

254. Die Strukturdynamik von Pentadienylmetall-Verbindungen mit endständiger Alkyl-Gruppe: zugleich «stereoselektive» und «stereodefensive» Synthese eines natürlichen Riechstoffes¹⁾

von Herbert Bosshardt und Manfred Schlosser

Institut de Chimie Organique de l'Université, 2, rue de la Barre, CH-1005 Lausanne

(28. V. 80)

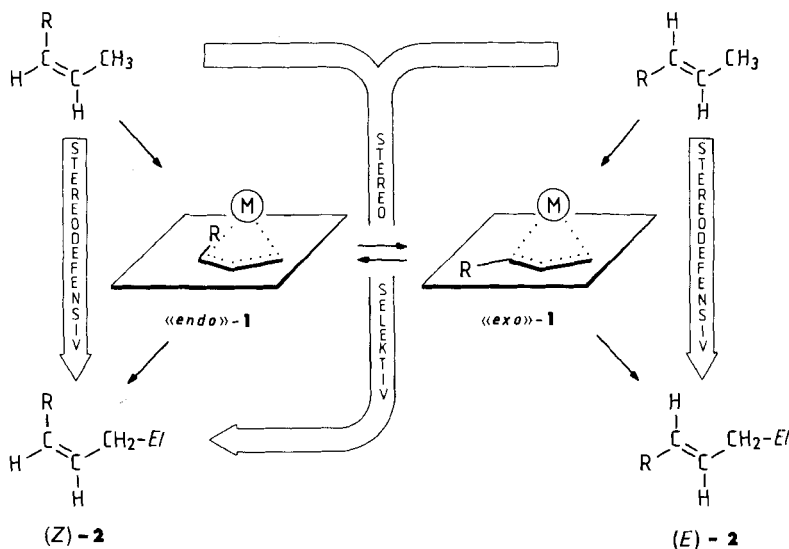
Structural Dynamics of Pentadienyl Metal-Compounds Bearing a Terminal Alkyl Substituent: Both 'Stereoselective' and 'Stereodefensive' Synthesis of a Natural Perfume

Summary

The (2*Z*,4*E*)-, (2*E*,4*Z*)- and (2*E*,4*E*)-isomers of 2,4-decadien-1-ol (**5**) have been obtained with high and predictable stereochemical homogeneity starting from both (*Z*)- and (*E*)-1,4-decadiene. These hydrocarbons were hydroxylated in a reaction sequence consisting of metallation (by means of *s*-butyllithium or butyllithium/potassium-*t*-butoxide, giving rise to organometallic intermediates of specific conformation), dimethoxyborylation and oxidation. The different decadienols as well as (2*E*,4*Z*)-2,4-undecadien-1-ol were converted into the isovalerates, the ester derived from (2*E*,4*Z*)-2,4-decadien-1-ol being a natural flavor component.

Allylmetall-Verbindungen treten in zwei bevorrechteten Konformationen auf, der «*endo*»- und der «*exo*»-Form **1**, die beide dank Koplanarität grösstmöglichen Mesomeriegewinn erzielen. Während lithium- und magnesiumorganische Verbindungen vom Allyl-Typ in Sekundenschnelle das Torsionsgleichgewicht zwischen den «*endo*»- und «*exo*»-Formen einstellen, sind die entsprechenden Natrium-, Kalium- und Cäsium-Derivate bemerkenswert konformationsstabil. Ausgehend von (*Z*)- bzw. (*E*)-2-Alkenen lassen sie sich gezielt erzeugen. Wird die organometallische Zwischenstufe durch Einwirkung eines Elektrophils (*El*) hinreichend rasch in das Endprodukt **2** umgewandelt, so findet man die gleiche räumliche Anordnung der Substituenten an der Doppelbindung wieder, wie sie in der Alken-Vorstufe vorgegeben war. Wir sprechen dann von einer «*stereodefensiven*» *Reaktionsfolge*. Andererseits genügt es, die organometallischen Zwischenstufen mehrere Stunden lang sich selbst zu überlassen, um das Torsionsgleichgewicht vollständig einzustellen. Dabei erweist sich die «*endo*»-Form als thermodynamisch erstaunlich begünstigt. Unter Gleichgewichtsbedingungen geben unverzweigte Allylkalium-Verbindungen meist «*endo*»/«*exo*»-Verhältnisse zwischen 30:1 und 100:1. Cäsium-

¹⁾ Teil VIII der Reihe «Selektive Synthesen mit Organometallen»; VII. Mitteilung s. [1].

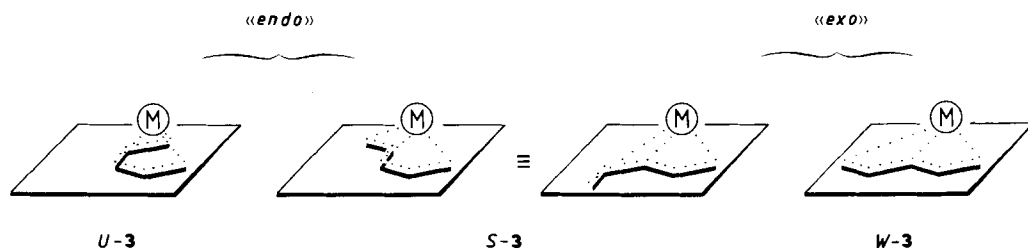


Verbindungen erreichen Werte bis zu 1000:1. Auf diese Weise gelingt es, ein als Isomerengemisch vorliegendes olefinisches Ausgangsmaterial *stereoselektiv* in ein (Z)-Derivat überzuführen [2-5].

Ersatz der Alkyl-Gruppe R durch eine Vinyl-Gruppe führt zur Ausdehnung des Konjugationsbereiches. Aus der «endo»- und «exo»-Form des Allyl-Systems **1** gehen jeweils zwei neue, koplanare und somit erneut bevorrechtete Formen des Pentadienyl-Systems **3** hervor: eine hufeisen- und sichelförmige *U*- bzw. *S*-Konformation einerseits sowie eine sichel- und zickzackförmige *S*- bzw. *W*-Konformation andererseits. Die beiden *S*-Konformationen sind so lange identisch, bis durch ungleichseitige Einführung eines Substituenten (am Handgriff oder am Schneide-Blatt der Sichel: S_h bzw. S_b) die Entartung aufgehoben wird. Welche Strukturen wirklich vorliegen, können wir mit Hilfe einer sehr treffsicheren und zuverlässigen Abwandlungsmethode feststellen. Alkalimetall-Verbindungen vom Allyl-, Pentadienyl- und Heptatrienyl-Typ kondensieren sich mit Fluordimethoxyboran nur am, so vorhanden, frei zugänglichen Kettenende. Es entstehen somit so gut wie ausschliesslich primäre Boronsäureester, die sich mit hoher Ausbeute und unter *Bewahrung* von Konstitution und Konformation²⁾ zu primären³⁾ Alkoholen oxydieren lassen [6] [7]. Sobald die Struktur der Produkte bekannt ist, sind daher

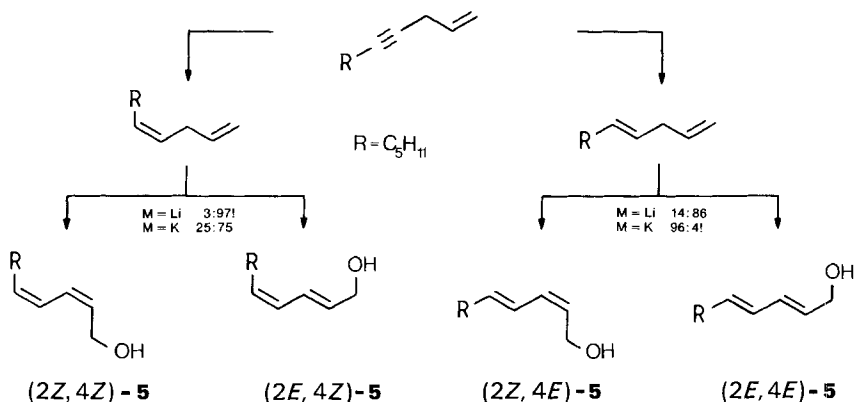
²⁾ «Endo»- und «exo»-Alkenylmetall-Verbindungen gehen beispielsweise über in (Z)- bzw. (E)-Alkenole [2-5]. Die kürzlich aufgestellte Behauptung [8], unsere Methode liefere «nur (Z/E)-Gemische von 2-Alken-boronsäureestern» ist unverständlich und unhaltbar.

³⁾ Das Verfahren wurde erfolgreich auf zahlreiche weitere Alkene, Diene und Polyene angewandt, unter anderem auf 2-Methyl-2-hepten ($\rightarrow$ (Z)-2-Methyl-2-hepten-1-ol); 1,4- oder (Z/E)-1,3-Pentadien ($\rightarrow$ (Z)- oder (E)-2,4-Pentadien-1-ol in Tetrahydrofuran bzw. Hexan [9]); (Z)- und (E)-1,4-Hexadien sowie (Z,Z)-, (Z,E)- und (E,E)-2,4-Hexadien ($\rightarrow$ 2,4-Hexadien-1-ol, verschiedene Stereoisomere), 5-Methyl-1,4-hexadien ($\rightarrow$ (Z/E)-5-Methyl-2,4-hexadien-1-ol) und Ocimen ($\rightarrow$ (E)-Dehydrogeraniol) [9]. - Nur in einem Sonderfall entstand nicht der primäre Alkohol: 1-Decen-4-ynyl-lithium führte über das tautomere 1,3,4-Trien-5-ol zu 54% 1,3-Decadien-5-on [10].



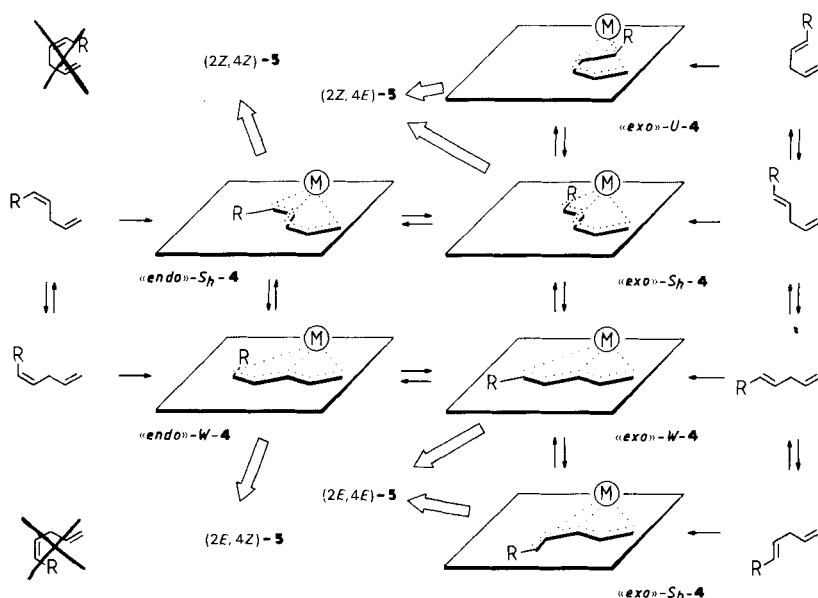
Rückschlüsse auf die Struktur der organometallischen Vorstufen erlaubt. Die Ergebnisse dieser chemischen Abwandlungsmethode stehen im Einklang mit spektroskopischen Befunden [12–14], soweit sie Pentadienyllithium sowie 3-Methylpentadienyl-lithium und -kalium betreffen: stets erweist sich die *W*-Form als die deutlich energieärmste Konformation. Gleiches gilt auch für das 3-(Tetrahydropyranlyoxy)-pentadienyllithium [7]. Wie sehr man sich jedoch vor unzulässigen Verallgemeinerungen hüten muss, lehren 2,4-Dimethylpentadienyl-lithium und -kalium: Beide liegen in der *U*-Form vor [7]. Schliesslich sorgen die Pentadienyl- und 2-Methylpentadienyl-Derivate ([9] [11] bzw. [7]) für eine besondere Überraschung, indem das Metall in ausgeprägter Weise das Konformerengleichgewicht beeinflusst: Während die Kalium-Verbindungen erneut die *U*-Form bevorzugen, bilden die Lithium-Verbindungen ein Konformerengemisch mit stark vorherrschenden *W*-Komponenten.

Über die in 1-Stellung methyl-substituierten Pentadienylmetall-Verbindungen (Hexadienyl-lithium, -natrium und -kalium [7]) lassen sich einstweilen noch keine genauen Angaben machen, weil die vier möglichen stereoisomeren 2,4-Hexadien-1-ole (vgl. 5, R=H) bislang nicht einwandfrei gas-chromatographisch getrennt werden konnten. Wir prüften deshalb, ob die analytischen Schwierigkeiten beim Übergang zu höheren Homologen abnehmen würden. In der Tat erwiesen sich die stereoisomeren 2,4-Decadien-1-ole gas-chromatographisch und spektroskopisch als gut unterscheidbar. Um zu den Decadienylmetall-Zwischenstufen zu gelangen, wurden zunächst aus 1-Decen-4-in durch katalytische Hydrierung bzw. Reduktion mit Natrium in Gegenwart von Ammoniak und *t*-Butylalkohol (*Z*)- und (*E*)-1,4-Decadien hergestellt. In getrennten Ansätzen wurden letztere bei -80° mit *s*-Butyllithium in Tetrahydrofuran zu einer organometallischen Zwischenstufe 4 deprotoniert, bei -80° mit Fluordimethoxyboran behandelt und dann oxydiert. Aus dem (*Z*)-Decadien entstanden 80% (2*Z*,4*Z*)- und (2*E*,4*Z*)-2,4-Decadien-1-ol ((2*Z*,4*Z*)- bzw. (2*E*,4*Z*)-5) im Verhältnis 3:97, aus dem (*E*)-Isomer 73% (2*Z*,4*E*)- und (2*E*,4*E*)-2,4-Decadien-1-ol ((2*Z*,4*E*)- bzw. (2*E*,4*E*)-5) im Verhältnis 14:86. Einwirkung des Bor-Reagenzes bei -45° führte zum gleichen Ergebnis; bei 0° jedoch lagen in beiden Reihen alle vier möglichen Stereoisomere vor. Wurde als Metallierungsmittel Butyllithium/Kalium-*t*-butoxid [15] oder Trimethylsilylmethylkalium [16] eingesetzt, so lieferte das (*Z*)-Decadien bei -80° 92% (2*Z*,4*Z*)-5 und (2*E*,4*Z*)-5 im Verhältnis 32:68, bei -45 oder 0° im Verhältnis 25:75. Die Kalium-Verbindung des (*E*)-Isomers gab bei -80 , -45 und 0° 50–60% eines Gemisches aus (2*Z*,4*E*)-5 und (2*E*,4*E*)-5 im Verhältnis 44:56, 95:5 bzw. 96:4 (s. auch Tabelle).



Nur zwei von den vier koplanaren, also besonders CH -aciden Konformationen des (Z) -Decadiens dürften in nennenswertem Ausmass im Torsionsgleichgewicht vertreten sein. Die beiden anderen sind sterisch zu sehr behindert. Bei der Metallierung (zu 4) sollten deshalb anfänglich nur die «endo»- S_h - und die «endo»- W -Form entstehen. Das Produktverhältnis $(2Z, 4Z) - 5 / (2E, 4Z) - 5$ von 32:68, nach Umsetzung der Kalium-Verbindung «endo»-4 ($M = K$) bei -80° beobachtet, könnte durchaus die ursprüngliche Zusammensetzung «endo»- S_h -4/«endo»- W -4 widerspiegeln. Bei -45° und höheren Temperaturen würde dann durch die jetzt einsetzende Torsions-Isomerisierung der Anteil der S_h -Form am Konformerengleichgewicht zugunsten der W -Form verringert (neuer Verhältnisswert 25:75). Die Zickzack-Struktur erlaubt dank ihrer ausgestreckten Gestalt zweifellos die weiträumigere Ladungsausbreitung und ist ausserdem sterisch unbehindert. Wenn sich daneben die sichelförmige Konformation dennoch behaupten kann, so vielleicht wegen einer stärkeren Wechselwirkung, die jetzt, aufgrund des kürzeren Abstandes zwischen den beiden Pentadienyl-Enden, zwischen dem Metall und allen drei elektronenreichen Zentren möglich ist. Für die Lithium-Verbindung «endo»-4 ($M = Li$) vermag die S_h -Konformation keinen Anreiz zu bieten, da das kleinere Metall ohnehin gerade nur trihapto-Bindungen eingehen kann und daher der geringere oder weitere Abstand zwischen den Stellen hoher Elektronendichte keine Rolle spielt. Die W -Form ist somit jetzt ganz eindeutig bevorzugt ($S_h/W = 3:97$). Daran würde sich auch nichts ändern, wenn die Lithium-Verbindung - dies ist eine noch offene Frage - in Wirklichkeit als Ionenpaar [17] statt als Kontaktpaar vorliegen sollte. Alle U - und S -Formen wären dann, weil weiterhin von sterischer und elektronischer Abstossung betroffen, jedoch nun ohne möglichen Ausgleich aufgrund besserer Bindungsbeziehungen zum Metall, nur umso mehr benachteiligt.

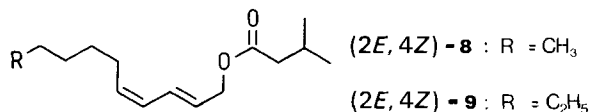
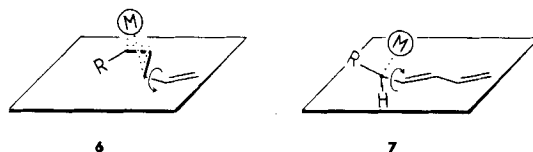
In der $(4E)$ -Reihe sind alle vier reaktiven Konformationen des (E) -1,4-Decadiens und ebenso alle vier koplanaren Konformationen des Organometalls 4 sterisch tragbar. Diesmal reagiert die Kalium-Verbindung «exo»-4 ($M = K$) überraschend stereoselektiv, indem sie bei 0° zu weitgehend (96%) isomerenreinem $(2Z, 4E) - 5$ führt. Weder die «exo»- S_b - noch die «exo»- W -Form können also im Konformerengleichgewicht nennenswert vertreten sein; denn beide hätten



(2E,4E)-5 hervorbringen müssen. Es ist ferner nicht einzusehen, weshalb die S_h -Form in der «exo»-Reihe plötzlich eine Vorrangstellung geniessen sollte, nachdem sie in der «endo»-Reihe nur eine untergeordnete Rolle spielen durfte. Somit deutet alles auf die «Halb-Sandwich»-Struktur «exo»-U-4, worin das K-Atom dank seiner günstigen Abmessungen eine bindende Wechselwirkung mit allen elektronenreichen Zentren des hufeisenförmigen Pentadienyl-Teils eingehen kann (vgl. [7]). Die Lithium-Verbindung «exo»-4 ($M = \text{Li}$) liefert hingegen bei -80° (oder -45°) ein Gemisch, das aus den stereoisomeren Alkoholen (2Z,4E)-5 und (2E,4E)-5 im Verhältnis 14:86 besteht. Demzufolge dürften am Torsionsgleichgewicht des «exo»-Decadienyllithiums hauptsächlich zwei Konformere beteiligt sein: überwiegend die «exo»-W-Form und daneben erneut die «exo»-U-Form oder die «exo»- S_h -Form.

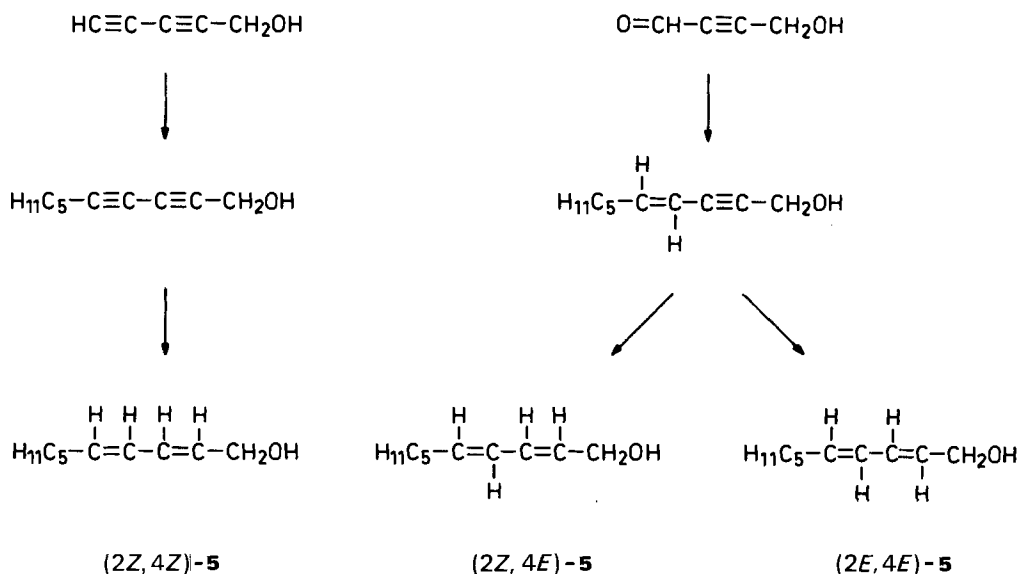
Wegen der anziehenden Wechselwirkung [4] zwischen einer «endo»-ständigen Alkyl-Gruppe und dem elektronenreichen C-Atom am gegenüberliegenden Allyl-Ende, sollten «exo»-Alkadienylmetall-Verbindungen die Umwandlung in die «endo»-Isomeren anstreben. In der Tat gibt es dafür Anzeichen, aber erst bei Temperaturen um oder oberhalb 0° ⁴⁾. Solche Übergängen zwischen Organometall-Konformationen, die einen Stellungswechsel der Alkyl-Gruppe bedingen (etwa «exo»-W-4 $\rightleftharpoons$ «endo»-W-4) treten jedoch viel weniger leicht ein als Übergänge mit ruhender Alkyl-Gruppe (etwa «endo»- S_h -4 $\rightleftharpoons$ «endo»-W-4). Dies ist vernünftig. Im letzten Fall muss die über fünf Zentren ausgedehnte Delokalisierung

⁴⁾ Dieser Befund steht im Widerspruch zum Bericht [18], wonach sich «exo»-Hexadienylkalium in flüssigem Ammoniak bei -50° innerhalb weniger Minuten zur «endo»-Form isomerisiert. Es fragt sich, ob diese Umwandlung statt durch Torsions-Isomerisierung des Organometalls nicht eher über die Zwischenstufe eines 1,3-Hexadiens, das sich durch reversible Reprotonierung in geringen Gleichgewichtskonzentrationen bilden könnte, zustandekommt.



lediglich auf ein Allyl-System zurückgestuft, im ersten Fall vollständig geopfert werden (Übergangszustände **6** bzw. **7**). Wir veranschlagen für die Kalium-Verbindungen **4** eine Aktivierungsenergie von 15 kcal/mol für Konformationsänderungen innerhalb der «endo»- oder «exo»-Reihe gegenüber 35 kcal/mol für das Überwechseln aus einer Reihe in die andere. Die Lithium-Verbindungen begnügen sich mit geringerem Energieaufwand, mit anderen Worten, sind konformativ beweglicher [19]. Da nämlich beim Umbau des Ionenpaares (oder der η^5 -koordinierten Spezies) zum η^3 -koordinierten Allyl-Derivat (vgl. **6**) und dann zur η^1 -koordinierten (Kohlenstoff/Metall)- σ -Verbindung (vgl. **7**) die Abstände zum Metall kürzer werden, kann das kleine und daher kräftig bindende Lithium [17] den Verlust an Koordinationszahl durch eine Erhöhung der Bindungsstärke teilweise wieder wettmachen.

Das weitgehend isomerenreine (2*E*, 4*Z*)-2,4-Decadien-1-ol ((2*E*, 4*Z*)-**5**) wurde in den Isovaleriansäureester (2*E*, 4*Z*)-**8** übergeführt, der in Extrakten aus Zypressen (*Cupressus sempervirens* L.) vorkommt [20] und über eine eigenartige Duftkompo-



nente verfügt⁵). Der homologe Isovaleriansäure-[(2*E*,4*Z*)-2,4-undecadienyl]ester ((2*E*,4*Z*)-9) mit Moschus-Geruch wurde auf die gleiche Weise hergestellt.

Zu Vergleichszwecken haben wir die beiden fehlenden Decadienol-Stereoisomere auf unabhängigem Wege hergestellt. Die *Lindlar*-Hydrierung des 2,4-Decadiin-1-ols lieferte den Alkohol 5 leider nur als Gemisch der Isomeren (2*Z*,4*Z*), (2*E*,4*Z*), (2*Z*,4*E*) und (2*E*,4*E*) im Verhältnis 75:8:16:1. Dagegen liess sich das (*E*)-4-Decen-2-in-1-ol, durch *trans*-selektive *Wittig*-Reaktion [22] [23] aufgebaut, recht stereoselektiv zu (2*Z*,4*E*)- und (2*E*,4*E*)-5 hydrieren: nach *Lindlar* im Verhältnis 94:6, mit Lithiumaluminiumhydrid im Verhältnis 2:98.

Jüngsten Versuchen zufolge lassen sich auch kürzerkettige 1,4-Diene sowie solche mit verzweigter Alkylgruppe hochgradig «stereodefensiv» (bezüglich der Konformationen zwischen C(4) und C(5) bzw. C(2) und C(3) zu 2,4-Dien-1-olen abwandeln.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung des wissenschaftlichen Forschung, Bern, sei für die Unterstützung dieser Arbeit (Gesuch Nr. 2.128.0.78) gedankt, der *BASF AG* (und namentlich Herrn Dir. Dr. *W. Reif* sowie Herrn Dr. *A. Nürrenbach*) für die Überlassung zahlreicher, nützlicher Ausgangsmaterialien.

Experimenteller Teil

Allgemeine Hinweise. S. [24], vgl. auch [25] [26].

1. Herstellung der Verbindungen mit (2*Z*,4*Z*)-Konfiguration. - a) *Herstellung von 2,4-Decadiin-1-ol.* Eine Lösung von 18 g (0,15 mol) 1,3-Nonadiin (ausgehend von 1,4-Dichlor-2-buten [27] - wie für 1,3-Hexadiin [28] beschrieben - hergestellt) in 150 ml Äther wurde bei -75° nacheinander mit 0,11 l 1,4*M* Hexan-Lösung von Butyllithium und 4,7 g (0,15 mol) trockenem Paraformaldehyd und - nach 30 Min. Rühren bei 25° - mit 100 ml Wasser versetzt (vgl. ähnliche Vorschrift zur Herstellung des 2,4-Nonadiin-1-ols [29]). Die Ätherschicht wurde mit je 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und eingedampft. Der Rückstand, 18,5 g dunkelrotes Öl, wurde an 100 g Kieselgel mit Petroläther chromatographiert und 2mal aus Petroläther bei -30° kristallisiert: 9,3 g (41%) reines, farbloses Produkt vom Smp. 12-15°. - IR.: 3340s, 2262s, 1020s. - ¹H-NMR.: 4,36 (s, 2H); 2,72 (s, 1H); 2,33 (t, *J*=6, 2H); 1,4 (m, 6H); 0,95 (t, *J*=6, 3H). - MS.: 150 (13, *M*⁺), 135 (29), 79 (100).

C₁₀H₁₄O (150,2) Ber. C 79,96 H 9,39% Gef. C 80,20 H 9,52%

b) *Herstellung von (2*Z*,4*Z*)-2,4-Decadien-1-ol ((2*Z*,4*Z*)-5).* Eine Lösung von 4,5 g (30 mmol) 2,4-Decadiin-1-ol in 45 ml Petroläther wurde mit 0,15 g *Lindlar*-Katalysator (Palladium und Bleioxid auf Calciumcarbonat als Trägermasse) sowie 0,12 g (0,93 mmol) Chinolin versetzt und auf die übliche Weise [30] hydriert. Nach Zugabe von Diatomeenerde (*Celite*), Filtrieren, Waschen mit je 20 ml 1*N* HCl, Wasser und ges. NaCl-Lösung, Trocknen und Eindampfen verblieben 5,2 g Rückstand, dessen GC. (s. Kap. 5) folgende Zusammensetzung zeigte: (2*Z*,4*Z*)-5/(2*E*,4*Z*)-5/(2*Z*,4*E*)-5/(2*E*,4*E*)-5=75:8:16:1. Mit präp. GC. wurden 1,8 g (39%) (2*Z*,4*Z*)-5 abgetrennt. - IR.: 3340s, 3045 und 3015m, 1644w, 1468m, 1024 und 1000m, 728w. - ¹H-NMR.: 6,4 (m, 2H); 5,6 (m, 2H); 4,34 (d, *J*=7, 2H); 2,45 (s, 1H); 2,21 (qa, verzerrt, *J*=7, 2H); 1,3 (m, 6H); 0,90 (t, *J*=6, 3H). - MS.: 154 (38, *M*⁺), 137 (11), 136 (8), 84 (87), 83 (100).

C₁₀H₁₈O (154,3) Ber. C 77,87 H 11,76% Gef. C 78,14 H 11,74%

c) *Herstellung von Isovaleriansäure-[(2*Z*,4*Z*)-2,4-decadienyl]ester ((2*Z*,4*Z*)-8).* Eine Lösung von 1,0 g (6,5 mmol) (2*Z*,4*Z*)-5 in 1 ml Benzol wurde während 3 Min. zu einer 0° kalten Mischung

⁵) Unlängst wurde eine Synthese des gleichen Stoffes in vier Stufen ausgehend von 2-Octinal beschrieben [21]. Allerdings erlauben die exper. Angaben kaum, die Isomerenreinheit des Produktes zu beurteilen; sie widersprechen sogar in einigen wesentlichen Punkten (NMR.-Spektren) unseren Befunden.

aus 0,96 g (8,0 mmol) Isovalerylchlorid, 0,95 g (12,0 mmol) Pyridin sowie 1,2 ml Benzol getropft und dann 2 Std. bei 25° gerührt. Zugabe von 50 ml Wasser, Ausschütteln mit 2mal 50 ml Äther, Waschen (je 50 ml 3N HCl, 10proz. NaHCO₃-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung), Trocknen und Eindampfen lieferten einen gelblichen Rückstand, der sich nach Adsorption an 5 g Kieselgel mit Petroläther als farbloses Öl eluieren liess: 1,28 g (83%). – IR.: 3060_m, 3035_m, 1742_s, 1651_w, 984_s. – ¹H-NMR.: 6,5 (*m*, *sext.*-ähnlich, *J* = 10, 2 H); 5,6 (*m*, 2 H); 4,80 (*d*, *J* = 7, 2 H); 2,2 (*m*, 5 H); 1,3 (*m*, 6 H); 0,95 (*d*, *J* = 7, 6 H); 0,90 (*t*, *J* = 6, 3 H). – MS.: 238 (11, *M*⁺), 85 (100).

C₁₅H₂₆O₂ (238,4) Ber. C 75,58 H 10,99% Gef. C 75,99 H 11,08%

2. Herstellung der Verbindungen mit (2*E*,4*Z*)-Konfiguration. – a) Herstellung von (Z)-1,4-Decadien.

Bei der Hydrierung von 17,9 g (132 mmol) 1-Decen-4-in [31] in Gegenwart von 0,72 g Lindlar-Katalysator und 0,36 g (2,8 mmol) Chinolin entstanden 14,5 g (80%) nahezu isomerenreines (Z)-Dien ((*Z*/*E*) ≥ 98:2 laut GC. (2 *m*, 5% AgNO₃ und 30% Diäthylenglycol, 70°)) vom Sdp. 47–49°/10 Torr. – IR. (CHCl₃). 3093_m, 1831_w, 1638_s, 991_s, 908_s. – ¹H-NMR.: 5,80 (*d* × *d* × *t*, *J* = 17, 10 und 6, 1 H); 5,4 (*m*, 2 H); 5,0 (*m*, 2 H); 2,76 (*t*, mit Feinaufspaltung, *J* = 6, 2 H); 2,04 (*d* mit Feinaufspaltung, *J* = 6, 2 H); 1,3 (*m*, schmal, 6 H); 0,90 (*t*, *J* = 6, 3 H). – MS.: 138 (70, *M*⁺), 81 (83), 54 (100).

C₁₀H₁₈ (138,3) Ber. C 86,88 H 13,12% Gef. C 87,12 H 13,09%

b) Herstellung von (2*E*,4*Z*)-2,4-Decadien-1-ol ((2*E*,4*Z*)-5). Zu 21 mmol *s*-Butyllithium in 40 ml Tetrahydrofuran wurden bei –75° unter kräftigem Rühren während 3 Min. 2,7 g (20 mmol) (Z)-1,4-Decadien getropft. Nachdem die Temp. im Verlauf von 1 Std. auf –45° hatte ansteigen dürfen, wurde die rote Mischung wieder bei –75° mit 1,9 ml (2,0 g; 19 mmol) Fluordimethoxyboran versetzt und dabei augenblicklich entfärbt. Nach Zugabe von 2,0 ml 30proz. (20 mmol) Wasserstoffperoxid und 7 ml 3N NaOH (21 mmol) wurde noch 1 Std. bei 25° gerührt. Laut GC. (40 *m*, TBZ 36000, C-20M*, 165°, 1-Decanol als «innerer Standard») enthielt eine entnommene Probe zu diesem Zeitpunkt 79% 5 ((2*Z*,4*Z*)/(2*E*,4*Z*) = 4:96). Bei der Aufarbeitung (Waschen mit je 50 ml Wasser und ges. NaCl-Lösung, Trocknen, Eindampfen, Destillieren) wurden jedoch nur 1,76 g (57%) Reinprodukt isoliert, Sdp. 78–84°/3 Torr. – IR.: 3340_s, 3020_m, 1660_w, 983_s, 948_m. – ¹H-NMR.: 6,48 (*d* × *t*, *J* = 14 und 10, 1 H); 5,96 (*t*, *J* = 10, 1 H); 5,75 (*d* × *t*, *J* = 14 und 6, 1 H); 5,42 (*d* × *t*, *J* = 10 und 7, 1 H); 4,13 (*d*, *J* = 6, 2 H); 2,83 (*s*, 1 H); 2,15 (*qa*, verzerrt, *J* = 7, 2 H); 1,3 (*m*, schmal, 6 H); 0,89 (*t*, verzerrt, *J* = 6, 3 H). – MS.: 154 (71, *M*⁺), 136 (13), 84 (100), 83 (78).

C₁₀H₁₈O (154,3) Ber. C 77,87 H 11,76% Gef. C 78,16 H 11,90%

c) Herstellung von Isovaleriansäure-[(2*E*,4*Z*)-2,4-decadienyl]ester ((2*E*,4*Z*)-8). Das Dienol (2*E*,4*Z*)-5 liess sich wie beschrieben (Kap. 1c) in den Isovaleriansäureester umwandeln (82% Ausbeute). – IR.: 3020_m, 1742_s, 984_s, 948_m. – ¹H-NMR.: 6,55 (*d* × *t*, *J* = 14 und 10, 1 H); 5,96 (*t*, *J* = 10, 1 H); 5,69 (*d* × *t*, *J* = 14 und 6, 1 H); 5,47 (*d* × *t*, *J* = 10 und 7, 1 H); 4,61 (*d*, *J* = 6, 2 H); 2,2 (*m*, schmal, 5 H); 1,3 (*m*, schmal, 6 H); 0,96 (*d*, *J* = 7, 6 H); 0,90 (*t*, *J* = 6, 3 H). – MS.: 238 (16, *M*⁺), 85 (100).

C₁₅H₂₆O₂ (238,4) Ber. C 75,58 H 10,99% Gef. C 75,98 H 10,96%

d) Herstellung von 1-Undecen-4-in, (Z)-1,4-Undecadien, (2*E*,4*Z*)-2,4-Undecadien-1-ol und Isovaleriansäure-[(2*E*,4*Z*)-2,4-undecadienyl]ester ((2*E*,4*Z*)-9). Undecenin und Undecadien wurden wie Decenin [31] und Decadien hergestellt: Überführung von 0,20 mol 1-Octin in insgesamt 100 ml Diäthyläther mit Äthylmagnesiumbromid ins Octinid, Alkylierung durch Zugabe von 0,22 mol Allylbromid und 4 mmol Kupfer(I)chlorid, Abtrennung und Destillation, dann Lindlar-Hydrierung. Die Metallierung des Diens, die Hydroxylierung und die Veresterung folgten ebenfalls streng den Vorschriften der nächst niederen Homologen (Kap. 2b und 1c). 1-Undecen-4-in (88%; Sdp. 101–104°/32 Torr). – IR. (CHCl₃). 3098_m, 2294_w, 2239_w, 1648_s, 993_s, 918_s. – ¹H-NMR.: 5,79 (*d* × *d* × *t*, *J* = 17, 10 und 5, 1 H); 5,28 (*d* × *qa*, *J* = 17 und 2, 1 H); 5,06 (*d* × *qa*, *J* = 10 und 2, 1 H); 2,9 (*m*, schmal, 2 H); 2,2 (*m*, schmal, 2 H); 1,3 (*m*, schmal, 8 H); 0,90 (*t*, verzerrt, *J* = 6, 3 H). – MS.: 150 (11, *M*⁺), 79 (100).

C₁₀H₁₆ (150,3) Ber. C 87,92 H 12,07% Gef. C 87,84 H 12,26%

(Z)-1,4-Undecadien (86%; Sdp. 66–67°/10 Torr). – IR. (CHCl₃). 3094_m, 1833_w, 1639_s, 992_s, 910_s. – ¹H-NMR.: 5,80 (*d* × *d* × *t*, *J* = 17, 10 und 6, 1 H); 5,4 (*m*, 2 H); 5,0 (*m*, 2 H); 2,78 (*t* mit Feinstruktur,

$J=6$, 2 H); 2,01 (d mit Feinstruktur, $J=3$, 2 H); 1,3 (m , schmal, 8 H); 0,88 (t , $J=6$, 3 H). - MS.: 152 (56, M^+), 81 (78), 54 (100).

$C_{11}H_{20}$ (152,3) Ber. C 86,76 H 13,24% Gef. C 87,01 H 12,98%

(2E,4Z)-2,4-Undecadien-1-ol (71%; Sdp. 90–94°/3 Torr). - IR.: 3340s, 3020m, 1660w, 984s, 950m. - 1H -NMR.: 6,49 ($d \times d$, $J=14$ und 10, 1 H); 5,96 (t , $J=10$, 1 H); 5,74 ($d \times t$, $J=14$ und 6, 1 H); 5,42 ($d \times t$, $J=10$ und 7, 1 H); 4,16 (d , $J=6$, 2 H); 2,30 (s , 1 H); 2,17 (qa , $J=7$, 2 H); 1,3 (m , schmal, 8 H); 0,89 (t , $J=6$, 3 H). - MS.: 168 (67, M^+), 84 (100).

$C_{11}H_{20}O$ (168,3) Ber. C 78,51 H 11,98% Gef. C 78,97 H 12,09%

Isovaleriansäure-[(2E,4Z)-2,4-undecadienyl]ester ((2E,4Z)-9; 86%; Sdp. 101–106°/2 Torr). - IR.: 3020m, 1743s, 983s, 949m. - 1H -NMR.: 6,55 ($d \times d$, $J=15$ und 10, 1 H); 5,96 (t , $J=10$, 1 H); 5,69 ($d \times t$, $J=14$ und 7, 1 H); 5,45 ($d \times t$, $J=10$ und 7, 1 H); 4,60 (d , $J=7$, 2 H); 2,2 (m , schmal, 5 H); 1,3 (m , schmal, 8 H); 0,97 (d , $J=7$, 6 H); 0,89 (t , $J=6$, 3 H). - MS.: 252 (21, M^+), 85 (100).

$C_{16}H_{28}O_2$ (252,4) Ber. C 76,14 H 11,23% Gef. C 76,25 H 11,27%

3. Herstellung der 2,4-Decadien-1-ole mit (2Z,4E)-Konfiguration. - a) *Herstellung von (E)-1,4-Decadien.* Im Verlauf von 20 Min. wurden 13,6 g (100 mmol) 1-Decen-4-in [31] in 80 ml Tetrahydrofuran zu einer Lösung von 4,60 g (200 mmol) Natrium in 400 ml Ammoniak und 16,5 g (223 mmol) *t*-Butylalkohol bei -75° getropft (Methode: vgl. [32]). Zugabe von 5,0 g (94 mmol) Ammoniumchlorid neutralisierte die inzwischen entfärbte Mischung. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks, Eingiessen von 100 ml Wasser, Ausschütteln mit 100 ml Äther, Waschen mit je 50 ml 3N HCl, Wasser und ges. NaCl-Lösung, Trocknen, Filtrieren und Eindampfen blieb ein farbloses Öl zurück, das neben 1,4-Decadien (81% Ausbeute) und Ausgangsmaterial (9%) noch geringe Mengen Monoolefine und anderer Nebenprodukte enthielt. Die Fraktionierung mit einer Vigreux-Kolonnen (20 cm) gab 10,2 g (74%) eines weitgehend einheitlichen Produktes mit Sdp. 47–49°/10 Torr, das mit präp. GC. (1,5 m, 20% C-20M*, 70°) nachgereinigt wurde. Laut GC. (2 m, 5% AgNO₃ und 30% Diäthylenglycol, 70°) übertraf die Isomerenreinheit des Diens 98%. - IR. (CHCl₃): 3092m, 1833w, 1714m, 1638s, 992s, 968s, 911s. - 1H -NMR.: 5,80 ($d \times d \times t$, $J=17$, 10 und 6, 1 H); 5,4 (m , 2 H); 4,9 (m , 2 H); 2,73 (t , mit Feinstruktur, 2 H); 1,97 (d , mit Feinstruktur, 2 H); 1,3 (m , 6 H); 0,89 (t , $J=6$, 3 H). - MS.: 138 (33, M^+), 81 (71), 54 (100).

$C_{10}H_{18}$ (138,3) Ber. C 86,88 H 13,12% Gef. C 87,02 H 13,17%

b) *Herstellung von (2Z,4E)-2,4-Decadien-1-ol ((2Z,4E)-5).* Bei -75° wurden 2,76 g (20,0 mmol) (E)-1,4-Decadien mit je 25 mmol *s*-Butyllithium und Kalium-*t*-butoxid in insgesamt 100 ml Tetrahydrofuran behandelt. Das Gemisch wurde 1 Std. bei 0° gerührt und dann mit Fluordimethoxyboran und Wasserstoffperoxid behandelt (vgl. Kap. 2c). Die Destillation lieferte 1,6 g (52%) reines 5. Laut GC. (s. Kap. 5) bestand es aus (2Z,4E)- und (2E,4E)-5 im Verhältnis 96:4. - IR.: 3350s, 3035m, 1655m, 983s. - 1H -NMR.: 6,33 ($d \times d$, $J=14$ und 11, 1 H); 6,07 (t , $J=11$, 1 H); 5,75 ($d \times t$, $J=11$ und 7, 1 H); 5,51 ($d \times t$, $J=11$ und 7, 1 H); 4,32 (d , $J=7$, 2 H); 2,78 (s , 1 H); 2,11 (qa , verzerrt, $J=7$, 2 H); 1,3 (m , schmal, 6 H); 0,91 (t , $J=7$, 3 H). - MS.: 154 (55, M^+), 136 (10), 84 (70), 83 (100).

$C_{10}H_{18}O$ (154,3) Ber. C 77,87 H 11,76% Gef. C 78,11 H 11,79%

c) *Herstellung von Isovaleriansäure-[(2Z,4E)-2,4-decadienyl]ester ((2Z,4E)-8).* Wie in Kap. 1c beschrieben; Ausbeute 81%. - IR.: 3025w, 1747s, 982s. - 1H -NMR.: 6,38 ($d \times d$, $J=14$ und 11, 1 H); 6,15 (t , $J=11$, 1 H); 5,78 ($d \times t$, $J=14$ und 7, 1 H); 5,43 ($d \times t$, $J=10$ und 7, 1 H); 4,75 (d , $J=7$, 2 H); 2,2 (m , schmal, 5 H); 1,3 (m , schmal, 6 H); 1,00 (d , $J=7$, 6 H); 0,95 (t , $J=7$, 3 H). - MS.: 238 (14, M^+), 85 (100).

$C_{15}H_{26}O_2$ (238,4) Ber. C 75,58 H 10,99% Gef. C 76,11 H 11,16%

4. Herstellung der 2,4-Decadien-1-ole mit (2E,4E)-Konfiguration. - a) *Herstellung von 4-(2-Tetrahydropyranyloxy)-2-butinal.* Zu 140 g (1,00 mol) (2-Propin-1-yl)-2-tetrahydropyranyläther [33] in 850 ml Diäthyläther wurden unter Eiskühlung zuerst 690 ml 1,45N BuLi (1,00 mol) in Hexan und dann - innert 45 Min. - 75 g (1,03 mol) Dimethylformamid getropft. Die Mischung blieb 15 Std. bei 25° stehen, wurde dann auf 500 ml 5N HCl und 500 g Eis gegossen und mit 3mal 300 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Schichten wurden mit je 100 ml 1N HCl, 10proz.

NaHCO₃-Lösung sowie ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Bei der Destillation gingen im Siedebereich 77–81°/3 Torr 42,5 g (25%) Aldehyd über. – IR.: 2290w, 2255m, 2210m, 2190m, 1677s. – ¹H-NMR.: 9,20 (s, 1H); 4,78 (t, J=2, 1H); 4,43 (s, 2H); 3,7 (br. m, 2H); 1,7 (br. m, 6H). – MS.: 169 (3, M⁺ + 1), 168 (0,5, M⁺), 167 (5, M⁺ – 1), 85 (100).

C₉H₁₂O₃ (168,2) Ber. C 64,27 H 7,19% Gef. C 64,20 H 7,14%

b) *Herstellung von (E)-4-Decen-2-in-1-ol*. Bei –75° wurden unter kräftigem Rühren und im Verlauf von 30 Min. 42,7 g (100 mmol) Hexyltriphenylphosphoniumbromid in eine Lösung von 100 mmol Butyllithium in 140 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach 45 Min. Rühren bei –30° wurden, erneut bei –75°, 16,8 g (100 mmol) 4-(2-Tetrahydropyran-2-yl)-2-butanol in 60 ml Tetrahydrofuran zugetropft, wobei sich die Lösung entfärbte. Nach 1 Std. folgte die Zugabe von 100 mmol Butyllithium (in 150 ml Hexan), wobei sofort eine tiefrote Lösung entstand. Sie wurde 30 Min. später bei –30° mit 200 ml Diäthyläther verdünnt und mit 10 ml (0,25 mol) Methanol entfärbt. Nach 2 Std. bei 25° wurde das Gemisch filtriert, das Filtrat mit 12 ml 3,5N HCl versetzt, 20 Std. kräftig gerührt und gründlich mit 3mal 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Die wässrigen Schichten wurden mit 100 ml Äther ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Auszüge getrocknet, filtriert und eingedampft. Die Destillation lieferte 9,7 g (64%) (E)-Decenol, Sdp. 82–88°/2,5 Torr. – IR.: 3340s, 3032w, 2218w, 1632w, 952m. – ¹H-NMR.: 6,12 (d×t, J=15 und 7, 1H); 5,43 (d×t, J=15 und 2, 1H); 4,34 (d, J=2, 2H); 2,58 (s, 1H); 2,02 (m, 2H); 1,3 (m, schmal, 6H); 0,90 (t, J=6, 3H). – MS.: 152 (36, M⁺), 134 (10), 81 (100).

C₁₀H₁₆O (152,2) Ber. C 78,90 H 10,59% Gef. C 78,92 H 10,43%

c) *Herstellung von (2E,4E)-2,4-Decadien-1-ol ((2E,4E)-5)*. Eine Mischung aus 0,10 g (0,7 mmol) (E)-4-Decen-2-in-1-ol, 0,20 g (5,3 mmol) Lithiumaluminiumhydrid [34] und 15 ml Diäthyläther wurde 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Auf Eis gegossen und mit 2N H₂SO₄ neutralisiert, wurde die organische Schicht mit je 10 ml Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus dem Rückstand gingen bei der Kugelrohr-Destillation 0,065 g (64%) über; Isomerenverhältnis (2E,4Z)/(2E,4E)=2:98. – IR.: 3350s, 3025m, 1680, 1660 und 1638w, 987s. – ¹H-NMR.: 6,19 (d×d, J=16 und 10, 1H); 6,0 (m, 2H); 5,66 (d×t, J=15 und 6, 1H); 4,13 (d, J=6, 2H); 2,15 (s, 1H); 2,09 (qa, verzerrt, J=7, 2H); 1,3 (m, schmal, 6H); 0,91 (t, J=6, 3H). – MS.: 154 (93, M⁺), 137 (46), 136 (13), 84 (100), 83 (96).

C₁₀H₁₈O (154,3) Ber. C 77,87 H 11,76% Gef. C 78,11 H 11,79%

Die Metallierung von (E)-1,4-Decadien mit *s*-Butyllithium in Tetrahydrofuran und die anschliessende Umsetzung mit Fluordimethoxyboran und Wasserstoffperoxid (vgl. Kap. 2b) führte zu einem Gemisch (73%) aus (2Z,4E)- und (2E,4E)-5 im Verhältnis 14:86 (s.a. Kap. 5, Tabelle).

Die Lindlar-Hydrierung [30] von (E)-4-Decen-2-in-1-ol lieferte 69% (2Z,4E)-5 (Sdp. 74–78°/2,5 Torr).

d) *Herstellung von Isovaleriansäure-[(2E,4E)-2,4-decadienyl]ester ((2E,4E)-8)*. Die übliche Methode (Kap. 1c) gab 81% Produkt. – IR.: 3025w, 1747s, 982s. – ¹H-NMR.: 6,23 (d×d, J=15 und 10, 1H); 6,0 (m, hauptsächlich 3 s-artige Linien, 2H); 5,60 (d×t, J=15 und 7, 1H); 4,55 (d, J=7, 2H); 2,12 (m, 5H); 1,3 (m, schmal, 6H); 1,0 (m, 9H). – MS.: 238 (14, M⁺), 85 (100).

C₁₅H₂₆O₂ (238,4) Ber. C 75,58 H 10,99% Gef. C 75,97 H 11,24%

5. Reihenversuche mit (Z)- und (E)-1,4-Decadien. – a) *Umsetzungen*: Je 3 mmol 1,4-Decadien und *s*-Butyllithium sowie gegebenenfalls Kalium-*t*-butoxid wurden bei –75° in 6 ml Tetrahydrofuran gelöst, 90 Min. bei der gewünschten Temp. gehalten, bei –75° mit je 4 mmol Fluordimethoxyboran, Wasserstoffperoxid und NaOH-Lösung behandelt und schliesslich mit 10 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen.

b) *Ermittlung der Produktzusammensetzung*. Noch vor der Abtrennung wurde die organische Schicht mit einer bekannten Menge 1-Decanol als «innerem Standard» für die gas-chromatographische Ausbeutebestimmung versetzt. Ein Teil der Probe wurde mit Isovalerylchlorid in Benzol und in Gegenwart von Pyridin in ein Gemisch stereoisomerer Ester übergeführt. Obwohl sich auch unter den günstigsten GC-Bedingungen (beidemale 40 m, TBZ 36000, C-20M*, 165°) stets nur unvollständige Trennungen der Isomergemische erzielen liessen, erlaubte diese Doppelbestimmung eine vollständige und zuverlässige Produktanalyse. Die stereoisomeren Alkohole und Ester wurden

Tabelle. *Aufeinanderfolgende Einwirkung von s-Butyllithium (in Tetrahydrofuran), Fluordimethoxyboran und Wasserstoffperoxid auf 1,4-Decadien: Ausbeute an 2,4-Decadien-1-ol (5) (in Klammern Isomerenverhältnis (2Z,4Z):(2E,4Z):(2Z,4E):(2E,4E))*

Temp. [°C]	5 aus (Z)-1,4-Decadien		5 aus (E)-1,4-Decadien	
	ohne (CH ₃) ₃ COK	mit (CH ₃) ₃ COK	ohne (CH ₃) ₃ COK	mit (CH ₃) ₃ COK
–75°	80% (3:96:0:0)	92% (32:68:0:0)	73% (0 : 0:14:86)	53% (0:0:44:56)
–45°	79% (3:96:0:0)	85% (25:75:0:0)	72% (0 : 0:14:86)	48% (0:0:95: 5)
0°	–	73% (25:75:0:0)	73% (0,5:16:13:70)	52% (0:0:96: 4)

in folgender Reihe eluiert: (2Z,4E)-5, (2E,4Z)- und (2Z,4Z)-5 gemeinsam, (2E,4E)-5 bzw. (2Z,4E)-8, (2E,4Z)-8, (2Z,4Z)-8, (2E,4E)-8 (dabei die ersten zwei Isomere von 8 nur unvollkommen aufgetrennt). Die Resultate sind in der *Tabelle* enthalten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. S. Y. Lau & M. Schlosser, *J. Org. Chem.* **43**, 1595 (1978).
- [2] M. Schlosser, J. Hartmann & V. David, *Helv.* **57**, 1567 (1974).
- [3] M. Schlosser, *Angew. Chem.* **86**, 751 (1974); *ibid.* *Int. Ed.* **13**, 701 (1974).
- [4] M. Schlosser & J. Hartmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4674 (1976).
- [5] M. Stähle, J. Hartmann & M. Schlosser, *Helv.* **60**, 1730 (1977).
- [6] G. Rauchschwalbe & M. Schlosser, *Helv.* **58**, 1094 (1975).
- [7] M. Schlosser & G. Rauchschwalbe, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3258 (1978).
- [8] R. W. Hoffmann & H. J. Zeiss, *Angew. Chem.* **91**, 329 (1979); *ibid.* *Int. Ed.* **18**, 306 (1979).
- [9] G. Rauchschwalbe, M. Stähle & M. Schlosser, unveröffentlicht (1976–1980).
- [10] H. Bosshardt & M. Schlosser, unveröffentlicht (1978).
- [11] H. Yasuda, Y. Ohnuma, M. Yamauchi, H. Tani & A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 2036 (1979).
- [12] R. B. Bates, D. W. Gosselink & J. A. Kaczynski, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 199, 205.
- [13] G. J. Heiszwolf & H. Kloosterziel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **86**, 807 (1967).
- [14] W. T. Ford & M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 309 (1974).
- [15] M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **8**, 9 (1967); M. Schlosser & J. Hartmann, *Angew. Chem.* **85**, 544 (1973); *ibid.* *Int. Ed.* **12**, 439 (1973).
- [16] J. Hartmann & M. Schlosser, *Synthesis* **1975**, 328.
- [17] M. Schlosser, in «Struktur und Reaktivität polarer Organometalle», S. 20–36, Springer-Verlag, Berlin 1973.
- [18] H. Kloosterziel & J. A. A. Van Drunen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 270 (1970).
- [19] Vgl. [7] sowie V. R. Sandel, S. V. McKinley & H. H. Freedman, *J. Am. Soc. Chem.* **90**, 495 (1968).
- [20] R. Tabacchi, J. Carnero & P. Buil, *Helv.* **58**, 1184 (1975).
- [21] G. Rickards & L. Weiler, *J. Org. Chem.* **43**, 3607 (1978).
- [22] M. Schlosser & K. F. Christmann, *Angew. Chem.* **78**, 115 (1966); *ibid.* *Int. Ed.* **5**, 126 (1966).
- [23] M. Schlosser, *Topics in Stereochemistry* **5**, 1 (1970); *Methodicum Chemicum* **7**, 542 (1976).
- [24] M. Schlosser & B. Spahić, *Helv.* **63**, 1223 (1980).
- [25] M. Schlosser, J. Hartmann & V. David, *Helv.* **57**, 1567 (1974).
- [26] J. Hartmann, R. Muthukrishnan & M. Schlosser, *Helv.* **57**, 2261 (1974).
- [27] W. Reppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **596**, 78 (1955).
- [28] J. B. Armitage, E. R. H. Jones & M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1993; s.a. L. Crombie, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1007.
- [29] A. Schaap, L. Brandsma & J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **84**, 1200 (1965).
- [30] H. Lindlar, *Helv.* **35**, 446 (1952).
- [31] J. P. Danehy, D. B. Killian & J. A. Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 611 (1936).
- [32] Vgl. C. A. Henrick, *Tetrahedron* **33**, 1845 (1977), spez. 1870ff.; ferner A. S. Arora & I. K. Ugi, in Houben/Weyl, «Methoden der organischen Chemie», Hsg. E. Müller, Band *5/1b*, 781ff. (1972).
- [33] R. G. Jones & M. J. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4049 (1953).
- [34] Vgl. A. S. Arora & I. K. Ugi, in Houben/Weyl, «Methoden der organischen Chemie», Hsg. E. Müller, Band *5/1b*, 784ff. (1972).