

Oxopropenylierung von Alkylmagnesiumhalogeniden mit 3-(Trimethylsilyloxy)acroleinen

Friedrich-Wilhelm Ullrich, Klaus Rotscheidt und Eberhard Breitmaier*

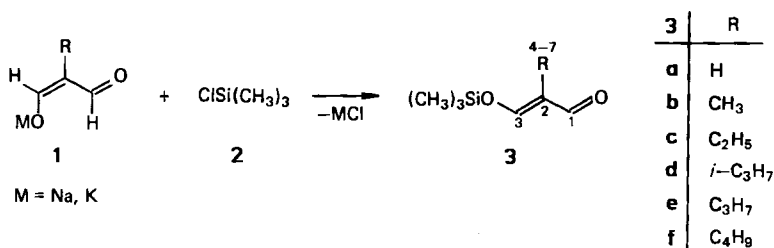
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 9. Dezember 1985

Oxopropenylation of Alkylmagnesium Halides by 3-(Trimethylsilyloxy)acroleins

Oxopropenylation of alkylmagnesium halides **4** by 3-(trimethylsilyloxy)acroleins **3** selectively yields the (*E*)-isomers of α,β -unsaturated aldehydes such as 4-phenyl-2-butenals **9**, 3-cyclopropylpropenals **10**, 3-cyclohexylpropenals **11**, 3-(3-menthyl)propenals **12**, and 2,5-hexadienals **13**. 3-Hydroxyenolsilylethers **6** are isolated when allylmagnesium chloride is used as carbon nucleophile; to conclude, the reaction primarily involves nucleophilic addition of the Grignard reagent at the aldehyde carbon of the acrolein **3**.

3-(Trimethylsilyloxy)acroleine **3** erhält man aus den wasserfreien Natrium- und Kalium-Salzen **1** der Malondialdehyde und Chlortrimethylsilan **2**¹⁾. Die Enoletheraldehyde **3** sind unter Feuchtigkeitsausschluß und gekühlt ein bis zwei Monate haltbar. Einige kristallisieren bei -20°C . Sie reagieren bei -10°C mit Alkylmagnesiumhalogeniden **4** zu den entsprechenden (*E*)-3-Alkylpropenalen **9–13** (Tab. 1, 3). Der Mechanismus dieser Oxopropenylierung von Grignard-Verbindungen folgt dem für die analoge Reaktion der 3-Ethoxyacroleine vorgeschlagenen Schema²⁾. Die nucleophile Addition des Alkylmagnesiumhalogenids **4** an das Aldehyd-C-Atom des 3-(Trimethylsilyloxy)acroleins **3** ist demnach der erste Schritt. Dafür spricht, daß der 3-Hydroxyenolsilylether **6** für Allylmagnesiumchlorid als Grignard-Reagenz isoliert werden kann, wenn der Ansatz in schwach wäßrig-alkalischer Lösung (pH 8–9) aufgearbeitet wird.

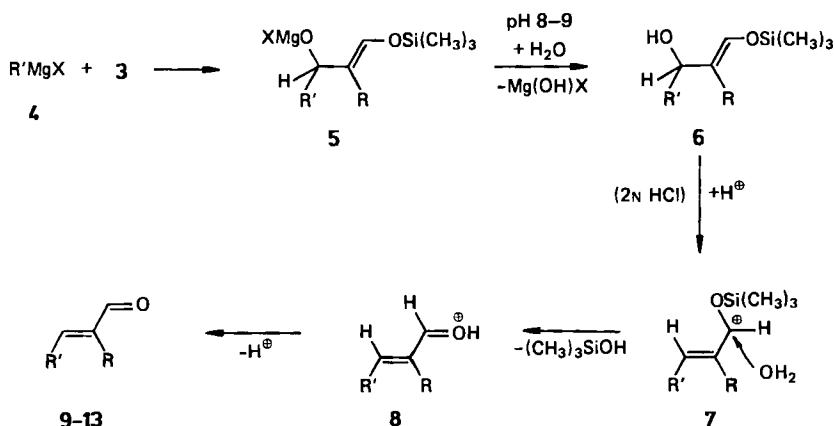


Die Oxopropenylierung von Alkylmagnesiumhalogeniden durch 3-(Trimethylsilyloxy)-acroleine **3** verläuft stereoselektiv: Hauptprodukte sind die (*E*)-Isomeren, wie die Protonen-Kopplungskonstanten der an C-2 unsubstituierten Derivate **9a–13a** ($^3J_{2\text{-H},3\text{-H}} = 15\text{–}16\text{ Hz}$ für *trans*-Konfiguration) sowie die Kohlenstoff-13-Protonen-Kopplungen der 2-Alkyl-Derivate **9b–f** bis **13b–f** zeigen ($^3J_{\text{CHO},3\text{-H}} \cong 10\text{ Hz}$ für *cis*-Konfiguration von C und H;

Tab. 1. Exemplarische Protonen- und Kohlenstoff-13-Verschiebungen (ppm) sowie HH- und CH-Kopplungskonstanten ($^3J_{HH}$, $^3J_{CH}$ (Hz)) der α,β -ungesättigten Aldehyde 9a–13a und 9b–13b (CDCl₃, 200/50 MHz für $^1\text{H}/^{13}\text{C}$, 25 °C)

9a $^3J_{AB} = 15.6 \text{ Hz (E)}$ $^3J_{AX} = 7.8 \text{ Hz}$	9b $^3J_{\text{CHO},3-\text{H}} = 9.4 \text{ Hz (Z)}$ $^3J_{\text{CH}_3,3-\text{H}} = 7.6 \text{ Hz (E)}$
10a $^3J_{AB} = 15.3 \text{ Hz (E)}$ $^3J_{AX} = 7.6 \text{ Hz}$	10b $^3J_{\text{CHO},3-\text{H}} = 9.8 \text{ Hz (Z)}$ $^3J_{\text{CH}_3,3-\text{H}} = 7.3 \text{ Hz (E)}$
11a $^3J_{AB} = 15.8 \text{ Hz (E)}$ $^3J_{AX} = 7.8 \text{ Hz}$	11b $^3J_{\text{CHO},3-\text{H}} = 9.8 \text{ Hz (Z)}$ $^3J_{\text{CH}_3,3-\text{H}} = 7.6 \text{ Hz (E)}$
12a $^3J_{A'C'} = 3.5$; $^3J_{AB} = 15.9 \text{ Hz (E)}$ $^3J_{B'C'} = 10.7$; $^3J_{AX} = 7.9 \text{ Hz}$	12b $^3J_{\text{CHO},3-\text{H}} = 9.7 \text{ Hz (Z)}$ $^3J_{\text{CH}_3,3-\text{H}} = 7.6 \text{ Hz (E)}$
13a $^3J_{AB} = 15.6 \text{ Hz (E)}$ $^3J_{AX} = 8.0 \text{ Hz}$	13b $^3J_{\text{CHO},3-\text{H}} = 9.8 \text{ Hz (Z)}$ $^3J_{\text{CH}_3,3-\text{H}} = 7.7 \text{ Hz (E)}$

$^3J_{\text{CH}_3, \text{H}} \cong 7 \text{ Hz}$ für *trans*-Konfiguration von C und H³⁾). Tab. 1 verdeutlicht diese Verhältnisse. Nur für die aus 2-Isopropyl-3-(trimethylsilyloxy)acrolein (**3d**) erhaltenen Derivate **9d–13d** lassen sich chromatographisch und NMR-spektroskopisch bis zu 25% der (*Z*)-Isomeren nachweisen.



Als Ausgangsprodukte wurden die Grignard-Verbindungen des α -Chlortoluols (**4**, R' = Benzyl), Bromcyclopropan (**4**, R' = Cyclopropyl), Bromcyclohexan (**4**, R' = Cyclohexyl), Menthylchlorid (**4**, R' = 3-Menthyl) sowie des 1-Chlor-2-propens (**4**, R' = Allyl) eingesetzt. Als Produkte ergaben sich die (*E*)-4-Phenyl-2-butenale (**9**), (*E*)-3-Cyclopropylpropenale (**10**), 3-Cyclohexylpropenale (**11**), 3-(3-Menthyl)propenale (**12**) sowie 2,5-Hexadienale (**13**) (Tab. 3). Vergleichende Oxopropenylierungen von Benzylmagnesiumchlorid (**4**, R' = Benzyl) mit 3-Ethoxy- und 3-(Trimethylsilyloxy)acroleinen ergab deutliche Ausbeutevorteile für die Trimethylsilyloxy-Derivate.

Wir danken dem *Land Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Malondialdehyd, Kaliumsalz (**1**, R = H) wird nach bekannter Vorschrift⁴⁾ hergestellt.

2-Alkylmalondialdehyd, Kaliumsalze (**1b–f**)⁵⁾: 2-Alkyl-1,1,3,3-tetraethoxypropan (0.20 mol) wird 1 h bei 80°C in 6 N HCl (30 ml) gerührt. Die entstandene Lösung wird unter Kühlung bis zur alkalischen Reaktion mit 5 N KOH versetzt und dann dreimal mit Ether (je 30 ml) extrahiert. Die wäßrige Phase wird im Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Der trockene Rückstand wird in Ethanol (400 ml) unter Rückflußerhitzen gelöst, das Filtrat im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft und der trockene Rückstand nach Pulverisieren i. Vak. über Diphosphorpentoxid bei 80–100°C getrocknet. – Aus den Etherextrakten gewinnt man 2-Alkyl-3-ethoxyacroleine als Nebenprodukte.

2-Alkyl-3-(trimethylsilyloxy)acroleine (**3a–f**)¹⁾: Gut getrocknetes Malondialdehyd, Kaliumsalz bzw. 2-Alkylmalondialdehyd, Kaliumsalz (**1a–f**, 0.10 mol)^{4,5)} wird in einer Mischung aus absol. Ether (100 ml) und Triethylamin (16 ml) suspendiert. Bei Temperaturen zwischen –10 und –5°C wird die Lösung von Chlortrimethylsilan (**2**, 0.21 mol, 26.6 ml) in absol. Ether (50 ml) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird durch Rühren über Nacht

auf Raumtemperatur gebracht und durch eine Umkehrfritte filtriert. Nach Eindampfen des Ethers i. Vak. wird der Rückstand i. Vak. destilliert (Tab. 2).

Tab. 2. Bedingungen für die Darstellung und analytische Daten der Acroleine 3

Verb.	R	Ansatz mmol	Ausb. g	%	Siedepunkt °C Torr/Pa	Molmasse
3a	H	100	9.05	63	80 15/2000 ¹⁾	144.2
3b	CH ₃	300	40.3	85	41 0.1/12 ¹⁾	158.3
3c	C ₂ H ₅	47	7.45	92	43 0.4/53	172.3
3d	<i>i</i> -C ₃ H ₇	91	12.0	71	42 0.02/3	186.3
3e	C ₃ H ₇	84	15.6	84	43 0.1/13	186.3
3f	C ₄ H ₉	197	29.6	75	58 0.2/27	200.4

¹H-Verschiebungen in CDCl₃ (ppm)^{a)}

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	Si(CH ₃) ₃
3a	9.15 d 8.1 Hz	5.46 d 8.1 Hz d 12.0 Hz	7.28 d 12.0 Hz				0.27 s
3b	9.19 s	—	7.09 q	1.67 d			0.33 s
3c	9.12 s	—	6.98 s	2.16 q	0.90 t		0.29 s
3d	9.06 s	—	6.91 s	2.91 sep	1.10 d		0.32 s
3e	8.98 s	—	6.92 s	2.06 t	1.30 sex	0.77 t	0.27 s
3f	9.13 s	—	7.03 s	2.31 t	1.44 m	1.44 m ^{b)}	0.47 s

¹³C-Verschiebungen in CDCl₃ (ppm)^{a)}

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	Si(CH ₃) ₃
3a	191.9 D	116.3 D	166.7 D					−0.9 Q
3b	192.3 D	123.6 S	162.0 D	5.8 Q				−1.1 Q
3c	192.5 D	130.0 S	162.3 D	14.6 T	12.6 Q			−0.8 Q
3d	192.6 D	132.9 S	162.8 D	23.0 D	20.1 Q			−0.8 Q
3e	192.3 D	128.1 S	162.4 D	23.0 T	21.0 T	13.6 Q		−0.9 Q
3f	192.8 D	128.6 S	162.7 D	20.8 T	30.0 T	22.3 T	13.7 Q	−0.8 Q

^{a)} S, D, T, Q, SEX, SEP, M für Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Sextett, Septett, Multiplett; Großbuchstaben für Kopplungen über eine Bindung, Kleinbuchstaben für Kopplungen über mehrere Bindungen. — ^{b)} 7-H δ = 0.99 t.

(*E*)-4-Phenyl-2-butenale (**9a–f**), (*E*)-3-Cyclohexylpropenale (**11a–f**) und (*E*)-3-(3-Menthyl)propenale (**12a–e**): Das Grignard-Reagenz **4** wird aus Magnesiumpulver (1.17 g, 48 mmol) und Benzylchlorid (R' = Benzyl), Bromcyclohexan (R' = Cyclohexyl) oder Menthylchlorid (R' = 3-Menthyl)⁶⁾ in absol. Ether (25 ml) hergestellt. Bei −10°C wird dann eine Lösung von 3-(Trimethylsilyloxy)acrolein (**3a–f**, 40 mmol) in absol. Ether (25 ml) zugeotropft. Nach vollständiger Zugabe wird der Ansatz langsam auf Raumtemp. gebracht und dann 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wird filtriert und das Filtrat mit 1 N HCl

(50 ml) hydrolysiert. Nach Phasentrennung wird die wäßrige Phase dreimal mit Ether (je 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und danach filtriert. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingengt und dann i. Vak. destilliert. Siedepunkte und weitere Charakterisierungsdaten entnehme man der Tab. 3.

Tab. 3. Ausbeuten und Charakterisierungsdaten der hergestellten Aldehyde 9–13

Verb.	R	R'	An- satz (mmol)	Ausb. [g]	Ausb. (%)	Sdp. [°C] (Torr/Pa)	Schmp. [°C]	2,4-Dinitrophenylhydrazon Summen- formel (Molmasse)	Ber. Gef.	Analyse		
										C	H	N
9a	H	C ₆ H ₅ CH ₂	50	2.4	33	63 (0.02/3)	174 ⁹⁾	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₄ (326.3)	58.89 58.71	4.33 4.26	17.17 16.91	
9b	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	100	9.9	62	85 (0.2/27)	199	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₄ (340.3)	60.00 60.04	4.74 4.64	16.46 16.49	
9c	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	35	4.7	77	102 (0.6/80)	161	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₄ (354.4)	61.01 61.08	5.12 4.95	15.81 15.89	
9d	<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₆ H ₅ CH ₂	50	5.2	55	83 (0.2/27)	155	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₄ (368.4)	61.95 61.58	5.47 5.64	15.21 15.10	
9e	C ₃ H ₇	C ₆ H ₅ CH ₂	50	6.9	73	80 (0.06/8)	146	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₄ (368.4)	61.95 61.66	5.47 5.60	15.21 15.29	
9f	C ₄ H ₉	C ₆ H ₅ CH ₂	50	7.6	75	104 (0.2/27)	157	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₄ (382.4)	62.82 62.58	5.80 5.79	14.65 14.39	
10a	H	<i>c</i> -C ₃ H ₅	45	2.3	53	62 (14/1870)	176 ¹⁰⁾	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₄ (276.3)	52.17 51.80	4.38 4.42	20.28 20.02	
10b	CH ₃	<i>c</i> -C ₃ H ₅	50	3.35	61	69 (15/2000)	202	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₄ (290.3)	53.79 53.69	4.86 4.88	19.30 19.26	
10c	C ₂ H ₅	<i>c</i> -C ₃ H ₅	40	2.85	57	77 (15/2000)	186	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₄ (304.3)	55.26 55.04	5.30 5.29	18.41 18.34	
10d	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>c</i> -C ₃ H ₅	40	2.95	53	84 (15/2000)	149	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₄ (318.3)	56.60 56.47	5.70 5.73	17.60 17.83	
10e	C ₃ H ₇	<i>c</i> -C ₃ H ₅	40	2.25	41	94 (15/2000)	178	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₄ (318.3)	56.60 56.67	5.70 5.75	17.60 17.77	
10f	C ₄ H ₉	<i>c</i> -C ₃ H ₅	35	2.0	38	99 (14/1870)	174	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₄ (332.4)	57.82 57.79	6.07 6.16	16.86 16.68	
11a	H	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	50	2.9	42	91 (13/1730)	219 ¹¹⁾	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₄ (318.3)	56.60 56.39	5.70 5.59	17.60 17.56	
11b	CH ₃	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	40	3.9	64	102 (14/1870)	191	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₄ (332.4)	57.82 57.53	6.07 6.16	16.86 16.56	
11c	C ₂ H ₅	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	40	3.7	56	38 (0.05/7) ¹²⁾	147	C ₁₇ H ₂₂ N ₄ O ₄ (346.4)	58.95 58.81	6.40 6.53	16.18 15.98	
11d	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	40	5.35	74	78 (1/133)	180	C ₁₈ H ₂₄ N ₄ O ₄ (360.4)	59.99 60.24	6.71 6.86	15.55 15.56	
11e	C ₃ H ₇	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	40	2.7	37	71 (0.4/53)	199	C ₁₈ H ₂₄ N ₄ O ₄ (360.4)	59.99 59.97	6.71 6.79	15.55 15.39	
11f	C ₄ H ₉	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	40	3.5	45	91 (0.8/107)	210	C ₁₉ H ₂₆ N ₄ O ₄ (374.4)	60.95 60.67	7.00 7.03	14.96 14.95	
12a	H	a)	40	2.55	33	141 (13/1730)	128	C ₁₉ H ₂₆ N ₄ O ₄ (374.4)	60.95 60.87	7.00 7.07	14.96 15.03	
12b	CH ₃	a)	40	4.85	58	145 (14/1870)	184	C ₂₀ H ₂₈ N ₄ O ₄ (388.5)	61.84 61.82	7.27 7.26	14.42 14.36	
12c	C ₂ H ₅	a)	40	4.6	52	102 (0.3/40)	148	C ₂₁ H ₃₀ N ₄ O ₄ (402.5)	62.67 62.58	7.51 7.71	13.92 13.87	

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verb.	R	R'	An- satz (mmol)	Ausb.		Sdp. [°C] (Torr/Pa)	Schmp. [°C]	2,4-Dinitrophenylhydrazon Summen- formel (Molmasse)	Analyse		
				[g]	(%)				Ber. Gef.	C	H N
12d	i-C ₃ H ₇	^{a)}	40	4.5	48	89 (0.1/13)	147	C ₂₂ H ₃₂ N ₄ O ₄ (416.5)	63.44 63.55	7.74 7.74	13.45 13.53
12e	C ₃ H ₇	^{a)}	40	4.65	49	115 (0.6/80)	156	C ₂₂ H ₃₂ N ₄ O ₄ (416.5)	63.44 63.33	7.74 7.26	13.45 13.29
13a	H	H ₂ C=CHCH ₂	50	1.25	26	41 (15/2000) ^{2b)}	144 ¹³⁾	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₄ (276.3)	52.17 52.31	4.38 4.30	20.28 19.90
13b	CH ₃	H ₂ C=CHCH ₂	50	3.8	69	46 (14/1870)	156 ^{2b)}	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₄ (290.3)	53.79 53.49	4.86 4.91	19.30 19.25
13c	C ₂ H ₅	H ₂ C=CHCH ₂	50	4.5	72	57 (15/2000)	134	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₄ (304.3)	55.26 55.04	5.30 5.32	18.41 18.43
13d	i-C ₃ H ₇	H ₂ C=CHCH ₂	50	4.35	63	64 (14/1870)	130	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₄ (318.3)	56.60 56.34	5.70 5.84	17.60 17.47
13e	C ₃ H ₇	H ₂ C=CHCH ₂	50	4.8	69	70 (13/1730)	136	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₄ (318.3)	56.60 56.37	5.70 5.64	17.60 17.55
13f	C ₄ H ₉	H ₂ C=CHCH ₂	50	4.7	62	88 (12/1600)	132	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₄ (332.4)	57.82 57.95	6.07 6.19	16.86 16.99

^{a)} 3-Menthyl = 2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl.

(*E*)-3-Cyclopropylpropenal (10a–f): Zu Magnesiumpulver (1.17 g, 48 mmol) und einem Körnchen Iod in absol. Tetrahydrofuran (5 ml) gibt man 10 Tropfen Bromcyclopropan; nach Anspringen der Reaktion wird mit Eiswasser gekühlt und das restliche Bromcyclopropan (insgesamt 3.52 ml, 44 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) zugegeben⁷⁾. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemp. wird auf –10°C abgekühlt und eine Lösung von 3-(Trimethylsilyloxy)acrolein (3a–f, 40 mmol) in absol. Tetrahydrofuran (25 ml) zugetropft. Der Ansatz wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird mit Wasser (50 ml) unter Zusatz von Ammoniumchlorid (8 g) hydrolysiert. Nach Phasentrennung wird die wäßrige Phase zweimal mit Ether (je 25 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer eingengt. Das Konzentrat wird i. Vak. destilliert. Siedepunkte und weitere Charakterisierungsdaten s. Tab. 3.

(*E*)-2,5-Hexadienal (13a–f): Zu einer aus Allylchlorid (4.6 g, 60 mmol) und Magnesiumpulver bereiteten Suspension von Allylmagnesiumchlorid⁸⁾ in absol. Ether tropft man bei –10°C eine Lösung von 3-(Trimethylsilyloxy)acrolein (3a–f, 50 mmol) in absol. Ether (10 ml). Nach vollständiger Zugabe wird mit einer Lösung von Ammoniumchlorid (20 g) in Wasser (100 ml) hydrolysiert. Nach Phasentrennung wird die wäßrige Lösung einmal mit Ether (30 ml) extrahiert. Die vereinigten Etherphasen enthalten die 3-Hydroxyenolsilylether 6a–f; sie werden 1 h mit 2 N HCl (50 ml) intensiv durchgerührt. Nach Phasentrennung wird die wäßrige Lösung zweimal mit Ether (je 30 ml) extrahiert. Der gesamte Etherextrakt wird mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers im Rotationsverdampfer wird das zurückbleibende (*E*)-2,5-Hexadienal im Wasserstrahlvak. destilliert. Siedepunkte und weitere Charakterisierungsdaten in Tab. 3.

CAS-Registry-Nummern

1a (M = K): 59273-80-2 / 1b (M = K): 82970-02-3 / 1c (M = K): 100764-29-2 / 1d (M = K): 100764-30-5 / 1e (M = K): 100764-31-6 / 1f (M = K): 100764-32-7 / (E)-3a: 78906-21-5 / (E)-3b: 100764-02-1 / (E)-3c: 100764-03-2 / (E)-3d: 100764-04-3 / (E)-3e: 100764-05-4 / (E)-3f: 100764-06-5 / (E)-9a: 55177-35-0 / (E)-9a (Hydrazon): 57943-08-5 / (E)-9b: 55177-36-1 / (Z)-9b: 100764-57-6 / (E)-9b (Hydrazon): 100764-33-8 / (Z)-9b (Hydrazon): 100764-80-5 / (E)-9c: 100764-07-6 / (Z)-9c: 100764-58-7 / (E)-9c (Hydrazon): 100764-34-9 / (Z)-9c (Hydrazon): 100764-81-6 / (E)-9d: 100764-08-7 / (Z)-9d: 100764-59-8 / (E)-9d (Hydrazon): 100764-35-0 / (Z)-9d (Hydrazon): 100764-82-7 / (E)-9e: 100789-77-3 / (Z)-9e: 100764-60-1 / (E)-9e (Hydrazon): 100764-36-1 / (Z)-9e (Hydrazon): 100764-83-8 / (E)-9f: 100764-09-8 / (Z)-9f: 100764-61-2 / (E)-9f (Hydrazon): 100764-37-2 / (E)-9f (Hydrazon): 100764-84-9 / (E)-10a: 100764-10-1 / (E)-10a (Hydrazon): 100764-38-3 / (E)-10b: 100764-11-2 / (Z)-10b: 100764-62-3 / (E)-10b (Hydrazon): 100764-39-4 / (Z)-10b (Hydrazon): 100764-85-0 / (E)-10c: 100764-12-3 / (Z)-10c: 100764-63-4 / (E)-10c (Hydrazon): 100764-40-7 / (Z)-10c (Hydrazon): 100764-86-1 / (E)-10d: 100764-13-4 / (Z)-10d: 100764-64-5 / (E)-10d (Hydrazon): 100764-41-8 / (Z)-10d (Hydrazon): 100764-87-2 / (E)-10e: 100764-14-5 / (Z)-10e: 100764-65-6 / (E)-10e (Hydrazon): 100764-42-9 / (Z)-10e (Hydrazon): 100764-88-3 / (E)-10f: 100764-15-6 / (Z)-10f: 100764-66-7 / (E)-10f (Hydrazon): 100764-43-0 / (Z)-10f (Hydrazon): 100764-89-4 / (E)-11a: 37868-74-9 / (E)-11a (Hydrazon): 37868-75-0 / (E)-11b: 100764-16-7 / (Z)-11b: 100764-67-8 / (E)-11b (Hydrazon): 100764-44-1 / (Z)-11b (Hydrazon): 100764-90-7 / (E)-11c: 65457-64-9 / (Z)-11c: 65457-65-0 / (E)-11c (Hydrazon): 100764-45-2 / (Z)-11c (Hydrazon): 100764-91-8 / (E)-11d: 100764-17-8 / (Z)-11d: 100764-68-9 / (E)-11d (Hydrazon): 100764-46-3 / (Z)-11d (Hydrazon): 100764-92-9 / (E)-11e: 100764-18-9 / (Z)-11e: 100764-69-0 / (E)-11e (Hydrazon): 100764-47-4 / (Z)-11e (Hydrazon): 100764-93-0 / (E)-11f: 100764-19-0 / (Z)-11f: 100764-70-3 / (E)-11f: 100764-48-5 / (Z)-11f: 100764-94-1 / (E)-12a: 100764-20-3 / (E)-12a (Hydrazon): 100838-32-2 / (E)-12b: 100764-21-4 / (Z)-12b: 100764-71-4 / (E)-12b (Hydrazon): 100764-49-6 / (Z)-12b (Hydrazon): 100838-33-3 / (E)-12c: 100764-22-5 / (Z)-12c: 100764-72-5 / (E)-12c (Hydrazon): 100764-50-9 / (Z)-12c (Hydrazon): 100838-34-4 / (E)-12d: 100764-23-6 / (Z)-12d: 100764-73-6 / (E)-12d (Hydrazon): 100764-51-0 / (Z)-12d (Hydrazon): 100838-35-5 / (E)-12e: 100764-24-7 / (Z)-12e: 100764-74-7 / (E)-12e (Hydrazon): 100764-52-1 / (Z)-12e (Hydrazon): 100838-36-6 / (E)-13a: 10160-90-4 / (Z)-13a: 10160-91-5 / (E)-13b: 98120-10-6 / (Z)-13b: 100764-75-8 / (E)-13b (Hydrazon): 98120-11-7 / (Z)-13b (Hydrazon): 100764-95-2 / (E)-13c: 100764-25-8 / (Z)-13c: 100764-76-9 / (E)-13c (Hydrazon): 100764-53-2 / (Z)-13c (Hydrazon): 100764-96-3 / (E)-13d: 100764-26-9 / (Z)-13d: 100764-77-0 / (E)-13d (Hydrazon): 100764-54-3 / (Z)-13d (Hydrazon): 100764-97-4 / (E)-13e: 100764-27-0 / (Z)-13e: 100764-78-1 / (E)-13e (Hydrazon): 100764-55-4 / (Z)-13e (Hydrazon): 100764-98-5 / (E)-13f: 100764-28-1 / (Z)-13f: 100764-79-2 / (E)-13f (Hydrazon): 100764-56-5 / (Z)-13f (Hydrazon): 100789-94-4 / MeCH[CH(OEt)₂]₂: 10602-37-6 / EtCH[CH(OEt)₂]₂: 30989-69-6 / *i*-PrCH[CH(OEt)₂]₂: 30989-71-0 / PrCH[CH(OEt)₂]₂: 21037-61-6 / BuCH[CH(OEt)₂]₂: 21037-62-7 / PhCH₂Cl: 100-44-7 / CH₂=CHCH₂Cl: 107-05-1 / Bromhexan: 108-85-0 / Bromcyclopropan: 4333-56-6 / Menthylchlorid: 29707-60-6

¹⁾ C. Reichardt und C. Rust, *Synthesis* **1980**, 232.

²⁾ ^{2a)} K. Rustemeier und E. Breitmaier, *Angew. Chem.* **92**, 841 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 816 (1980). — ^{2b)} C. W. Spangler, R. P. K. Tan, R. S. Gibson und R. K. McCoy, *Synthet. Commun.* **15**, 371 (1985).

³⁾ J. L. Marshall, *Carbon-Carbon and Carbon-Proton NMR Couplings: Applications to Organic Stereochemistry and Conformational Analysis*, Verlag Chemie International, Deerfield Beach, Florida, USA 1983.

⁴⁾ N. N. Kalinina, V. T. Klimko, T. V. Protopenova und A. P. Skoldinov, *Zh. Obshch. Khim.* **32**, 2146 (1962) [*Chem. Abstr.* **58**, 7825g (1963)].

⁵⁾ V. T. Klimko und A. P. Skoldinov, *Zh. Obshch. Khim.* **29**, 4027 (1959) [*Chem. Abstr.* **54**, 20870b (1960)].

⁶⁾ ^{6a)} H. Gilman, E. A. Zöllner und J. B. Dickey, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1578; 1583 (1929). —

^{6b)} J. G. Smith und G. F. Wright, *J. Org. Chem.* **17**, 1116 (1952).

⁷⁾ J. P. McCormick, A. S. Fittermann und D. L. Barton, *J. Org. Chem.* **46**, 4708 (1981).

- ⁸⁾ K. Nützel in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Band XIII/2a, S. 90, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.
- ⁹⁾ M. Wada, H. Nakamura, T. Taguchi und H. Takei, Chem. Lett. **1977**, 345.
- ¹⁰⁾ A. Kh. Khusid, G. V. Kryshital, V. A. Dombrovsky, V. F. Kucherov, L. A. Yanovskaya, V. I. Kadentsev und O. S. Chizhov, Tetrahedron **33**, 77 (1977).
- ¹¹⁾ ^{11a)} S. F. Martin und P. J. Garrison, Tetrahedron Lett. **1977**, 3875. — ^{11b)} K. Hirai und Y. Kishida, Tetrahedron Lett. **1972**, 2743. — ^{11c)} N. Ono, H. Miyake, R. Tanikaga und A. Kagi, J. Org. Chem. **47**, 5017 (1982).
- ¹²⁾ T. H. Chan, P. W. K. Lau und W. Mychajlowskij, Tetrahedron Lett. **1977**, 3317.
- ¹³⁾ J. P. Ward und D. A. van Dorp, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **85**, 117 (1966).

[290/85]