OCH_3), 2.63 - 1.18 (m, 16 H), 0.99, 0.98 (j s, CH_3). – **4c**: *nBuLi* (1.6 M in Hexan, 0.14 mL, 0.23 mmol) zu **4a** in wasserfreiem THF (1 mL) geben, 0.5 h bei Raumtemperatur röhren. 4-BrC₆H₄COCl in wasserfreiem THF (1 mL) zutropfen, 4 h Rückfluß. Flash-Chromatographie und Umkristallisation (Petrolether) ergibt 40 mg (59 %) weiße Kristalle, $F_p = 103 - 105^\circ C$, die für die Röntgenstrukturanalyse benutzt wurden.^[15]

- [12] a) W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1891; b) Übersicht: P. M. Warner, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1067.
- [13] R. W. Alder, *Tetrahedron* **46** (1990) 683.
- [14] Das gespannte Cyclobutansegment könnte ebenfalls zur Stabilisierung beitragen, da die *trans*-Verknüpfung, d.h. die C(2)-C(5)-σ-Bindung, und das vakante p-Orbital des Brückenkopf-Kations ungefähr in einer Ebene liegen und parallel zueinander sind (Modelle); siehe auch I. Erden, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3179.
- [15] Nicolet-R3m-Diffraktometer, ω -Scans, Cu_{Ka} -Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Kristalldaten: orthorhombisch, $a = 8.233(2)$, $b = 9.886(3)$, $c = 48.210(12) \text{ \AA}$, $V = 3924 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 8$ (es gibt zwei kristallographisch unabhängige Moleküle), $\rho = 1.37 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{Ka}}) = 29 \text{ cm}^{-1}$. 2632 unabhängige beobachtete Reflexe mit $||F_0|| > 3\sigma(|F_0|)$, $2\theta \leq 116^\circ$, $R = 0.036$, $R_w = 0.037$. Die Ringsysteme der beiden unabhängigen Moleküle haben praktisch identische Konformationen mit einer maximalen Abweichung von 0.1 Å für C(3) (Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die beiden unabhängigen Moleküle). Die absolute Konfiguration wurde durch Verfeinerung einer freien Variablen η bestätigt. Dieser Parameter wurde zu einem Wert von 1.06(4) verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Die sterisch gehinderte Rotation um die C–C-Bindung eines acyclischen α,β -ungesättigten Ketons: 2,2,5-Trimethyl-4-isopropylhex-4-en-3-on**

Von John M. Nuss*, Steven J. Bark, Daniel B. Borchardt und Thomas Hellman Morton*

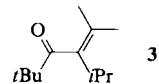
Die sterisch gehinderte Rotation um Einfachbindungen ist bereits an einer Vielzahl organischer Verbindungen untersucht worden. Überraschenderweise ließen sich in den einfachsten konjuguierten Systemen solche Effekte vergleichsweise selten beobachten. Lediglich zwei verdrillte acyclische Kohlenwasserstoff-Diene, 2,3-Di-*tert*-butyl-1,3-butadien **1**^[1] und 2,5-Dimethyl-3,4-diisopropyl-2,4-hexadien **2**^[2], wurden beschrieben. **1** wurde durch den λ_{max} -Wert seiner $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption charakterisiert, die gehinderte Rotation in **2** durch die chemische Nichtäquivalenz seiner Isopropyl-Methylgruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und durch sein He(I)-Photoelektronenspektrum^[3] bewiesen. Daraus, daß sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** bei niedriger Frequenz (60 MHz) und



[*] Prof. J. M. Nuss, Prof. T. H. Morton, S. J. Bark, Dr. D. B. Borchardt
Department of Chemistry, University of California
Riverside, CA 92521-0403 (USA)

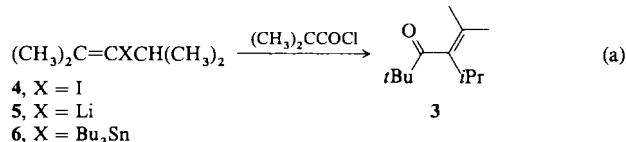
[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 8802086) und der University of California, Riverside, gefördert.

hoher Temperatur (195 °C) keine Linienverbreiterung zeigte, wurde als experimentelle Barriere für die Einebnung $\Delta G^+ > 110 \text{ kJ mol}^{-1}$ (26 kcal mol⁻¹) berechnet^[2]. Der Diéderwinkel zwischen den beiden Doppelbindungen von **2** wurde aus dem Photoelektronenspektrum zu $\theta = 90 \pm 5^\circ$ bestimmt^[3]. Bis heute wurde kein Beispiel einer sterisch gehinderten Rotation um die sp²-sp²-Einfachbindung eines acyclischen Enons beschrieben. Wir möchten nun die Synthese und die spektroskopischen Daten des α,β -ungesättigten Ketons **3** vorstellen, welches eine Barriere bezüglich der Planarisierung seines π -Systems aufweist.



Als Resultat der Hinderung der Carbonylgruppe, sich coplanar zur C–C-Doppelbindung einzustellen, lassen sich folgende Veränderungen des Elektronenspektrums erwarten: Da $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge orbitalsymmetrieverboten sind, sollte die Verdrillung, die eine bessere Überlappung zwischen dem Orbital des freien Elektronenpaares und dem π -System der C–C-Doppelbindung ermöglicht, zu einer Erhöhung des Extinktionskoeffizienten dieses Übergangs führen. Gleichzeitig würde eine vermindernde Überlappung zwischen den π -Systemen der Carbonylgruppe und der C–C-Doppelbindung einen kleineren Extinktionskoeffizienten des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges zur Folge haben.

Die Verbindung **3** wurde ausgehend vom Alkenyliodid **4**^[4] synthetisiert [Gl. (a)]. Mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium reagierte **4** in guter Ausbeute zum Alkenylolithium **5**, wie durch die Isolierung von 80 % Alkenyltributylstannan **6** nach Zugabe von Tributylzinnchlorid zur Reaktionsmischung gezeigt werden konnte. Fügt man Pivaloylchlorid zu



einer Lösung von **5** in THF bei –78 °C und läßt anschließend auf Raumtemperatur kommen, entsteht – allerdings in relativ geringer Ausbeute (55 %) – das Enon **3** neben Di-*tert*-butylketon als Hauptverunreinigung. Nach Destillation und Säulenchromatographie erhält man **3** als farblose Flüssigkeit mit einem campherartigen, an Cineol erinnernden Geruch, $K_p = 104 - 105^\circ C$ bei 25 Torr, $n_D^{20} = 1.4522$ ^[5].

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei –99 und 25 °C sind in Abbildung 1 gezeigt. Innerhalb dieses Temperaturbereiches wurden elf Spektren aufgenommen und daraus folgende Arrhenius-Parameter für den Platzwechsel der nichtäquivalenten Isopropyl-Methylgruppen gewonnen^[6]: $E_a = 45 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\lg A = 14.4 \pm 0.7$; die experimentellen Fehler entsprechen 95 % der Vertrauengrenzen. Wir schlagen vor, daß die Nichtäquivalenz der Isopropyl-Methylgruppen von der Chiralität des nichtplanaren Enons herrührt. Diese Annahme wird durch das UV-Spektrum gestützt. Der Extinktionskoeffizient des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von **3** ($\lambda_{\text{max}} = 318 \text{ nm}$, $\epsilon = 80$) ist doppelt so groß wie der von Mesityloxid und zeigt eine teilweise aufgelöste Schwingungsfeinstruktur (sechs Banden zwischen 290 und 345 nm mit einem Abstand von 1100 cm⁻¹) Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang von **3** ($\lambda_{\text{max}} =$