

# Ein neuartiger Einstieg in Wittig-Umlagerungen – Eine stereoselektive [1,2]-Wittig-Umlagerung mit Konfigurationsumkehr am Carbanion-Zentrum

Rolf Hoffmann und Reinhard Brückner\*

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Eingegangen am 13. März 1992

**Key Words:** Carbanions / Configurational stability / Diastereoselectivity / [1,2]-Wittig rearrangement

## A Novel Entry into Wittig Rearrangements – A Stereoselective [1,2]-Wittig Rearrangement with Inversion of Configuration at the Carbanion Center

The O,Se-ketal **10**, through lithium naphthalenide induced reductive cleavage of its  $C_{sp^3}$ -Se bond, was converted into the  $\alpha$ -lithio ether **11a** with an equatorially oriented C-O bond. At  $-78^\circ\text{C}$ , **11a** undergoes a rapid [1,2]-Wittig rearrangement

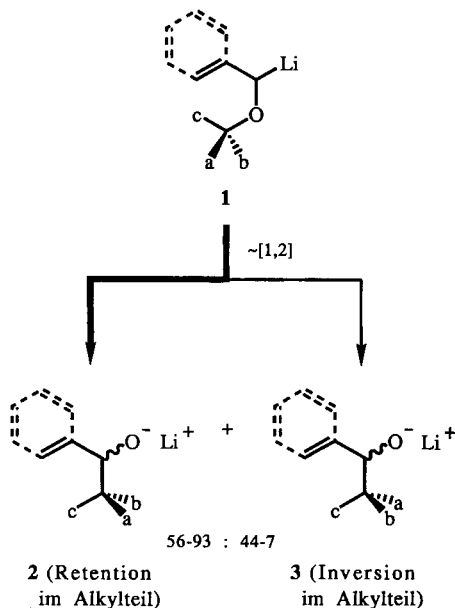
to provide stereoselectively the homoallylic alcohol **12a** with an axial OH group. Thus, the rearrangement proceeds with inversion of configuration at the carbanion center.

Die als [1,2]-Wittig-Umlagerungen<sup>[1]</sup> bezeichneten Isomerisierungen von metallierten Benzyl- oder Allylethern **1** in Alkoholate **2/3** wurden erstmals von Wittig für Benzylmethylether<sup>[2]</sup> und von Baldwin für Diprenylether<sup>[3]</sup> beschrieben.

der Konfiguration ( $\rightarrow$  **3**) (56–59% Konfigurationserhaltung für *sec*-Butyl<sup>[7]</sup>, 89% für EtMePhC<sup>[8]</sup>). Größere Konfigurationserhaltung (83–93%) im *Alkyl-Teil* beobachtete man bei [1,2]-Verschiebungen chiraler Lithioallylether<sup>[9]</sup>.

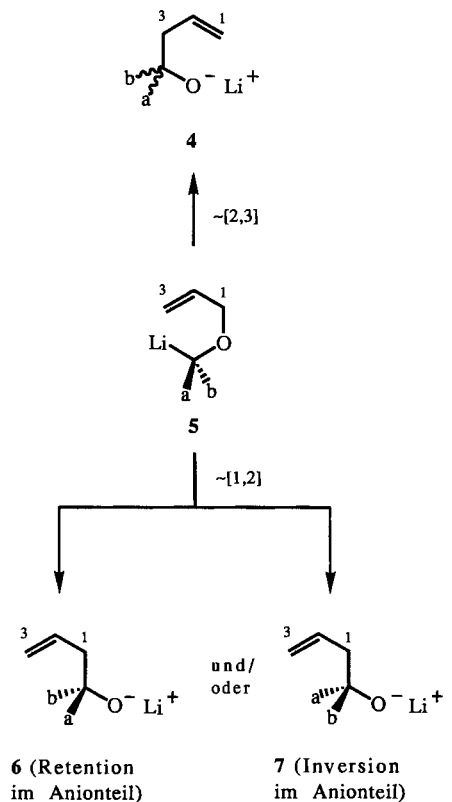
Wir berichten nun von einer [1,2]-Wittig-Umlagerung, die stereoselektiv bezüglich der Konfiguration im *Anion-Teil* des Metalloethers verläuft. Ein sterisch einheitlicher Lithioether **5** müßte bei Temperaturen  $\ll -20^\circ\text{C}$  pyramidal<sup>[10]</sup> und konfigurationsstabil sein<sup>[11]</sup>. Könnte man **5** stereoselek-

Schema 1



Benzylether lagern im wesentlichen intramolekular um<sup>[4]</sup> über ein Radikal(ionen)paar, das aus der Homolyse der  $^-\text{CO}-\text{C}$ -Bindung des Edukts hervorgeht und aus Benzylketyl und dem wandernden Alkyl-Radikal besteht<sup>[5]</sup>. Derselbe Mechanismus wurde für die [1,2]-Wittig-Umlagerung von lithiierten Allylethern vorgeschlagen<sup>[6]</sup>. Chirale *Alkyl-Reste* aus sterisch einheitlichen Lithiobenzylethern **1** wandern dabei bevorzugt mit Retention ( $\rightarrow$  **2**) statt Inversion

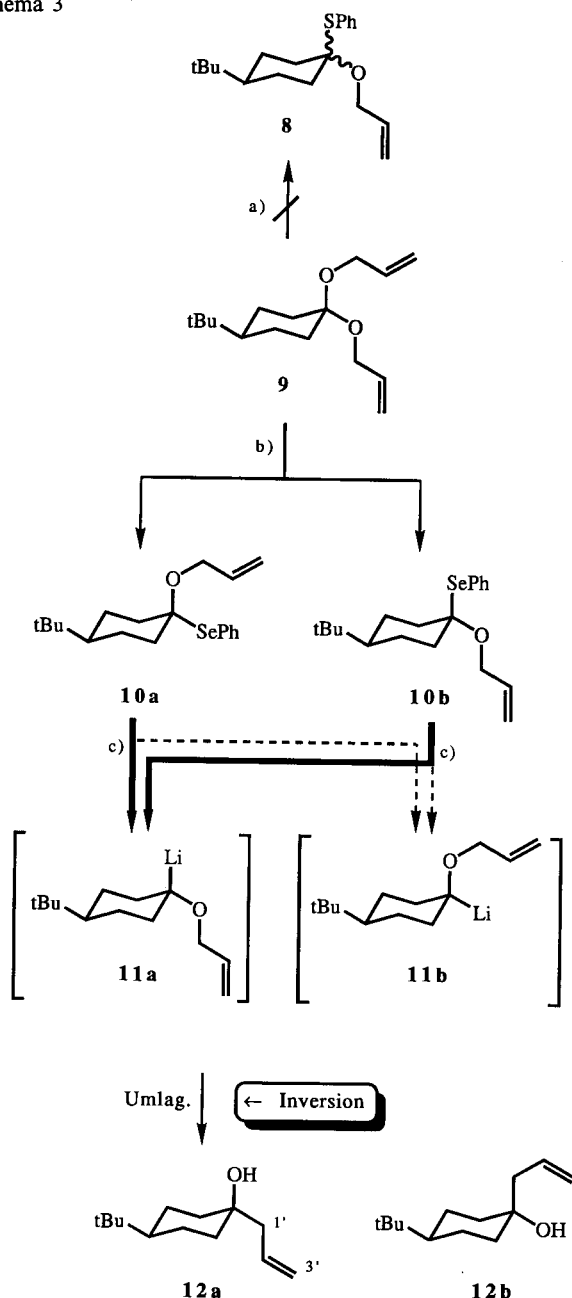
Schema 2



tiv erzeugen und bereits bei  $-78^{\circ}\text{C}$  einer [1,2]-Wittig-Umlagerung unterwerfen, gäbe die Stereochemie der Reaktionsprodukte an, ob Konfigurationsumkehr (6) oder -erhaltung (7) am Carbanion-Zentrum stattgefunden hat. (Die zumindest formal verwandten Retro-[1,2]-Brook-Umlagerungen – Silyl-Verschiebungen in Lithioethern – verlaufen in Abhängigkeit von den Substituenten mit Inversion<sup>[12]</sup> oder Retention der Carbanion-Konfiguration<sup>[11e]</sup>.)

Den Einstieg in die [1,2]-Wittig-Umlagerung sollte uns ein *tertiärer nichtkonjugierter* Lithioallylether 11 ermöglichen.

Schema 3



a)  $\text{Et}_2\text{AlSePh}$ , Toluol,  $0^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Raumtemp.}$ , ca. 12 h. — b) 1.5 Äquiv.  $\text{Et}_2\text{AlSePh}$ , Toluol,  $0^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Raumtemp.}$ , ca. 12 h; 63% (10a: 10b  $\approx$  3:1). — c) 2.2 Äquiv. Lithiumnaphthalid, THF,  $-78^{\circ}\text{C}$ , 20 min (12 h; 20 min) für 10a (für 10b; 10a/b-Gemisch); 67% (69%; 64%) 12a aus 10a (aus 10b; 10a/b-Gemisch).

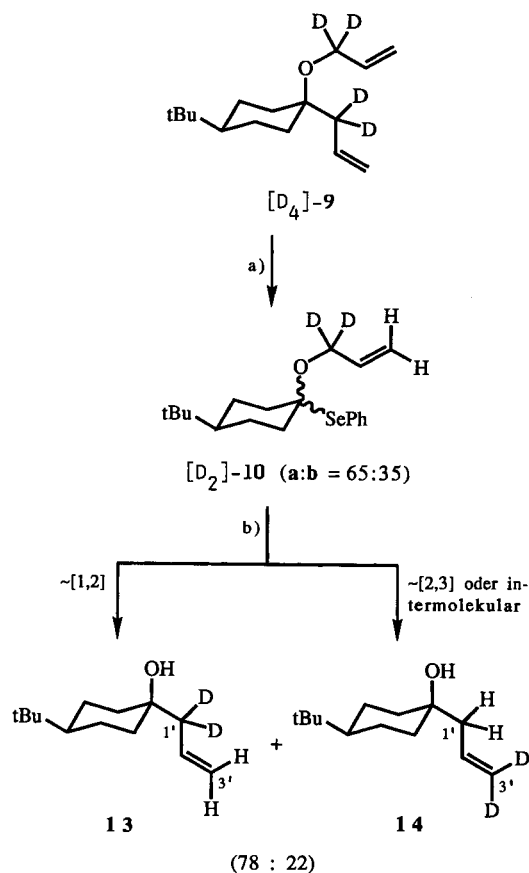
chen, wobei wir die Erfahrung nutzten<sup>[13]</sup>, daß dieses Substitutionsmuster Wittig-Umlagerungen vom [1,2]-Typ ( $\rightarrow$  6, 7) im Vergleich zum [2,3]-Modus ( $\rightarrow$  4) begünstigt. Verbindung 11 sollte mittels der kürzlich als Einstieg in die [2,3]-Wittig-Umlagerung beschriebenen<sup>[14,17]</sup> reduktiven Spaltung von O,S-Acetalen aus dem O,S-Ketal 8 erzeugt werden<sup>[18]</sup>. Leider blieb uns letzteres beim Behandeln des von 4-*tert*-Butylcyclohexanon abgeleiteten O,O-Ketals 9 mit  $\text{Et}_2\text{AlSPh}$ <sup>[19]</sup> unzugänglich. Dafür gelang es, 9 mit dem homologen Reagenz  $\text{Et}_2\text{AlSePh}$  mit 63% Ausbeute in die diastereomeren O,Se-Ketale 10a/b zu überführen<sup>[20]</sup>. Dabei dominierte das Isomer 10a mit der axialen Allyloxy-Gruppe, wenn man diesem aufgrund seines  $\delta(^{77}\text{Se})$ -Wertes von 461.7 die gleiche Stereochemie zuschreibt wie dem unten geschilderten O,Se-Ketal 16a.

O,Se-Ketale kann man mit Lithiumnaphthalid ebenso in Carbanionen umwandeln<sup>[20]</sup> wie O,S-Ketale<sup>[21]</sup>. Dementsprechend reagierte ein 3:1-Gemisch der O,Se-Ketale 10a/b bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in THF mit Lithiumnaphthalid innerhalb von 20 min vollständig und lieferte stereoselektiv den umgelagerten Alkohol 12a mit axialer OH-Gruppe<sup>[22]</sup>. Als wir 10a und 10b in separaten Experimenten mit Lithiumnaphthalid umsetzten, resultierte ebenfalls ausschließlich 12a (Schema 3).

Um nachzuweisen, daß Alkohol 12a Ergebnis einer [1,2]- und nicht (nur) einer [2,3]-Umlagerung ist, wurde isotopenmarkiertes O,Se-Ketal [D<sub>2</sub>]-10 (keine Allyl-ständigen Protonensignale im 200-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nachweisbar, d.h. Deuterierungs-Grad  $>98\%$ ) aus 1,1-Dideuterioallylalkohol<sup>[24]</sup> über das O,O-Ketal [D<sub>4</sub>]-9 mit deuterierter Seitenkette hergestellt. Das O,Se-Ketal [D<sub>2</sub>]-10 wurde als 65:35-Gemisch der Diastereomeren a/b mit Lithiumnaphthalid reduziert. Daraufhin entstanden die isotopomeren Alkohole 13 ( $\equiv$  [1',1'-D<sub>2</sub>]-12a) und 14 ( $\equiv$  [3',3'-D<sub>2</sub>]-12a) mit 65% Ausbeute und, wie der Integralvergleich der 200-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Signale von olefinischem 3'- versus allylischem 1'-H lehrte, als 78:22-Gemisch.

Dem deuterierten Carbanion-Intermediat stehen folglich (mindestens) zwei konkurrierende Umlagerungsmodi offen. Einer davon ist eine intramolekulare [1,2]-Wittig-Umlagerung und liefert mehr als die Hälfte des hauptsächlichsten Isotopomers 13. Den zusätzlichen Umlagerungsmodus, der die Bildung des Mindermengens-Isotopomers 14 erklärt, kennen wir nicht. Bei ihm könnte es sich zum einen um eine intramolekulare konzertierte [2,3]-Wittig-Umlagerung handeln; da letztere *ausschließlich* 14 ergäbe, ginge 13 in diesem Fall *ausschließlich* aus der oben genannten intramolekularen [1,2]-Wittig-Umlagerung hervor. Zum anderen könnte 14 auch einem dissoziativen Reaktionsverlauf über ein Allyl-Radikal und ein Ketyl entstammen (vgl. Lit.<sup>[5,6]</sup>). In diesem Fall würde 14 also aus einer Zwischenstufe gebildet, die auch Vorläufer von 13 sein könnte. Diese Zwischenstufe könnte ein im Solvenskäfig eingeschlossenes Radikalpaar sein, das nur „intramolekular“ reagiert, ohne freie Radikale zu liefern. Daß dabei keine Gleichverteilung von 13 und 14 resultiert, erscheint aufgrund einer möglicherweise unsymmetrischen Orientierung des Allyl-Teils im Radikalpaar und aufgrund von dessen kurzer Lebensdauer vorstellbar. Entscheidend

Schema 4

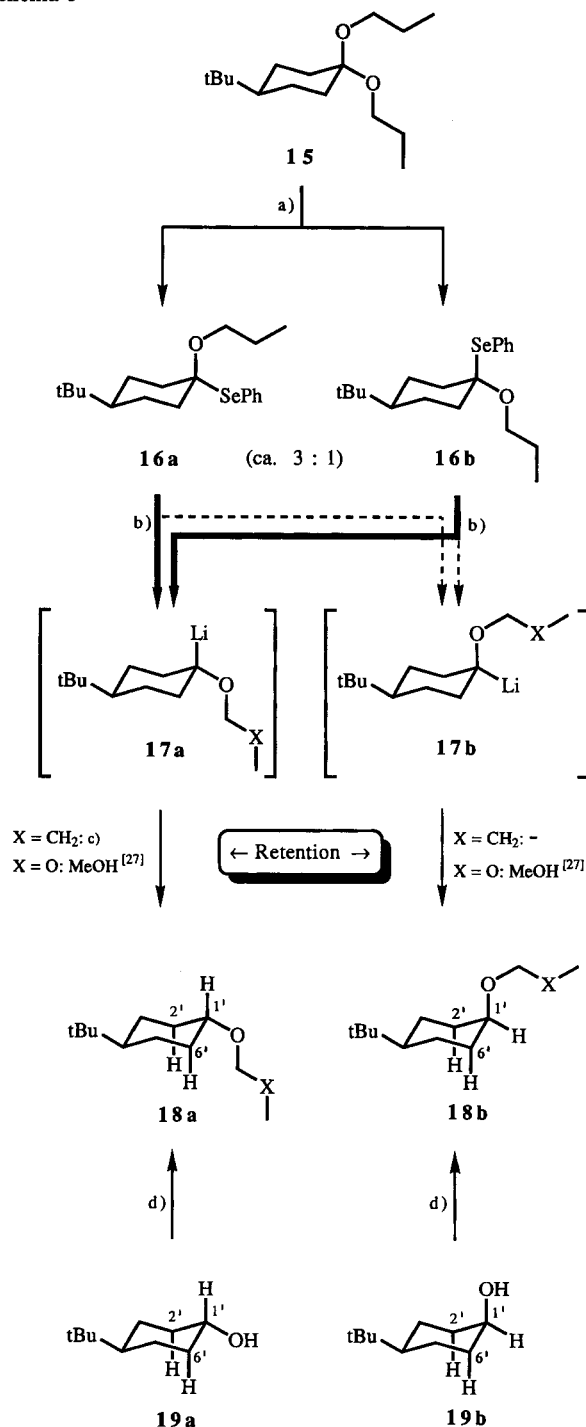


a)  $\text{Et}_2\text{AlSePh}$ , Hexan/Toluol (1:1),  $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemp.}$ , 2 h; 59%. —  
 b) 2.2 Äquiv. Lithiumnaphthalid, THF,  $-78^\circ\text{C}$ , 15 min; 61%.

ist jedoch, daß auch in diesem Fall **13** ausschließlich aus der oben genannten intramolekularen [1,2]-Wittig-Umlagerung hervorgeht. Entstände das Isotopomer **14** schließlich aus einem freien Allyl-Radikal, das sich vollkommen von dem ursprünglich mit ihm verknüpften Ketyl gelöst hat, sollte dieses unter Vernachlässigung von sekundären kinetischen Isotopeneffekten nicht mehr **14** (22%) als **13** liefern. Also würden auch in diesem letzten Fall noch mindestens 78 – 22% = 56% **13** aus der oben genannten intramolekularen [1,2]-Wittig-Umlagerung hervorgehen. Diese repräsentiert folglich den wesentlichen Mechanismus der Umwandlung des O,Se-Ketals  $[D_2]-10$  in den Homoallylalkohol **13**. Demzufolge unterzieht sich auch das nichtmarkierte **10** im wesentlichen einer intramolekularen [1,2]-Wittig-Umlagerung, deren Stereochemie uns interessierte.

Zu klären war, ob das O,Se-Ketal **13** mit Lithiumnaphthalid zum Carbanion-Intermediat **11a** (axiales Li) oder dessen Diastereomer **11b** (äquatoriales Li) gespalten wird, bevor die [1,2]-Wittig-Umlagerung zum Alkohol **12a** einsetzt. Die Antwort auf diese Frage erhielten wir, indem wir anstelle der umlagerungsfähigen O,Se-Ketale **10a** und **b** die kaum zur Umlagerung befähigten, einen Propyl- statt Allyl-Rest enthaltenden Analoga **16a** und **b**<sup>[25]</sup> zum Carbanion **17** ( $\text{X} = \text{CH}_2$ ) reduzierten: Diese Reaktionen (Schema 5) müssen mit derselben Stereoselektivität erfolgen wie die Reduktion der Allyl-haltigen O,Se-Ketale.

Schema 5



a)  $\text{Et}_2\text{AlSePh}$ , Toluol,  $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemp.}$ , ca. 12 h; 74%. — b) 2.2 Äquiv. Lithiumnaphthalid, THF,  $-78^\circ\text{C}$ , 10 min. — c) 2 N HCl,  $\rightarrow 0^\circ\text{C}$ ; 69% **18a** ( $\text{X} = \text{CH}_2$ ) aus **16a** bzw. 72% **18a** ( $\text{X} = \text{CH}_2$ ) aus **16b**. — d) 1.) KH, THF,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ ,  $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemp.}$ , 12 h; 2.)  $\text{H}_2$ , Rh/C, Ethylacetat, Raumtemp., 12 h; 65% **18a** ( $\text{X} = \text{CH}_2$ ) aus **19a** bzw. 62% **18b** ( $\text{X} = \text{CH}_2$ ) aus **19b**.

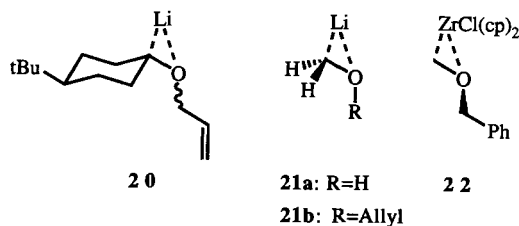
Das neue Carbanion-Intermediat **17** ( $\text{X} = \text{CH}_2$ ) wurde mit wäßriger HCl protoniert und lieferte ausgehend von beiden Edukten stereoselektiv und stereokonvergent den äquatorialen Ether **18a** ( $\text{X} = \text{CH}_2$ ). Den Konfigurationsbeweis für **18a** erbrachten wir durch  $^1\text{H-NMR}$ -spektro-

skopischen Vergleich mit Material, das wir aus den literaturbekannten<sup>[26]</sup> diastereomeren Cyclohexanolen **19a/b** gewannen. Lage und Aufspaltungsmuster der 200-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Signale von 1-H differenzieren Alkohol **19a** [ $\delta = 3.51$  (tt,  $J_{ax,ax} = 10.7$  Hz,  $J_{\bar{a}q,\bar{a}q} = 4.4$  Hz)] von **19b** [ $\delta = 4.03$  ( $m_c$ )]. Auffälligstes Unterscheidungsmerkmal der davon abgeleiteten Ether **18** sind die 250-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Signale von 1-H in **18a** [ $\delta = 3.12$  (tt,  $J_{ax,ax} = 10.7$  Hz,  $J_{\bar{a}q,\bar{a}q} = 4.2$  Hz)] gegenüber **18b** [ $\delta = 3.51$  ( $m_c$ )].

Die Protonierung von **17** (X = CH<sub>2</sub>) sollte ebenso unter Retention der Carbanion-Konfiguration erfolgen wie für dessen Oxa-Analoges **17** (X = O) bewiesen wurde<sup>[27]</sup>. Vorläufer des aus **17** erhaltenen äquatorialen Ethers **18a** muß demzufolge das Carbanion **17a** mit der äquatorialen Ether-Gruppe sein. Da wir ausschließlich **18a** isolierten, werden die Propyl-haltigen O,Se-Ketale **16a/b** stereoselektiv zu dessen Carbanion-Vorstufe reduziert<sup>[28]</sup>. Folglich müssen auch die Allyl-haltigen O,Se-Ketale **10a/b** stereoselektiv zu demjenigen Carbanion **11a** reduziert werden, in dem die Ether-Gruppe äquatorial steht. Da aber die [1,2]-Wittig-Umlagerung dieser Verbindung zum axialen Alkohol **12a** führt, erfolgt sie mit Konfigurationsumkehr am Carbanion-Zentrum<sup>[29]</sup>.

Zur Erklärung unseres Befundes muß man sich das bislang als Carbanion bezeichnete Intermediat **11a** vielleicht als verbrückte kovalente Organolithium-Verbindung **20** vorstellen. Das legen Rechnungen für Hydroxylithiomethan (**21a**<sup>[10a]</sup>) und (Allyloxy)lithiomethan (**21b**<sup>[10b]</sup>) bzw. die röntgenographisch bestimmte Struktur des ebenfalls eine [1,2]-Wittig-Umlagerung eingehenden  $\alpha$ -zirconierte Ethers **22**<sup>[30]</sup> dar. Würde in dem verbrückten Lithiumorganyl **20** beim Umlagern die O–Allyl-Bindung getrennt und ein Ketyl verbleiben, an das das Lithium-Ion von der gleichen Seite koordiniert wie zuvor, sollte der C–C-Bindungsschluß auf der gegenüberliegenden Molekülseite stattfinden und damit der beobachteten Konfigurationsumkehr entsprechen.

Schema 6

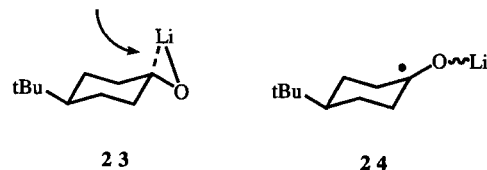


Inwieweit unser Ergebnis verallgemeinerungsfähig ist, wird sich zeigen. Wir können nicht ausschließen, daß die beobachtete Stereo-inversion statt vom Umlagerungsmechanismus von den Besonderheiten des gewählten Modellsystems diktiert wird. Wenn der intramolekular verlaufende Anteil unserer [1,2]-Wittig-Umlagerung **11a** → **12a** dem klassischen Mechanismus<sup>[5,6]</sup> einer Spaltung in ein Radikalpaar und dessen Rekombination im Solvenskäfig folgt, wäre der Mechanismus für die Stereochemie verantwortlich, wenn C-4 des Ketyl-Teils des Radikalpaars wie in **23** pyramidal konfiguriert ist und nicht invertiert. Wenn C-4 des Ketyls

dagegen wie in **24** planar oder *rasch* invertierend pyramidal konfiguriert ist, müßte die Konfigurationsumkehr substratspezifisch darauf beruhen, daß Ketyl **24** bevorzugt äquatorial angegriffen wird. Eine Klärung könnte die Umlagerung der diastereomeren Lithium-Verbindung **11b** bringen, die auf dem gewählten Weg jedoch nicht zugänglich ist.

Schema 7

## 1-Elektronen-2-Zentren-Bindung



Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 347, „Selektive Reaktionen metallaktiver Moleküle“) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Schering AG danken wir für eine Spende von Triethylaluminium. Herrn A. Mbonimana (Universität Marburg) sind wir für die Aufnahme der <sup>77</sup>Se-NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR (Tetramethylsilan als interner Standard in – sofern nicht anders vermerkt – CDCl<sub>3</sub>) und <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub> als interner Standard und Solvens): Bruker AC 200, AC 250; <sup>77</sup>Se-NMR (in CDCl<sub>3</sub>, Dimethylselenid als externer Standard): Bruker WH 400; Kopplungskonstanten in Hz. – Sämtliche Reaktionen wurden in bei 100°C getrockneten Glasgeräten und unter Trocken-Stickstoff durchgeführt. – Toluol und Tetrahydrofuran (THF) wurden über Natrium getrocknet und destilliert. Alle Reaktionsprodukte wurden durch Blitz-Chromatographie<sup>[31]</sup> an Kieselgel 60 (Merck; Teilchengröße, 0.040–0.063 mm, 230–400 mesh ASTM) gereinigt.

## O,O-Ketale

4-tert-Butyl-1,1-bis-[(2-propenyl)oxy]cyclohexan (**9**): 4-tert-Butylcyclohexanon (5.00 g, 32.4 mmol) und Allylalkohol (6.65 ml, 97.2 mmol, 3.0 Äquiv.) wurden mit Camphersulfonsäure (ca. 50 mg) in Cyclohexan (60 ml) 48 h an einem Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde in ges. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (50 ml) gegossen und mit tBuOMe (3 × 100 ml) extrahiert. Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> und Blitz-Chromatographie [Petrolether/Ether (120:1)] ergaben **9** (3.94 g, 48%). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz):  $\delta = 0.86$  [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.93–1.48 (m, 2-H<sub>ax</sub>, 6-H<sub>ax</sub>, 3-H<sub>ax</sub>, 4-H, 5-H<sub>ax</sub>), 1.54–1.71 (m, 3-H<sub>äq</sub>, 5-H<sub>äq</sub>), 2.08 (dm<sub>c</sub>,  $J_{gem} = 11.6$ , 2-H<sub>äq</sub>, 6-H<sub>äq</sub>), 3.92 und 4.00 (2 dt,  $J_{1,2'} = 5.5$ ,  $J_{1',2''} = 5.4$ , beide  $J_{allyl} = 1.5$ , 1'-H<sub>2</sub>, 1''-H<sub>3</sub>), 5.08–5.19 (m, 3'-H<sub>cis</sub>, 3''-H<sub>cis</sub>), 5.27 und 5.30 (2 ddt,  $J_{3'-trans,2'} = J_{3''-trans,2''} = 17.2$ , beide  $J_{gem} = 1.9$ , beide  $J_{allyl} = 1.7$ , 3'-H<sub>trans</sub>, 3''-H<sub>trans</sub>), 5.81–6.05 (m, 2'-H, 2''-H). – <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz):  $\delta = 23.57$  (C-3, C-5), 27.49 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.09 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.87 (C-2, C-6), 47.39 (C-4), 60.78 und 61.09 (C-1', C-1''), 100.21 (C-1), 115.32 und 115.48 (C-3', C-3''), 135.20 und 135.41 (C-2', C-2'').

C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (252.4) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.39 H 11.20

4-tert-Butyl-1,1-bis(1,1-dideuterio-2-propenyl)oxy)cyclohexan ([D<sub>4</sub>]-**9**): Darstellung analog **9** aus 4-tert-Butylcyclohexanon (1.36 g, 8.82 mmol), 1,1-Dideuterioallylalkohol<sup>[24]</sup> (1.75 g, 29.1 mmol, 3.3 Äquiv.) und Camphersulfonsäure (ca. 30 mg) in Cyclohexan (20 ml); nach 6 h Reaktionszeit und Blitzchromatographie [Petrolether/Ether (100:1)] resultierte [D<sub>4</sub>]-**9** (0.72 g, 32%).

4-tert-Butyl-1,1-dipropoxycyclohexan (**15**): Darstellung analog **9** aus 4-tert-Butylcyclohexanon (5.00 g, 32.4 mmol), *n*-Propanol

(6.42 g, 107 mmol) und Camphersulfonsäure (ca. 100 mg) in Cyclohexan (60 ml); nach 48 h Reaktionszeit ergab Blitz-Chromatographie [Petrolether/Ether (120:1)] **15** (5.26 g, 63%). —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz):  $\delta$  = 0.85 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 0.91 und 0.95 (2 t,  $J_{3,2'} = 7.4$  und  $J_{3,2''} = 7.4$ , 3'-H<sub>3</sub>, 3''-H<sub>3</sub>), 0.99–1.38 (m, 2-H<sub>ax</sub>, 6-H<sub>ax</sub>, 3-H<sub>2</sub>, 4-H, 5-H<sub>2</sub>), 1.47–1.66 (m, 2'-H<sub>2</sub>, 2''-H<sub>2</sub>), 2.06 (dm<sub>c</sub>,  $J_{\text{gem}} = 11.3$ , 2-H<sub>äq</sub>, 6-H<sub>äq</sub>), 3.30 und 3.39 (2 t,  $J_{1,2'} = 6.6$ , 1'-H<sub>2</sub> und  $J_{1,2''} = 6.9$ , 1''-H<sub>2</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz): 10.60 und 10.84 (C-3', C-3''), 23.10 und 23.26 (C-2', C-2''), 23.53 (C-3, C-5), 27.41 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.05 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.83 (C-2, C-6), 47.41 (C-4), 60.67 und 61.11 (C-1', C-1''), 99.13 (C-1).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (256.4) Ber. C 74.94 H 12.58 Gef. C 74.68 H 12.82

#### O,Se-Ketale

*trans*- und *cis*-4-*tert*-Butyl-1-(phenylseleno)-1-(2-propenyloxy)-cyclohexan (**10a** und **10b**): Zu auf 0°C gekühltem Triethylaluminium (1.9 M in Toluol, 4.70 ml, 8.93 mmol, 1.5 Äquiv.) wurde unter kräftigem Rühren während 30 min Selenophenol (0.95 ml, 1.40 g, 8.94 mmol, 1.5 Äquiv.) getropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung rührte man 30 min bei Raumtemp., kühlte erneut auf 0°C und tropfte **9** (1.50 g, 5.94 mmol) in Toluol (3 ml) zügig zu. Anschließend wurde 6 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (5 ml) versetzt, mit *t*BuOMe auf 250 ml verdünnt und mit ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (50 ml) ausgeschüttelt. Die organische Phase trocknete man mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und erhielt durch Blitz-Chromatographie [Petrolether → Petrolether/Ether (100:1)] **10a** (0.54 g, 26%), **10a/b** (0.54 g, 26%, ca. 1:1-Gemisch) und **10b** (0.23 g, 11%), zusammen also **10a/b** (1.31 g, 63%, 3:1-Verhältnis).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{OSe}$  (351.4) Ber. C 64.94 H 8.03 Gef. C 64.69 H 7.98

**10a**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.81 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.04 (tt,  $J_{4,3\text{-H}_{ax}} = 11.9$ ,  $J_{4,3\text{-H}_{äq}} = 3.3$ , 4-H), 1.18–1.56 (m, 3-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>), 1.85 (ddd,  $J_{\text{vic(ax/ax)}} = J_{\text{gem}} = 13.3$ ,  $J_{\text{vic(ax/äq)}} = 3.7$ , 2-H<sub>ax</sub>, 6-H<sub>ax</sub>), 2.24 (dm<sub>c</sub>,  $J_{\text{gem}} \approx 14$ , 2-H<sub>äq</sub>, 6-H<sub>äq</sub>), 4.18 (ddd,  $J_{1,2'} = 5.4$ , beide  $J_{\text{allyl}} = 1.5$ , 1'-H<sub>2</sub>), 5.18 (ddt,  $J_{3'\text{-cis},2'} = 10.4$ ,  $J_{\text{gem}} = J_{\text{allyl}} = 1.5$ , 3'-H<sub>cis</sub>), 5.32 (ddt,  $J_{3'\text{-trans},2'} = 17.2$ ,  $J_{\text{gem}} = 1.8$ ,  $J_{\text{allyl}} = 1.7$ , 3'-H<sub>trans</sub>), 5.95 (ddt,  $J_{2,3'\text{-trans}} = 17.2$ ,  $J_{2,3'\text{-cis}} = 10.4$ ,  $J_{2,1'} = 5.4$ , 2'-H), 7.21–7.34 (m, *m,p*-SeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.50–7.64 (m, *o*-SeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 23.81 (C-3, C-5), 27.47 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.39 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 38.19 (C-2, C-6), 47.25 (C-4), 64.85 (C-1'), 91.97 (C-1), 116.38 (C-3'), 127.75 (C-4''), 128.35 (C-1''), 134.35 (C-2''), 128.54 und 136.79 (C-2'', C-3'', C-5'', C-6''). —  $^{77}\text{Se-NMR}$ :  $\delta$  = 461.74.

**10b**:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz):  $\delta$  = 0.86 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 0.91–1.08 (m, 4-H), 1.36–1.70 (m, 2-H<sub>ax</sub>, 3-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>, 6-H<sub>ax</sub>), 1.96–2.14 (m, 2-H<sub>äq</sub>, 6-H<sub>äq</sub>), 4.30 (ddd,  $J_{1,2'} = 5.4$ ,  $J_{\text{allyl}} = 1.5$ , 1'-H<sub>2</sub>), 5.14 (ddt,  $J_{3'\text{-cis},2'} = 10.4$ ,  $J_{\text{gem}} = J_{\text{allyl}} = 1.7$ , 3'-H<sub>cis</sub>), 5.27 (ddt,  $J_{3'\text{-trans},2'} = 17.2$ ,  $J_{\text{gem}} = J_{\text{allyl}} = 1.7$ , 3'-H<sub>trans</sub>), 5.92 (ddt,  $J_{2,3'\text{-trans}} = 17.2$ ,  $J_{2,3'\text{-cis}} = 10.4$ ,  $J_{2,1'} = 5.4$ , 2'-H), 7.16–7.32 (m, *m,p*-SeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.45–7.61 (m, *o*-SeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 24.47 (C-3, C-5), 27.62 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.28 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 37.48 (C-2, C-6), 47.62 (C-4), 64.37 (C-1'), 96.19 (C-1), 116.42 (C-3'), 127.79 (C-4''), 128.50 (C-1''), 134.72 (C-2''), 128.59 und 136.70 (C-2'', C-3'', C-5'', C-6'').

*trans*- und *cis*-4-*tert*-Butyl-1,1-bis(1,1-dideuterio-2-propenyloxy)-1-(phenylseleno)cyclohexan (**[D<sub>2</sub>]-10a/b**): Darstellung analog **10a/b** aus **[D<sub>4</sub>]-9** (0.39 g, 1.52 mmol) in Toluol (1.5 ml), Et<sub>3</sub>Al (1.2 M in Hexan, 1.7 ml, 2.0 mmol, 1.2 Äquiv.) und Selenophenol (0.22 ml, 0.33 g, 2.07 mmol, 1.2 Äquiv.); Blitz-Chromatographie [Petrolether/Ether (250:1 → 100:1)] lieferte **[D<sub>2</sub>]-10a/b** (0.32 g, 59%, 65:35-Gemisch).

*trans*- und *cis*-4-*tert*-Butyl-1-(phenylseleno)-1-propoxycyclohexan (**16a/b**): Darstellung analog **10a/b** aus **15** (1.20 g, 4.68 mmol) in Toluol (5 ml), Et<sub>3</sub>Al (1.9 M in Toluol, 4.4 ml, 8.4 mmol, 1.8 Äquiv.) und Selenophenol (0.90 ml, 8.46 mmol, 1.8 Äquiv.), was nach Blitz-

Chromatographie [Petrolether → Petrolether/Ether (100:1)] **16a** (0.83 g, 50%), **16a/b** (0.14 g, 9%, ca. 1:1-Gemisch) und **16b** (0.25 g, 15%), zusammen also **16a/b** (1.22 g, 74%, ca. 3:1-Verhältnis) ergab.

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{OSe}$  (353.4) Ber. C 64.57 H 8.56 Gef. C 64.80 H 8.80

**16a**:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz):  $\delta$  = 0.82 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 0.98 (t,  $J_{3,2'} = 7.4$ , 3'-H<sub>3</sub>), 1.00–1.14 (m, 4-H), 1.31 (ddd,  $J_{\text{vic(ax/ax)}} \approx J_{\text{vic2(ax/ax)}} \approx 12$ ,  $J_{\text{vic(ax/äq)}} = 3.2$ , 3-H<sub>ax</sub>, 5-H<sub>ax</sub>), 1.42–1.55 (m, 3-H<sub>äq</sub>, 5-H<sub>äq</sub>), 1.63 (tt,  $J_{2,3'} \approx J_{2,1'} \approx 7$ , 2'-H<sub>2</sub>), 1.83 (ddd,  $J_{\text{vic(ax/ax)}} \approx J_{\text{gem}} \approx 13$ ,  $J_{\text{vic(ax/äq)}} = 3.8$ , 2-H<sub>ax</sub>, 6-H<sub>ax</sub>), 2.18–2.33 (m, 2-H<sub>äq</sub>, 6-H<sub>äq</sub>), 3.57 (t,  $J_{1,2'} = 6.6$ , 1'-H<sub>2</sub>), 7.19–7.39 (m, *m,p*-SeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.49–7.66 (m, *o*-SeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 11.15 (C-3'), 22.79 (C-2'), 23.72 (C-3, C-5), 27.43 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.40 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 38.22 (C-2, C-6), 47.08 (C-4), 64.82 (C-1'), 91.97 (C-1), 127.59 (C-4''), 128.50 und 136.61 (C-2'', C-3'', C-5'', C-6''); C-1''-Signal nicht eindeutig identifizierbar. —  $^{77}\text{Se-NMR}$ :  $\delta$  = 460.90.

**16b** (enthält 16 mol-% O,O-Ketal **15**):  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz):  $\delta$  = 0.88 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 0.94 (t,  $J_{3,2'} = 7.3$ , 3'-H<sub>3</sub>), überlagert teilweise von 0.96–1.11 (m, 4-H), 1.19–1.70 (m, 2-H<sub>ax</sub>, 3-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>, 6-H<sub>ax</sub>, 2'-H<sub>2</sub>), 2.00–2.13 (m, 2-H<sub>äq</sub>, 6-H<sub>äq</sub>), 3.69 (t,  $J_{1,2'} = 7.0$ , 1'-H<sub>2</sub>), 7.18–7.32 (m, *m,p*-SeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.47–7.61 (m, *o*-SeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 10.85 (C-3'), 22.91 (C-2'), 24.42 (C-3, C-5), 27.63 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.31 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 37.52 (C-2, C-6), 47.61 (C-4), 64.75 (C-1'), 96.10 (C-1), 127.63 (C-4''), 128.59 und 136.47 (C-2'', C-3'', C-5'', C-6''); C-1''-Signal nicht lokalisierbar. —  $^{77}\text{Se-NMR}$ :  $\delta$  = 365.02.

#### Reduktive Spaltung der O,Se-Ketale

4-*tert*-Butyl-1-(2-propenyl)-1-cyclohexanol (**12a**). — a) Frisch bereitetes Lithiumnaphthalid (0.34 M in THF, 3.9 ml, 1.3 mmol, 2.2 Äquiv.) wurde bei –78°C zu **10a** (214 mg, 0.61 mmol) in THF getropft. Nach 20 min wurde mit ges. wässriger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt, mit *t*BuOMe extrahiert und mittels Blitz-Chromatographie an Kieselgel [Petrolether/Ether (20:1 → 10:1)] gereinigt zu **12a** (80.5 mg, 67%).

b) Aus **10b** (125 mg, 0.36 mmol) und Lithiumnaphthalid (0.32 M in THF, 2.5 ml, 0.78 mmol, 2.2 Äquiv.) wurde nach 12 h bei –78°C wie unter a) angegeben **12a** (48.3 mg, 69%) erhalten.

c) **10a/b** (293 mg, 0.83 mmol) und Lithiumnaphthalid (0.32 M in THF, 5.7 ml, 1.83 mmol, 2.2 Äquiv.) lieferten nach 20 min bei –78°C analog Vorschrift a) **12a** (105 mg, 64%).

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.74–0.85 (m, 4-H<sub>ax</sub>), 0.85 (s, OH), 0.88 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.03–1.13 (m, 3-H<sub>ax</sub>, 5-H<sub>ax</sub>), 1.32–1.59 (m, 2-H<sub>2</sub>, 3-H<sub>äq</sub>, 5-H<sub>äq</sub>, 6-H<sub>2</sub>), 2.04 (d,  $J_{1,2'} = 7.5$ , 1'-H<sub>2</sub>), 4.96–5.11 (m, 3'-H<sub>trans</sub>, 3'-H<sub>cis</sub>), 5.83 (ddt,  $J_{2,3'\text{-trans}} = 16.9$ ,  $J_{2,3'\text{-cis}} = 10.4$ ,  $J_{2,1'} = 7.5$ , 2'-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (63 MHz):  $\delta$  = 22.39 (C-3, C-5), 27.53 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.34 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 37.40 (C-2, C-6), 47.87 (C-4), 48.52 (C-1'), 70.15 (C-1), 118.42 (C-3'), 133.84 (C-2').

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$  (196.3) Ber. C 79.53 H 12.32 Gef. C 79.20 H 12.52

4-*tert*-Butyl-1-(1,1-dideuterio-2-propenyl)-1-cyclohexanol (**13**) und 4-*tert*-Butyl-1-(3,3-dideuterio-2-propenyl)-1-cyclohexanol (**14**): **[D<sub>2</sub>]-10a/b** (188 mg, 0.55 mmol) und Lithiumnaphthalid (0.62 M in THF, 1.9 ml, 1.20 mmol, 2.2 Äquiv.) ergaben analog Vorschrift a) der **12a**-Gewinnung nach 15 min bei –78°C **13** und **14** als 78:22-Gemisch (63.7 mg, 61%).

*trans*-4-*tert*-Butyl-1-propoxycyclohexan (**18a**, X = CH<sub>2</sub>). — a) Lithiumnaphthalid (0.32 M in THF, 2.9 ml, 0.94 mmol, 2.2 Äquiv.) wurde bei –78°C zu **16a** (150 mg, 0.43 mmol) in THF (3 ml) getropft und die erhaltene Lösung 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend versetzte man mit HCl (2 N, 1 ml) und ließ auf Raumtemp. kommen. Es wurde mit H<sub>2</sub>O (10 ml) verdünnt, mit *t*BuOMe (3 × 50 ml) extrahiert und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Blitz-Chromatographie [Petrolether/Ether (100:1 → 50:1)] verblieb **18a** (X = CH<sub>2</sub>; 58.6 mg, 69%).

b) Aus **16b** (363 mg, 1.03 mmol) und Lithiumnaphthalid (0.34 M in THF, 6.4 ml, 2.18 mmol, 2.1 Äquiv.) wurde nach 10 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und Zugabe von HCl (1 ml) wie unter a) angegeben **18a** ( $\text{X} = \text{CH}_2$ ; 147 mg, 72%) erhalten.

**18a** ( $\text{X} = \text{CH}_2$ ):  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz):  $\delta = 0.84$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 0.91 (t,  $J_{3,2'} = 7.4$ ,  $3'\text{-H}_3$ ), 0.95–1.26 (m, 2- $\text{H}_{\text{ax}}$ , 3- $\text{H}_{\text{ax}}$ , 4-H, 5- $\text{H}_{\text{ax}}$ , 6- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.57 (tq,  $J_{2,1'} = J_{2,3'} = 7.1$ ,  $2'\text{-H}_2$ ), 1.73–1.85 (m, 3- $\text{H}_{\text{äq}}$ , 5- $\text{H}_{\text{äq}}$ ), 2.02–2.13 (m, 2- $\text{H}_{\text{äq}}$ , 6- $\text{H}_{\text{äq}}$ ), 3.12 (tt,  $J_{1\text{-ax},2\text{-ax}} = J_{1\text{-ax},6\text{-ax}} = 10.7$ ,  $J_{1\text{-ax},2\text{-äq}} = J_{1\text{-ax},6\text{-äq}} = 4.2$ , 1- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 3.40 (t,  $J_{1',2'} = 6.8$ ,  $1'\text{-H}_2$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$  (198.3) Ber. C 78.72 H 13.21 Gef. C 78.72 H 12.94

#### Hilfssubstanzen zur Konfigurationszuordnung

4-tert-Butyl-1-(2-propenyl)-1-cyclohexanol (**12b**)<sup>[22,23]</sup>:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.79$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 0.83–1.05 (m, 3- $\text{H}_{\text{ax}}$ , 4- $\text{H}_{\text{ax}}$ , 5- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.11 (s, OH), 1.22–1.38 (m, 2- $\text{H}_{\text{ax}}$ , 6- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.44–1.55 (m, 3- $\text{H}_{\text{äq}}$ , 5- $\text{H}_{\text{äq}}$ ), 1.71 (dm,  $J_{\text{gem}} = 12.5$ , 2- $\text{H}_{\text{äq}}$ , 6- $\text{H}_{\text{äq}}$ ), 2.18 (d,  $J_{1',2'} = 7.3$ ,  $1'\text{-H}_2$ ), 4.99–5.13 (m,  $3'\text{-H}_{\text{trans}}$ ,  $3'\text{-H}_{\text{cis}}$ ), 5.92 (ddt,  $J_{2',3'\text{-trans}} = 16.9$ ,  $J_{2',3'\text{-cis}} = 10.4$ ,  $J_{2',1'} = 7.4$ ,  $2'\text{-H}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (63 MHz):  $\delta = 24.25$  (C-3, C-5), 27.61 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.24 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 38.46 (C-2, C-6), 40.91 (C-1'), 47.41 (C-4), 71.67 (C-1), 118.76 (C-3'), 133.69 (C-2').

trans- und cis-4-tert-Butyl-1-propoxycyclohexan (**18a/b**,  $\text{X} = \text{CH}_2$ ) zum spektroskopischen Vergleich. – **18a** ( $\text{X} = \text{CH}_2$ ): Den äquatorialen Alkohol **19a** (154 mg, 0.98 mmol) in THF (2 ml) tropfte man bei  $0^{\circ}\text{C}$  zu einer Suspension von KH (98 mg, 2.44 mmol, 2.5 Äquiv.) in THF (1 ml), rührte 30 min bei Raumtemp. und kühlte erneut auf  $0^{\circ}\text{C}$  ab. Man tropfte langsam Allylbromid (0.15 ml, 1.80 mmol, 1.8 Äquiv.) zu, ließ auf Raumtemp. erwärmen und rührte ca. 12 h. Die Reaktionslösung wurde mit ges. wäßriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (2 ml) versetzt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml) verdünnt und mit  $t\text{BuOMe}$  ( $3 \times 50$  ml) ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde durch Kieselgel filtriert und in Essigsäure-ethylester (1 ml) an Rhodium (5% auf Kohle) bei Normaldruck ca. 12 h hydriert. Abfiltrieren vom Katalysator und Blitz-Chromatographie [Petrolether/Ether (100:1)] ergaben **18a** ( $\text{X} = \text{CH}_2$ ; 127 mg, 65%).

**18b** ( $\text{X} = \text{CH}_2$ ): Darstellung analog **18a** ( $\text{X} = \text{CH}_2$ ) aus **19b** (85.2 mg, 0.55 mmol) in THF (1.5 ml), KH (48 mg, 1.20 mmol, 2.2 Äquiv.) in THF (1 ml) und Allylbromid (0.09 ml, 1.07 mmol, 2.0 Äquiv.); nach Hydrieren bei Normaldruck in Essigsäure-ethylester (1 ml) an Rhodium (5% auf Kohle) resultierte **18b** ( $\text{X} = \text{CH}_2$ , 66.8 mg, 62%). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz):  $\delta = 0.84$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 0.93 (t,  $J_{3,2'} = 7.4$ ,  $3'\text{-H}_3$ ), 0.96–1.05 (m teilweise überlagert, 4- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.27–1.51 (m, 2- $\text{H}_{\text{ax}}$ , 3- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ , 6- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.57 (tq,  $J_{2,1'} \approx J_{2,3'} \approx 7$ ,  $2'\text{-H}_2$ ), 1.96 (dt,  $J_{\text{gem}} = 7.8$ ,  $J_{\text{vic}(\text{äq})} \approx 2.5$ , 2- $\text{H}_{\text{äq}}$ , 6- $\text{H}_{\text{äq}}$ ), 3.32 (t,  $J_{1',2'} = 6.6$ ,  $1'\text{-H}_2$ ), 3.51 (m, 1- $\text{H}_{\text{äq}}$ ).

trans-4-tert-Butyl-1-cyclohexanol (**19a**)<sup>[26]</sup>:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz):  $\delta = 0.86$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 0.99 (tt,  $J_{4\text{-ax},3\text{-ax}} \approx J_{4\text{-ax},5\text{-ax}} \approx 11.0$ ,  $J_{4\text{-ax},3\text{äq}} \approx J_{4\text{-ax},5\text{äq}} \approx 3.0$ , 4- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.23–1.60 (m, 2- $\text{H}_{\text{ax}}$ , 3- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ , 6- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.67 (s, OH), 1.75–1.92 (m, 2- $\text{H}_{\text{äq}}$ , 6- $\text{H}_{\text{äq}}$ ), 4.03 (m, 1- $\text{H}_{\text{äq}}$ ).

cis-4-tert-Butyl-1-cyclohexanol (**19b**)<sup>[26]</sup>:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz):  $\delta = 0.85$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 0.92–1.34 (m, 2- $\text{H}_{\text{ax}}$ , 3- $\text{H}_{\text{ax}}$ , 4-H, 5- $\text{H}_{\text{ax}}$ , 6- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.63 (br. s, OH), 1.71–1.86 (m, 3- $\text{H}_{\text{äq}}$ , 5- $\text{H}_{\text{äq}}$ ), 1.84–2.08 (m, 2- $\text{H}_{\text{äq}}$ , 6- $\text{H}_{\text{äq}}$ ), 3.51 (tt,  $J_{1\text{-ax},2\text{-ax}} = J_{1\text{-ax},6\text{-ax}} = 10.6$ ,  $J_{1\text{-ax},2\text{-äq}} = J_{1\text{-ax},6\text{-äq}} = 4.4$ , 1- $\text{H}_{\text{ax}}$ ).

[1] Übersicht: U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 795–805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 763–773; siehe auch: T. Nakai, K. Mikami, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 885–902.

[2] G. Wittig, L. Löhmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1942**, *550*, 260–268.

[3] J. E. Baldwin, J. DeBernardis, J. E. Patrick, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 353–356.

[4] U. Schöllkopf, D. Walter, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *654*, 27–38.

[5] P. T. Lansbury, V. A. Pattison, J. D. Sidler, J. B. Bieber, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 78–84.

[6] R. Brière, M. Chérest, H. Felkin, C. Frajerman, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3489–3492.

[7] [7a] U. Schöllkopf, W. Fabian, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *642*, 1–21. – [7b] U. Azzena, T. Denurra, G. Melloni, A. M. Piroddi, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5532–5535.

[8] U. Schöllkopf, H. Schäfer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *663*, 22–30.

[9] [9a] H. Felkin, C. Frajerman, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3485–3488. – [9b] S. L. Schreiber, M. T. Goulet, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1043–1046.

[10] [10a] P. von Ragué Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467–6475. – [10b] Y.-D. Wu, K. N. Houk, J. A. Marshall, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1421–1423. – [10c] M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 338–339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 321–323.

[11] [11a] W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1201–1202. – [11b] T. Cohen, M.-T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1130–1131. – [11c] J. S. Sawyer, T. L. Macdonald, G. J. McGarvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3376–3377. – [11d] S. D. Rychnovsky, D. E. Mickus, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3011–3014. – [11e] R. J. Linderman, A. Ghannan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2392–2399. – [11f] J.-i. Yamada, H. Abe, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6118–6120.

[12] A. Wright, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3227–3232.

[13] P. Keiner, R. Brückner, unveröffentlichte Ergebnisse; sekundäre nichtkonjugierte Lithioallylether lieferten bislang ausschließlich [2,3]-Produkt<sup>[14,15]</sup>, während primäre nichtkonjugierte Lithioallylether nur in Ausnahmefällen [1,2]- neben dominierendem [2,3]-Umlagerungsprodukt ergeben<sup>[16]</sup>.

[14] C. A. Broka, T. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2981–2984.

[15] R. Hoffmann, R. Brückner, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1471–1484.

[16] [16a] W. C. Still, A. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1927–1928. – [16b] T. Sugimura, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3017–3024. – [16c] H. Pripcke, R. Brückner, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 153–168. – [16d] K. M. Bol, R. M. J. Liskamp, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5401–5404.

[17] B. Kruse, R. Brückner, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2023–2025.

[18] Zur Initiierung von [1,2]-Wittig-Umlagerungen durch Reduktion Benzyl-ständiger O,O-Acetale mit Lithium oder Kalium in THF vgl. Lit.<sup>[7b]</sup>

[19] Methode: Y. Masaki, Y. Serizawa, K. Nagata, H. Oda, H. Nagashima, K. Kaji, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 231–234; Fußnote 13 in: B. Kruse, R. Brückner, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4425–4428.

[20] R. Hoffmann, R. Brückner, unveröffentlichte Ergebnisse.

[21] T. Cohen, M. Bhupathy, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 152–161.

[22] Verbindung **12a** wurde von dem diastereomeren Alkohol **12b**, der aus 4-tert-Butylcyclohexanon zum spektroskopischen Vergleich hergestellt wurde<sup>[23]</sup>, aufgrund der unterschiedlichen  $\delta[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ -Werte unterschieden: M. Gaudemar, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1689–1691. Die 63-MHz- $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen der  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppen in **12a** ( $\delta = 48.52$ ) gegenüber **12b** ( $\delta = 40.91$ ) erlauben darüber hinaus eine unabhängige Zuordnung.

[23] Methode: S. R. Wilson, M. E. Guazzaroni, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3087–3091.

[24] R. D. Schuetz, F. W. Millard, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 297–300.

[25] Dem O-Se-Ketal mit  $\delta(^{77}\text{Se}) = 460.9$  wurde Stereoformel **16a** zugewiesen und dem Diastereomer mit  $\delta(^{77}\text{Se}) = 365.0$  die Formel **16b**: Das  $^{77}\text{Se-NMR}$ -Signal von axialem gegenüber äquatorialem Se erfährt nämlich in Phenylselenocyclohexan eine Hochfeldverschiebung von 79.9 ppm (H. Duddeck, P. Wagner, S. Gegner, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1205–1208) und in 4-tert-Butyl-1,1-bis(phenylselenyl)cyclohexan eine von 138.5 ppm (A. Krief, G. Evrard, E. Badaoui, V. De Beys, R. Dieden, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5635–5638).

[26] N. M. Loon, Y. S. Cryoung, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2443–2450.

[27] J. S. Sawyer, T. L. Macdonald, G. J. McGarvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3376–3377.

[28] Für eine Diskussion vgl. Lit.<sup>[20]</sup>

[29] Nach Abschluß unserer Arbeit wiesen E. J. Verner, T. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 375–377, bei Ring-kontrahierenden [1,2]-Wittig-Umlagerungen von trans- $\alpha$ -Lithio- $\alpha'$ -alkenyl-tetrahydropyranen zu 2-Alkenyl-1-cyclopentanolen ebenfalls Stereoselektivität und Inversion der Konfiguration am Carbanion-Zentrum nach. Allerdings garantieren dort die drastischen Reaktionsbedingungen ( $-78^{\circ}\text{C}$ , 12 h oder  $-78 \rightarrow 0^{\circ}\text{C}$ ,

2 h) die konfigurative Stabilität des Carbanion-Intermediats weniger sicher als unsere ( $-78^{\circ}\text{C}/15-20\text{ min}$ ). — *Anmerkung bei der Korrektur* (24. April 1992): Inzwischen berichteten die selben Autoren (*J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1072–1073), daß das (zunächst) die (2*R*\*,4*R*,6*R*)-Konfiguration besitzende 4-*tert*-Butyl-2-lithio-6-(*trans*-1-propenyl)-3,4,5,6(2*H*)-tetrahydropyran (**A**) bei wiederum „ $-78\rightarrow 0^{\circ}\text{C}$ , 2 h“ durch [1,2]-Wittig-Umlagerung zwei Ringkontraktionsprodukte liefert: Zu 15% entsteht (1*R*\*,2*S*,4*S*)-4-*tert*-Butyl-2-(*trans*-1-propenyl)-1-cyclopentanol (**B**) und zu 2% dessen (1*S*\*,2*S*,4*S*)-konfiguriertes Diastereomer (**C**). Wenn — wovon Cohen und Verner ausgehen — ausschließlich **A** umlagert, läge in diesem Fall jedoch ein 15:2-Verhältnis von Inversion ( $\rightarrow$  **B**) zu Retention der Konfiguration am Carbanion-Zentrum ( $\rightarrow$  **C**) vor, d. h. *keine* Stereoselektivität. Wahrscheinlicher ist in Anbetracht unserer Ergebnisse, daß **A** am lithiierten Zentrum epimerisieren und sich danach einer [1,2]-Wittig-Umlagerung zu **C** unterziehen kann, die stereose-

lektiv und unter Inversion der Konfiguration am Carbanion-Zentrum verläuft.

[30] S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, J. C. Dewan, *Organometallics* **1989**, 8, 1593–1598.

[31] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923–2925.

[125/92]

#### CAS-Registry-Nummern

**9**: 140901-88-8 / [**D**<sub>4</sub>]-**9**: 140901-88-8 / **10a**: 140901-90-2 / **10b**: 140901-91-3 / [**D**<sub>2</sub>]-**10a**: 140901-92-4 / [**D**<sub>2</sub>]-**10b**: 140901-93-5 / **12a**: 42437-24-1 / **12b**: 42437-23-0 / **13**: 140901-94-6 / **14**: 140901-95-7 / **15**: 1900-61-4 / **16a**: 140901-96-8 / **16b**: 140901-97-9 / **18a**: 24691-19-8 / **18b**: 1900-60-3 / **19a**: 21862-63-5 / **19b**: 937-05-3 / 4-*tert*-butylcyclohexanone: 98-53-3 / allyl alcohol: 107-18-6 / *n*-propanol: 71-23-8 / lithium naphthalide: 7308-67-0