

## Zum Einfluß sterischer Effekte auf die Selektivität radikalischer CC-Verknüpfung

Bernd Giese\*, Hanna Harnisch und Ulrich Lünig

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

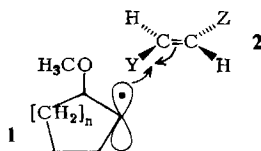
Eingegangen am 26. März 1984

Sperrige Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  am Radikal **5** verringern die Additions geschwindigkeit an Fumarsäure-diethylester stärker als die Additions geschwindigkeit an Acrylsäure-methylester (s. Tab. 1). Der Vergleich mit dem von sterischen Effekten nur wenig beeinflussten H-Einfang zeigt, daß **5e** ( $R^2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ) mindestens 235mal langsamer mit Fumarsäure-diethylester reagiert als **5a** ( $R^2 = \text{CH}_3$ ) (s. Tab. 2). Deswegen steigt die Stereoselektivität der cyclischen Radikale **1** ( $n = 1, 2$ ) um den Faktor 5–7, wenn bei der CC-Verknüpfungsreaktion Fumarsäureester anstelle von Acrylsäureester eingesetzt wird.

### The Influence of Steric Effects on the Selectivity of Radical CC Bond Formation Reactions

Bulky substituents  $R^1$  and  $R^2$  at radical **5** decrease the rate of addition to diethyl fumarate to a larger extent than to methyl acrylate (Table 1). The comparison with H-abstraction, which is only slightly influenced by steric effects, shows that **5e** ( $R^2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ) reacts at least 235 times slower with diethyl fumarate than **5a** ( $R^2 = \text{CH}_3$ ) (Table 2). Therefore, the stereoselectivity of cyclic radicals **1** ( $n = 1, 2$ ) increases if the CC bond formation reaction is carried out with diethyl fumarate instead of methyl acrylate.

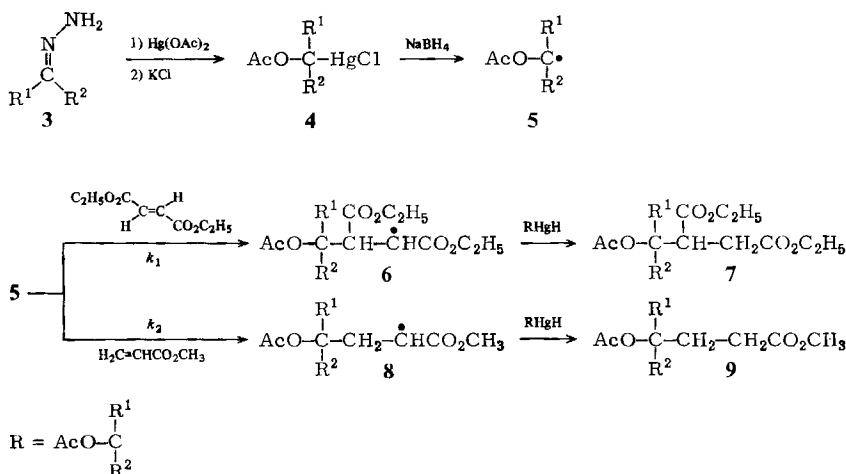
Kürzlich konnten wir zeigen<sup>1)</sup>, daß die Stereoselektivität des Alkenangriffs auf cyclische Radikale **1** dem Reaktivitäts-Selektivitätsprinzip gehorcht: Mit sinkender Reaktivität endständiger Alkene **2** ( $Y = \text{H}$ ) nimmt der *trans*-Angriff zu, weil sich in späteren Übergangszuständen die unterschiedliche Abschirmung des Radikalzentrums stärker bemerkbar macht als in früheren Übergangszuständen.



Führt man am angegriffenen C-Atom des Alkens **2** einen Substituenten ein ( $Y \neq \text{H}$ ), dann sollte durch zunehmende Gruppenhäufung im *cis*-Übergangszustand die *trans*-Stereoselektivität der CC-Verknüpfungsreaktion ebenfalls erhöht werden. Um dies zu überprüfen, haben wir den Einfluß sterischer Effekte auf die Selektivität von Radikalen im Fumarsäure-diethylester/Acrylsäure-methylester-Konkurrenzs system gemessen und mit der Stereoselektivität cyclischer Radikale verglichen.

## A. Selektivität acyclischer Radikale

Wegen der breiten Variationsmöglichkeit<sup>2)</sup> der Alkylreste  $R^1$  und  $R^2$  wurden die Selektivitätsmessungen mit den tert. Radikalen **5** durchgeführt. Sie lassen sich durch Mercurierung der Hydrazone **3** und anschließende Reduktion der Organoquecksilbersalze **4** generieren<sup>2,3)</sup>. Das Abfangen dieser Radikale mit Fumarsäure-diethylester bzw. Acrylsäure-methylester lieferte über die Addukt-Radikale **6** bzw. **8** die H-Einfangsprodukte **7** bzw. **9**. Beim Arbeiten mit einem mindestens zehnfachen Überschuß dieses Alkenpaares waren nach der konkurrenzkinetischen Methode pseudo-erster Ordnung<sup>4,5)</sup> die Konkurrenzkonstanten  $k_1/k_2$  der Tab. 1 bestimmbar.



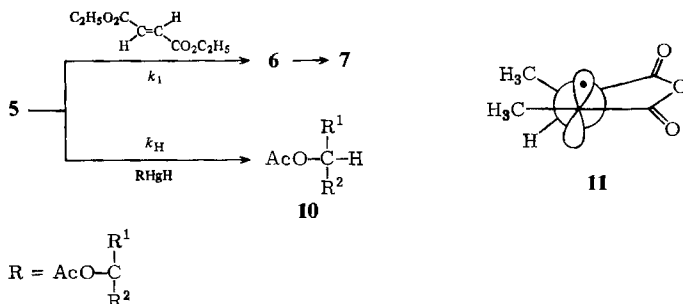
Tab. 1. Konkurrenzkonstanten  $k_1/k_2$  der Radikale **5** im Konkurrenzsystem Fumarsäure-diethylester/Acrylsäure-methylester bei 20°C in Dichlormethan

	$R^1$	$R^2$	$k_1/k_2^a)$		$R^1$	$R^2$	$k_1/k_2^a)$
<b>5a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1.9	<b>5d</b>	CH <sub>3</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.46
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.5	<b>e</b>	CH <sub>3</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.09
<b>c</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.61				

a) Mittlerer Fehler  $\pm 5\%$ .

Während das wenig sperrige 1-Acetoxy-1-methylethyl-Radikal (**5a**) Fumarsäureester etwa doppelt so schnell angreift wie Acrylsäureester, kehrt sich die Selektivität bei steigender Raumerfüllung der Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  am Radikal **5** um (Tab. 1). So reagiert das 1-Acetoxy-1,2,2-trimethylpropyl-Radikal (**5e**) 11mal langsamer mit Fumarsäure-diethylester als mit Acrylsäure-methylester. Der Ersatz der Methylgruppe in **5a** ( $R^2 = \text{CH}_3$ ) durch die sperrige *t*-Butylgruppe in **5e** ( $R^2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ) führt damit zu einer Selektivitätsänderung um den Faktor 21. Dieser unterschiedliche Einfluß sterischer Effekte läßt erwarten, daß auch die Stereoselektivität der radikalischen CC-Verknüpfung von cyclischen Radikalen mit Fumarsäureester größer ist als mit Acrylsäureester (s. Abschnitt B).

Noch stärker machen sich die Unterschiede in den sterischen Effekten bemerkbar, wenn die CC-Verknüpfung mit dem H-Einfang verglichen wird. Bei der Umsetzung der Organoquecksilbersalze **4** mit  $\text{NaBH}_4$  in Gegenwart von Fumarsäureester entstehen neben den Additionsverbindungen **7** die Produkte des H-Einfangs **10**. Als H-Donor fungiert dabei vermutlich ein Organoquecksilberhydrid<sup>3)</sup>.



Die Produktanalyse zeigt, daß die Summe aus **7** und **10** über 90% der Umsetzung ausmacht (Tab. 2). Aus dem Verhältnis **7**:**10** läßt sich demnach der Einfluß sterischer Effekte auf die CC-Verknüpfung im Vergleich zur CH-Verknüpfung ablesen.

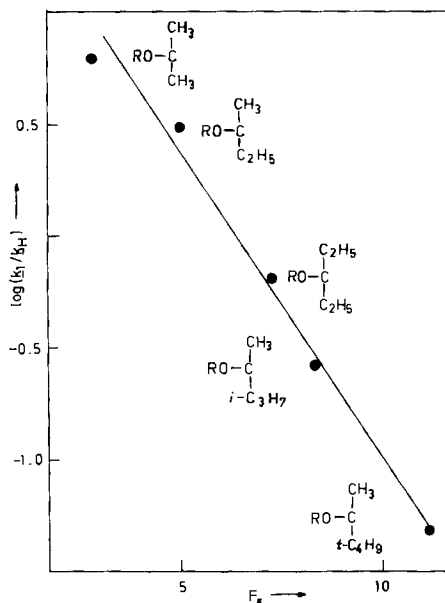


Abb. 1. Korrelation zwischen den Selektivitäten  $k_1/k_H$  der Radikale **5** ( $\text{R} = \text{Ac}$ ) bei  $20^\circ\text{C}$  und sterischen Parametern  $F_s$  ( $\text{R} = \text{H}$ )

Die  $k_1/k_H$ -Werte der Tab. 2 zeigen, daß der Ersatz einer Methylgruppe im Radikal **5a** durch eine *tert*-Butylgruppe in **5e** den Angriff an Fumarsäureester 235mal stärker verlangsamt als die H-Abstraktion. Vermutlich wird die H-Übertragung durch die sehr

reaktiven Organoquecksilberhydride nur wenig von sterischen Effekten beeinflusst. Hierfür spricht, daß Organoquecksilberhydride das Radikal **11** an der durch eine Methylgruppe abgeschirmten Seite genau so schnell wie an der nicht abgeschirmten Seite angreifen<sup>6)</sup>. Wenn die sterischen Effekte auf die H-Übertragung sehr klein sind, dann reagiert **5e** ( $R^1 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ) mindestens 235mal langsamer mit Fumarsäure-diethylester als das Radikal **5a** ( $R^1 = \text{CH}_3$ ). Diese Beeinflussung der Selektivität der Radikale **5** von den Alkylgruppen  $R^1$  und  $R^2$  beruht auf sterischen Effekten, wie die lineare Korrelation mit sterischen Substituentenparametern zeigt. Dabei wurden in Abb. 1 die auf den  $E_s$ -Werten basierenden  $F_s$ -Werte von *Kramer*<sup>7)</sup> eingesetzt und anstelle von OAc, dessen Substituentenkonstante nicht bekannt ist, die OH-Gruppe verwendet.

Tab. 2. Gaschromatographisch bestimmte Ausbeuten an CC-Verknüpfungsprodukten **7** und H-Einfangsprodukten **10** sowie Konkurrenzkonstanten  $k_1/k_H$  bei der Umsetzung der Organoquecksilbersalze **4** mit  $\text{NaBH}_4$  in Gegenwart von Fumarsäure-diethylester bei 20 °C

	$R^1$	$R^2$	Ausb. (%)		
			<b>7</b>	<b>10</b>	$k_1/k_H^a)$
<b>a</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	80	15	5.4
<b>b</b>	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	74	22	3.4
<b>c</b>	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	36	55	0.65
<b>d</b>	$\text{CH}_3$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	20	73	0.27
<b>e</b>	$\text{CH}_3$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	2.0	88	0.023

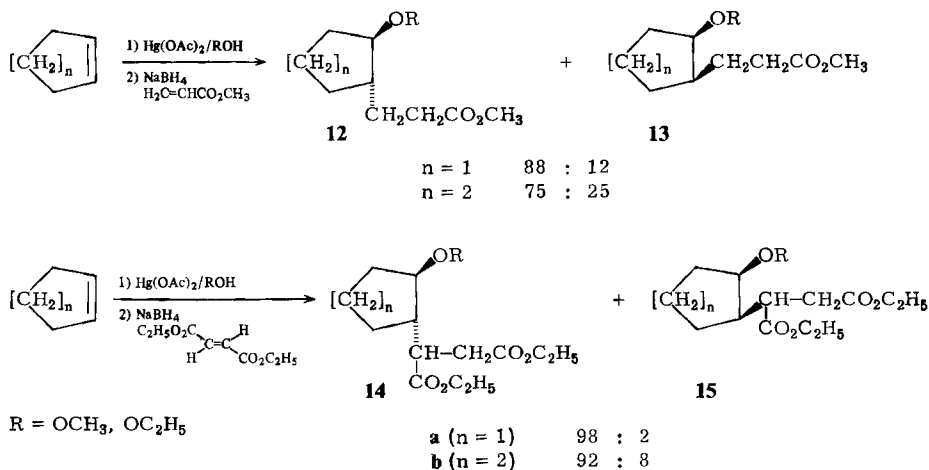
a) Mittlerer Fehler  $\pm 5\%$ .

## B. Stereoselektivität cyclischer Radikale

Bei der Solvomercurierung von Cyclopenten bzw. Cyclohexen und anschließender Reduktion in Gegenwart von Acrylsäure-methylester entstehen über die Radikale **1** die CC-Verknüpfungsprodukte **12** und **13** im 88:12- bzw. 75:25-*trans:cis*-Isomerenverhältnis<sup>1)</sup>. Wie im Abschnitt A gezeigt wurde, nehmen die sterischen Effekte bei der radikalischen Addition an Alkene zu, wenn vom Acrylsäureester zum Fumarsäureester übergegangen wird. Deswegen sollte mit Fumarsäure-diethylester auch ein Anstieg der Stereoselektivität beobachtet werden. Tatsächlich entstanden durch Solvomercurierung von Cyclopenten bzw. Cyclohexen und anschließende Reduktion in Gegenwart von Fumarsäure-diethylester die CC-Verknüpfungsprodukte im 98:2- bzw. 92:8-*trans:cis*-Isomerenverhältnis. Die Stereoselektivität nimmt also um den Faktor 5 bis 7 zu, wenn anstelle von Acrylsäureester die Radikale **1** von Fumarsäureester abgefangen werden, so daß die Diastereoselektivität des 2-Alkoxycyclopentyl-Radikals **1** ( $n = 1$ ) bei Reaktionen mit Fumarsäure-diethylester etwa gleich 50 ist.

Die Zuordnung der Stereochemie von **14** und **15** erfolgte wie bei den CC-Verknüpfungsprodukten mit Acrylsäureester (**12** und **13**) anhand der NMR-Spektren<sup>1)</sup>. So erscheint das H-Atom der Ringmethingruppe, die den Alkoxyrest trägt, für die *trans*-Verbindung **14b** bei höherem Feld ( $\delta = 3.2 - 3.5$ ) als für die *cis*-Verbindung **15b** ( $\delta = 3.68$ ). Dabei ist die Retentionszeit der *cis*-Verbindungen **15** im Gaschromatogramm (Carbowax 20 M, 10%) kürzer als die der *trans*-Verbindungen **14**. Ausgehend von Cyclopenten ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur **14a** als CC-Verknüpfungsprodukt mit Fumarsäureester nachweisbar. Allerdings erscheint im Gaschromatogramm bei kürze-

ren Retentionszeiten mit einer rel. Gesamtausbeute von 2% eine Substanz, deren Fragmentierungsmuster im Massenspektrum dem der *trans*-Verbindung **14a** sehr ähnlich ist und der deswegen die Struktur der *cis*-Verbindung **15a** zugeschrieben wurde.



**Fazit:** Beim Übergang von Acrylsäureester zu Fumarsäureester steigen die sterischen Effekte und Stereoselektivitäten der radikalischen Additionen an Alkene deutlich an. Um die CC-Verknüpfungsprodukte in hohen Stereoselektivitäten zu erhalten, sollten demnach Alkene **2** eingesetzt werden, die geringe Reaktivität besitzen und sperrige Substituenten am angegriffenen C-Atom tragen.

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

## Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 125. —  $^1\text{H-NMR}$ : Varian XL-100, Bruker WM-300 ( $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel und TMS als innerer Standard). — MS: Varian MAT 311A, Varian CH-4B, Kopplung über Watson-Bieman-Separator. — Gaschromatographie: Perkin-Elmer Sigma 3 mit SE 30 (15%)- und Carbowax 20 M (10%)-Säulen.

**Allgemeine Vorschrift zur Synthese der CC-Verknüpfungsprodukte 7 und 9:** Zu 6.37 g (20.0 mmol)  $\text{Hg(OAc)}_2$  und 2.17 g (10.0 mmol)  $\text{HgO}$  in 50 ml siedendem Dioxan tropfte man innerhalb von 5 min 10 ml einer Dioxanlösung, die 10.0 mmol des Ketonhydrazons **3** enthielt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde mit 5.17 g (30 mmol) Fumarsäure-diethylester bzw. 4.30 g (50 mmol) Acrylsäure-methylester versetzt und unter Rühren 2.27 g (60 mmol)  $\text{NaBH}_4$ , gelöst in 10 ml Wasser, dazugegeben. Man ließ 30 min bei Raumtemp. reagieren, filtrierte über  $\text{MgSO}_4$  und isolierte die CC-Verknüpfungsprodukte **7** bzw. **9** durch Destillation und gegebenenfalls Säulenchromatographie. Die Ausbeuten und physikalischen Daten sowie Elementaranalysen enthält Tab. 3.

**Umsetzung von 1-Acetoxy-1,2,2-trimethylpropylquecksilberchlorid (4e):** 1.90 g (5.01 mmol) **4e**<sup>3)</sup> und 8.60 g (4.99 mmol) Fumarsäure-diethylester wurden in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 500 mg (13.2 mmol)  $\text{NaBH}_4$ , gelöst in 0.5 ml Wasser, bei Raumtemp. versetzt. Nach

15 min wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und bei 120°C Badtemp./0.1 Torr destilliert. Ein Gaschromatogramm zeigte neben viel Reduktionsprodukt **10** ( $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ )<sup>8)</sup> nur Spuren an CC-Verknüpfungsprodukt **7e** an, das durch GC/MS analysiert wurde. – MS:  $m/e = 259$  (4%,  $M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 256 (1%,  $M^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), 229 (48%,  $M^+ - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ), 171 (100%,  $M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} - \text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ), 143 (95%,  $M^+ - \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ); CI mit Isobutan:  $m/e = 317$  (100%,  $M^+ + 1$ ), 318 (13%,  $M^+ + 2$ ), 257 (4%,  $M^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ).

Tab. 3. Gesamtausbeuten, Siedepunkte (°C Badtemp./Torr), IR-Absorptionen ( $\nu_{\text{C=O}}$ ; in KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\delta_{\text{CH}_3\text{CO}}$ ) sowie Analysen der CC-Verknüpfungsprodukte **7** und **9**

		% Ausb. Sdp.	IR NMR	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
<b>7b</b>	3-Acetoxy-3-methyl-1,2-pentandicarbonsäure-diethylester	40 140/0.7	1735 2.00	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (288.3)	Ber. 58.32 8.39 Gef. 58.26 8.53
<b>7c</b>	3-Acetoxy-3-ethyl-1,2-pentandicarbonsäure-diethylester	25 200/12	1740 2.02	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (302.3)	Ber. 59.58 8.67 Gef. 59.73 8.78
<b>7d</b>	3-Acetoxy-3,4-dimethyl-1,2-pentandicarbonsäure-diethylester	5 150/0.1	1735 1.97 1.98	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (302.3)	Ber. 59.58 8.67 Gef. 59.37 8.71
<b>9b</b>	4-Acetoxy-4-methylhexansäure-methylester	25 95/0.8	1730 1.97	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (202.3)	Ber. 59.39 8.97 Gef. 59.29 9.23
<b>9c</b>	4-Acetoxy-4-ethylhexansäure-methylester	25 80/0.1	1730 1.99	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (216.3)	Ber. 61.09 9.32 Gef. 61.05 9.26
<b>9d</b>	4-Acetoxy-4,5-dimethylhexansäure-methylester	16 80/0.1	1730 1.97	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (216.3)	Ber. 61.09 9.32 Gef. 60.71 9.34
<b>9e</b>	4-Acetoxy-4,5,5-trimethylhexansäure-methylester	6 90/0.15	1735 2.00	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (230.3)	Ber. 52.58 9.63 Gef. 62.61 9.75

*Bestimmung der Konkurrenzkonstanten im Fumarsäure-diethylester/Acrylsäure-methylester-Konkurrenzsistem:* 0.20 – 0.30 mmol der Organoquecksilberchloride **4** wurden zusammen mit einem 10 bis 100 molaren Überschuß aus Mischungen von Fumarsäure-diethylester und Acrylsäure-methylester in 1 – 5 ml Dichlormethan aufgenommen. Zu dieser Lösung gab man bei 20°C einen drei- bis fünffachen Überschuß an  $\text{NaBH}_4$ , das in 0.1 – 1 ml Wasser gelöst war. Nach 10 – 15 min wurde abfiltriert, im Rotationsverdampfer vorsichtig eingeeengt und das Verhältnis der Produkte **7/9** nach Bestimmung der Flächenfaktoren gaschromatographisch ermittelt. Wie für die Selektivität von Alkyl-Radikalen beschrieben<sup>5)</sup>, wurden die Konkurrenzkonstanten der Tab. 1 durch Variation des Alkenpaares nach einem kinetischen Ansatz pseudo-erster Ordnung gemessen.

*Gaschromatographische Bestimmung der Ausbeuten an CC-Verknüpfungsprodukten **7** und Reduktionsprodukten **10**:* Eine Lösung von 0.20 mmol der Organoquecksilberchloride **4a–e**<sup>3)</sup> und 345 mg (2.0 mmol) Fumarsäure-diethylester in 0.5 ml Dichlormethan wurde mit 20 mg (0.53 mmol)  $\text{NaBH}_4$ , gelöst in 0.5 ml Wasser, versetzt. Nach 5 min filtrierte man über  $\text{MgSO}_4$  ab und bestimmte ohne Aufarbeitung die Ausbeuten durch Integration der Gaschromatogramme. Als Standardsubstanzen wurden definierte Mengen an Additionsprodukten **9a–e** zugewogen. Die nach Berücksichtigung der Flächenfaktoren erhaltenen Ausbeuten an CC-Verknüpfungsprodukten **7** und Reduktionsprodukten **10**<sup>8,9)</sup> sind in Tab. 2 zusammengestellt.

*1-(2-Ethoxycyclopentyl)-1,2-ethandicarbonsäure-diethylester **14a** + **15a**:* 4.14 g (13 mmol)  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  und 2.04 g (30 mmol) Cyclopenten in 10 ml Ethanol wurden in 4 Portionen mit insgesamt 1.52 g (7.0 mmol)  $\text{HgO}$  bei 20°C versetzt. Nach Entfärben der orangeroten Lösung verdünnte man mit 100 ml Dichlormethan sowie 10.3 g (60 mmol) Fumarsäure-diethylester und

setzte mit 1.51 g (40 mmol)  $\text{NaBH}_4$  um. Destillation bei  $120^\circ\text{C}$  Badtemp./0.1 Torr lieferte 3.19 g (47%) eines 98:2-Gemisches (gaschromatographisch bestimmt) an **14a**: **15a**. – IR:  $1735\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.14$  (t,  $J = 7.0\text{ Hz}$ ; 3 H),  $1.2 - 1.4$  (m; 6 H),  $1.5 - 2.1$  (m; 7 H),  $2.4 - 3.0$  (m; 3 H),  $3.3 - 3.5$  (m; 2 H),  $3.66$  (mc; 1 H),  $4.0 - 4.2$  (m; 4 H). – MS: **14a** (längere Retentionszeit im GC, Carbowax 20 M, 10%),  $m/e = 241$  (4%,  $\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$ ),  $240$  (2%,  $\text{M}^+ - \text{HOC}_2\text{H}_5$ ),  $195$  (37%,  $\text{M}^+ - \text{HOC}_2\text{H}_5 - \text{OC}_2\text{H}_5$ ),  $174$  (87%,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^+$ ),  $128$  (100%,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CHCO}^+$ ),  $85$  (34%,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5^+$ ); **15a** (kürzere Retentionszeit im GC, Carbowax 20 M, 10%),  $m/e = 241$  (2%,  $\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$ ),  $240$  (2%,  $\text{M}^+ - \text{HOC}_2\text{H}_5$ ),  $195$  (32%,  $\text{M}^+ - \text{HOC}_2\text{H}_5 - \text{OC}_2\text{H}_5$ ),  $174$  (80%,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^+$ ),  $128$  (100%,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CHCO}^+$ ),  $85$  (41%,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_5$  (286.4) Ber. C 62.91 H 9.15 Gef. C 62.94 H 9.26

1-(2-Methoxycyclohexyl)-1,2-ethandicarbonsäure-diethylester **14b** + **15b**: 3.18 g (10 mmol)  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  und 1.03 g (12.5 mmol) Cyclohexen ließ man 1 h in 75 ml Methanol reagieren. Anschließend wurde i. Vak. eingeeengt, mit 17.4 g (100 mmol) Fumarsäure-diethylester, 100 ml Dichlormethan und 6.35 g (50 mmol)  $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$  versetzt. Nach 1 h filtrierte man vom Niederschlag ab und destillierte bei  $135^\circ\text{C}$  Ofentemp./0.1 Torr 1.85 g (65%) eines 92:8-Gemisches (gaschromatographisch bestimmt) von **14b** und **15b** ab. – IR:  $1735\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : **14b**  $\delta = 1.0 - 2.4$  (m; 16 H),  $2.6 - 3.0$  (m; 2 H),  $3.2 - 3.5$  (m; 3 + 1 H); die Verbindung **15b** unterscheidet sich von **14b** durch ein Signal bei  $\delta = 3.68$  (m; 1 H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_5$  (286.4) Ber. C 62.91 H 9.15 Gef. C 62.88 H 9.21

- <sup>1)</sup> B. Giese, K. Heuck, H. Lenhardt und U. Lüning, Chem. Ber. **117**, 2132 (1984).
- <sup>2)</sup> B. Giese und U. Erfort, Angew. Chem. **94**, 133 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 130 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 250.
- <sup>3)</sup> B. Giese und U. Erfort, Chem. Ber. **116**, 1240 (1983).
- <sup>4)</sup> R. Huisgen, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 1. Aufl., Bd. III/1, S. 99, Thieme, Stuttgart 1955; K. Schwetlik, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, 1. Aufl., S. 85, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- <sup>5)</sup> B. Giese, G. Kretzschmar und J. Meixner, Chem. Ber. **113**, 2787 (1980).
- <sup>6)</sup> B. Giese und J. Meixner, Tetrahedron Lett. **1977**, 2783.
- <sup>7)</sup> C. R. Kramer, Z. Phys. Chem. **263**, 392 (1982).
- <sup>8)</sup> T. Fujii, T. Hiraga, S. Yoshifugi, M. Ohba und K. Yoshida, Chem. Pharm. Bull. **26**, 3233 (1978).
- <sup>9)</sup> A. Spassow, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 780 (1942); H. C. Brown und M. Nakagawa, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3618 (1955); S. Sarel und M. S. Newman, ebenda **78**, 5416 (1956).

[106/84]