

## 196. Notiz über einen Zugang zu $\beta, \gamma$ -ungesättigten Carbonsäurederivaten mit Hilfe der Amidacetal-Claisenumlagerung

Über synthetische Methoden, 17. Mitteilung<sup>1)</sup>

von Paul Richard Jenkins, Rudolf Gut<sup>2)</sup>, Hansjürg Wetter und Albert Eschenmoser  
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule,  
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich

André Dreiding zum 60. Geburtstag gewidmet

(12.VI.79)

---

### Note on a preparation of $\beta, \gamma$ -unsaturated carboxylic acid derivatives using the amide acetal Claisen rearrangement

#### Summary

3-(Trimethylsilyl)allyl alcohols smoothly undergo the amide acetal Claisen rearrangement furnishing allyl silanes. Subsequent protolysis with HF at  $-20^\circ$  provides a convenient, stereoselective method for the preparation of  $\beta, \gamma$ -unsaturated carboxylic acid derivatives. Three model examples illustrate the procedure.

---

Bei Untersuchungen über die Stereochemie allylischer Reaktionen sind wir dem Problem der Auffindung eines stereokontrollierten Zugangs zu diastereomeren hydroxylierten Allylsilanen des Strukturtyps A begegnet. Wir haben in diesem Zusammenhang den Eindruck gewonnen, dass einer der potentiell leistungsfähigsten und stereochemisch durchsichtigsten Zugänge zum Strukturtyp der Allylsilane brach zu liegen scheint, nämlich die Möglichkeit Claisenscher Umlagerung ausgehend von allylischen Alkoholen, die in 3-Stellung, an der Doppelbindung, eine Trialkylsilylgruppe tragen. Allylsilane stellen infolge ihrer bemerkenswerten Eigenschaft, elektrophile Substitutionen der Silylgruppe durch Elektrophile unter regiospezifischer Wanderung der Doppelbindung einzugehen<sup>3)</sup> (formale SE'-Reaktionen), eine präparativ interessante Verbindungsklasse dar; allgemeine Methoden zu deren Herstellung sind deshalb von Belang. Mit dieser Notiz möchten wir am Beispiel von Modell-Umwandlungen des Typs B  $\rightarrow$  F kurz auf die Leistungsfähigkeit des Einsatzes Claisenscher Umlagerungen in der Chemie der Vinyl- und Allylsilane hinweisen: 3-silylierte Allylalkohole des Typs C gehen unter bemerkenswert milden

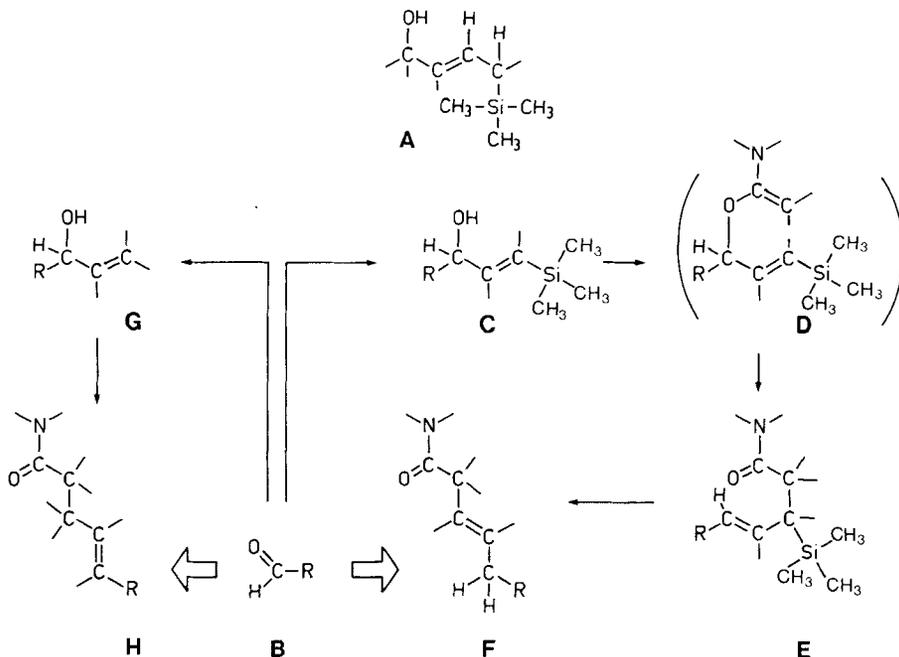
<sup>1)</sup> 16. Mitteilung, siehe [1].

<sup>2)</sup> Prof. Rudolf Gut, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>3)</sup> Vgl. vor allem die Arbeiten von Fleming *et al.* [2] sowie auch [3].

Anmerk. bei der Korrektur: siehe auch die neueste Mitteilung von I. Fleming & I. Patterson, *Synthesis* 1979, 446.

Schema 1



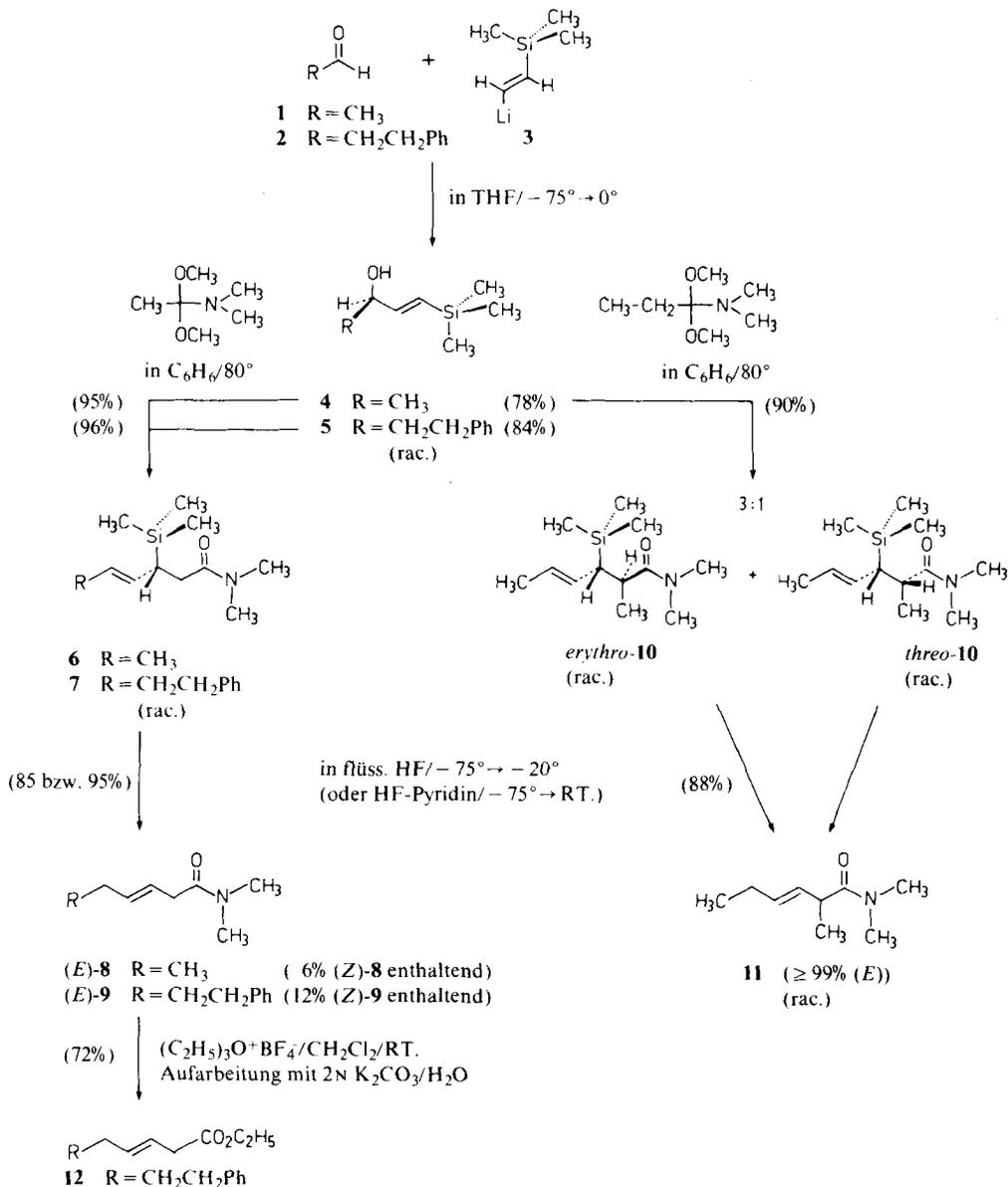
Bedingungen und in hohen Ausbeuten Amidacetal-Claisenumlagerungen ein [4] (vgl.  $C \rightarrow D \rightarrow E$ ), und durch Protolyse der Umlagerungsprodukte entstehen regio- und stereoselektiv  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Amide. Dieser Reaktionsverlauf ergänzt in willkommener Weise das strukturelle Ergebnis eines entsprechenden «normalen» Einsatzes der Amidacetal-Claisenumlagerung, wo bekanntlich  $\gamma,\delta$ -ungesättigte Carboxamide entstehen (vgl. z. B.  $B \rightarrow G \rightarrow H$ ). In unseren Versuchen haben wir uns bewusst auf den Einsatz der Amidacetal-Version der Claisenumlagerung beschränkt, da wir uns bereits einmal bei früherer Gelegenheit eingehend mit dieser Reaktion befasst haben [4a]. Von den inzwischen bekannt gewordenen Varianten der Reaktion<sup>4)</sup> dürfte vorab auch die *Ireländische* Version [7] der Ester-Enolat-Claisenumlagerung für die Übertragung auf 3-silylierte Allylalkohole geeignet sein; im Bedarfsfall wären entsprechende Versuche jedenfalls angezeigt.

Schema 2 fasst die Versuchsergebnisse zusammen. Die durch Umsetzung der Aldehyde **1** und **2** mit 2-(Trimethylsilyl)vinyl-lithium (**3**)<sup>5)</sup> [9] leicht zugänglichen silylierten Allylalkohole **4** und **5** sind stabile (destillierbare) Verbindungen, welche beim Erhitzen mit 2,1 mol-Äquiv. Acetamid-dimethylacetal in Benzol auf 80° in über 90% Ausbeute die konfigurativ einheitlichen (*E*)-*N,N*-Dimethyl-3-trimethyl-

<sup>4)</sup> D.h. die Inamin- [5], Orthoester- [6] und Esterenolat-Variante [7]. Über eine Zusammenfassung vgl. [8].

<sup>5)</sup> Hergestellt durch Transmetallierung von (*E*)-(Tributylstannyl)vinyl-trimethylsilan [9]. Die Tributylstannan-Addition an (Trimethylsilyl)acetylen wurde nach dem von Corey beschriebenen Verfahren [10] durchgeführt.

## Schema 2



silyl-4-alkenamide **6** bzw. **7** ergeben. Für die olefinische Doppelbindung in **6** und **7** ist aus den bisherigen Erfahrungen über den sterischen Verlauf der Amidacetal-Claisenumlagerung die (*E*)-Konfiguration zu erwarten [4c] [5b] [11], und sie äussert sich in der Grösse der <sup>1</sup>H-NMR.-Kopplungskonstante der beiden olefinischen Protonen (15 Hz bei **6**).

Die in der Literatur empfohlenen Reaktionsbedingungen zur protolytischen Desilylierung von allylischen Trimethylsilanen haben sich bei der Anwendung auf die Derivate **6** und **7** als wenig befriedigend erwiesen<sup>6)</sup>. So z. B. benötigt die Desilylierung von **7** in 0,7N methanolischer Salzsäure 48stündiges Erhitzen auf 70°, um dabei in 73% Ausbeute ein Gemisch der diastereomeren Amide **9** zu geben (es wurden 41% (*E*-) und 12% (*Z*-) Isomeres isoliert). *Eine überlegene und anscheinend zuverlässig erfolgreiche Methode ist die Desilylierung in flüssigem Fluorwasserstoff<sup>7)</sup>*. Hierbei wird das Substrat bei tiefer Temperatur (z. B. -70°) in flüssigem HF gelöst und direkt anschliessend das HF bei ca. -20° mit Argon wieder abgeblasen<sup>8)</sup>. Die auf solche Weise in hohen Ausbeuten isolierten Amide **8** und **9** enthalten aufgrund von Kapillar-GC.-Analysen 6 bzw. 12% der (*Z*-) Diastereomeren und keine nachweisbaren Mengen von Konstitutionsisomeren. Im Falle von **9** sind beide Diastereomeren chromatographisch getrennt und instrumental-analytisch identifiziert worden, bei **8** ist die Charakterisierung des (*E*-) Isomers auf ein Präparat beschränkt, das noch 6% des (*Z*-) Isomers enthielt.

In einer zweiten Modellreihe haben wir 4-Trimethylsilyl-3-buten-2-ol (**4**) mit dem Acetal des *N,N*-Dimethylpropionamids [15] umgelagert und dabei unter verschiedenen Reaktionsbedingungen die diastereomeren Trimethylsilyl-amide *erythro*- und *threo*-**10** im Verhältnis von ca. 3:1 isoliert (Ausbeute 90%). Die Konfigurationszuordnung ist in Anlehnung an Beispiele analoger Propionamidacetal-Umlagerungen [4c] [5b] vorgenommen, deren sterischer Verlauf abgeklärt ist. Sowohl das vom *threo*-Isomer befreite Hauptisomer *erythro*-**10**, als auch das aus der Umlagerung anfallende Gemisch der beiden Diastereomeren ergeben bei der protolytischen Desilylierung in flüssigem HF in über 88proz. Ausbeuten das (racemische) (*E*-)*N,N*-2-Trimethyl-3-hexenamid in einer Kapillar-GC.-analytisch festgestellten Einheitlichkeit von mindestens 99%. Die Gefahr einer Verschiebung der Doppelbindung in die Konjugation zur Amidgruppe scheint unter den verwendeten Protolysebedingungen weder hier noch in der unmethylierten Modellreihe akut zu werden.

In einem orientierenden Versuch am Silylamid **7** haben wir festgestellt, dass anstelle des flüssigen Fluorwasserstoffs auch der käufliche HF-Pyridin-Komplex<sup>9)</sup> die Protolyse der allylischen Silangruppierung unterhalb Raumtemperatur herbeiführt; die Reaktion verläuft ebenfalls konstitutionell einheitlich und liefert ein (*E*-)**9**, das gemäss GC.-Analyse 17% des (*Z*-) Isomeren enthält.

- 6) Orientierende Versuche unter den folgenden Bedingungen führten in weniger einheitlichen Reaktionen zu ähnlichen Produktgemischen: a) TsOH/Benzol/70° [2a]; b) CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>H/Benzol/70° [12]; c) HCl/HOAc/70° [13]. Die Bedingungen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>OH/70° [2c], NaOCH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH/70° und Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>F<sup>-</sup>/CH<sub>3</sub>OH/70° führten zu anderen Gemischen. Unter den Bedingungen a)-c) fand bei RT. über Nacht keine Umsetzung statt (DC.).
- 7) Flüssiger Fluorwasserstoff ist auch ein ausgezeichnetes Medium für die Spaltung von Silyläthern, die auf übliche Weise schwer zu zerlegen sind (vgl. ein Beispiel in S. Denmark, Diss. ETH, Zürich, in Vorbereitung).
- 8) Zur Verwendung gelangte wasserfreies HF (Fa. *Ugine Kuhlman*), das 3mal (zuletzt über AgF) destilliert worden war und in Flaschen aus Chromnickelstahl 18-8 zur Verfügung stand (Anorg. Institut ETHZ). Der Transfer von HF ins Reaktionsgefäss erfolgte über die Gasphase durch Leitungen aus Teflon 100 FEP ('spaghetti tubings',  $\varnothing$  ca. 5 mm). Zur Arbeitstechnik mit HF vgl. auch [14].
- 9) Lösung von 70 Gew.-% HF in Pyridin (*Aldrich*), vgl. auch [16].

Soll die *N,N*-Dimethyl-amidgruppe in Verbindungen des Typs **8**, **9** oder **11** ohne Isomerisierung der  $\beta$ ,  $\gamma$ -ständigen Doppelbindung in eine entsprechende Estergruppe überführt werden, so ist das Verfahren über eine *O*-Alkylierung mit Meerweinschen Trialkyloxoniumsalzen [17] die Methode der Wahl<sup>10</sup>). Das im experimentellen Teil beschriebene Beispiel **9**  $\rightarrow$  **12** illustriert das Vorgehen.

Der Einsatz von *Claisenschen* und vermutlich auch anderen sigmatropen Umlagerungen auf 3-silylierte Allylalkohole des hier bearbeiteten Typs vermag den präparativen Anwendungsbereich dieser Umlagerungen beträchtlich zu erhöhen, insbesondere wenn man an die Möglichkeit denkt, dass die doppelbindungsverschiebende Desilylierungsstufe statt mit Protonen auch mit zahlreichen anderen Elektrophilen induzierbar ist<sup>3</sup>). Es bieten sich zudem stereochemisch transparente Zugänge zu optisch aktiven Allylsilylverbindungen bekannter Chiralität an; u. a. dürfte das Studium der Stereochemie allylischer Reaktionen hievon profitieren.

Der eine von uns (*P.R.J.*) dankt für ein *European Science Exchange Fellowship* der Royal Society. Herrn Dr. *Zass* danken wir für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Abkürzungen: DC. Dünnschichtchromatographie; GC. Gas-Chromatographie; RT. Raumtemperatur; RV. Rotationsverdampfer; V. und HV. Wasserstrahl- bzw. Hochvakuum. - Lösungsmittel und Reagenzien: THF: frisch über Natrium/Benzophenon destilliert; Säulenchromatographie: 'Flash chromatography' [18] an Kieselgel 60, *Merck*, 40-63  $\mu$ m. DC: Fertigplatten, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, *Merck*. - IR.: in CHCl<sub>3</sub> (*Merck p.a.*, filtriert über Alox basisch), Angaben in cm<sup>-1</sup>, relative Bandenintensitäten *s*=stark, *m*=mittel, *w*=schwach. - <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR.: in CDCl<sub>3</sub> mit TMS ( $\delta$ =0 ppm) als internem Standard, wenn nichts anderes erwähnt; Angaben in ppm, *s* (*d*, *t*, *qa*, *m*)=Singulett usw., Kopplungskonstanten *J* in Hz.

(*E*)-4-Trimethylsilyl-3-buten-2-ol (**4**). In einer Argonatmosphäre wurde zu einer Lösung von 1,112 g (2,86 mmol) 1-Tributylstannyll-2-(trimethylsilyl)äthen [9] in 5 ml THF bei -75° eine Lösung von Butyllithium<sup>11</sup>) (2,86 mmol) in Hexan getropft. Die resultierende, klare Lösung wurde 75 Min. bei -75°, dann 15 Min. bei -35° gerührt und nach weiteren 10 Min. bei -75° tropfenweise mit 164  $\mu$ l (2,9 mmol) Acetaldehyd<sup>12</sup>) in 5 ml THF versetzt. Darauf wurde das Gemisch erst 30 Min. bei -75°, dann 30 Min. bei 0° gerührt, auf 50 ml wässrige NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (ca. 2 g/50 ml) gegossen und 6mal mit je 50 ml Äther extrahiert. Der nach Trocknen der vereinigten Ätherphasen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen im RV. erhaltene Rückstand wurde mit Pentan/Äther 4:1 chromatographiert: 326 mg (78%) NMR.-spektroskopisch reines **4**. Destillation einer Probe (183 mg) im Sublimationsrohr (Badtemp. 75°/8 Torr) gab 166 mg farbloses Öl. - IR.: 3610<sub>s</sub>, 3440<sub>w</sub>, 3010<sub>s</sub>, 2960<sub>s</sub>, 2930<sub>sh</sub>, 2900<sub>s</sub>, 2870<sub>sh</sub>, 1618<sub>m</sub>, 1448<sub>m</sub>, 1378<sub>s</sub>, 1354<sub>m</sub>, 1327<sub>m</sub>, 1249<sub>s</sub>, 1122<sub>s</sub>, 1068<sub>m</sub>, 1045<sub>s</sub>, 1020<sub>m</sub>, 990<sub>s</sub>, 936<sub>s</sub>, 870<sub>s</sub>, 840<sub>s</sub>, 693<sub>m</sub>, 615<sub>m</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>, Pyrazin als int. Standard,  $\delta$ =8,56): 0,03 (*s*/9 H/3 H<sub>3</sub>C-Si); 1,25 (*d*/*J*=6,5/3 H/3 H-C(1)); 2,85 und 3,42 (2 br.*s*/total 1,5 H/verschwindet beim Schütteln mit D<sub>2</sub>O/HO); 4,1-4,4 (br.*m*/1H/H-C(2)); 5,82 (*d*/*J*=19<sup>13</sup>)/1H/H-C(4)); 6,09 (*d* $\times$ *d*/*J*=19, *J*=5/1H/H-C(3)). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>, Dioxan als int. Standard,  $\delta$ =67,4): -0,8 (*qa*/3 CH<sub>3</sub>-Si); 23,3 (*qa*/C(4)); 70,6 (*d*/C(3)); 128,2 und 150,5 (2 *d*/C(1), C(2)). - MS.: 144 (*M*<sup>+</sup>, 6), 130 (9), 129 (64), 111 (6), 101 (9), 75 (100), 73 (84).

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>Si</sub> (144,29) Ber. C 58,28 H 11,18% Gef. C 58,19 H 11,13%

<sup>10</sup>) Vgl. auch das in [4a], S. 1036, beschriebene Beispiel der Umwandlung des (sterisch gehinderten) *N,N*,2-Trimethyl-1-naphthalinacetamids in den entsprechenden Äthylester.

<sup>11</sup>) Titration mit Diphenylsessigsäure [19].

<sup>12</sup>) *Siegfried*, vor Gebrauch destilliert.

<sup>13</sup>) Die (*E*)-Konfiguration folgt aus der Grösse der Kopplungskonstanten.

5-Phenyl-1-trimethylsilyl-1-penten-3-ol (5). Unter den gleichen Bedingungen wie zur Herstellung von 4 wurde 2-(Trimethylsilyl)vinyl-lithium (5,83 mmol) mit 0,70 ml (5,27 mmol) Dihydrozimitaldehyd<sup>14</sup>) umgesetzt. Säulenchromatographie (Hexan/Essigester 9:1) ergab 1,043 g (84%) NMR.-spektroskopisch reines 5. Zur Analyse wurden 279 mg im Sublimationsrohr (Badtemp. 100°/10<sup>-3</sup> Torr) destilliert: 239 mg farblose Flüssigkeit. - IR.: 3605m (OH), 3080w, 3060w, 3025w, 3005s, 2955s, 2900m, 2860m, 1618m, 1603m, 1495m, 1455m, 1380w, 1260m, 1248s, 1150w, 1090m, 1045m, 1030m, 990s, 867s, 840s, 700s. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>, Pyrazin als int. Standard, δ = 8,56): 0,06 (s/9 H/3 H<sub>3</sub>C-Si); 1,7-1,98 (m/2 H/2 H-C(4)); 2,6-2,84 (m/2 H/2 H-C(5)); 3,28 (br.d/J = 4/1H/verschwindet beim Schütteln mit D<sub>2</sub>O/HO); 3,96-4,27 (br.m/1H/H-C(3)); 5,86 (d/J = 19<sup>13</sup>)/1H/H-C(1)); 6,08 (d × d/J = 19, J = 5/1H/H-C(2)); 7,0-7,4 (m/5 H/5 arom. H). - <sup>13</sup>C-NMR.: -1,2 (qa/3 CH<sub>3</sub>-Si); 31,7 und 38,4 (2 t/C(4), C(5)); 73,5 (d/C(3)); 125,7 (d/CH); 128,3 und 128,4 (2 d/4 CH); 128,9 (d/CH); 141,9 (s); 148,7 (d/CH). - MS.: 234 (M<sup>+</sup>, 8), 219 (15), 216 (8), 206 (12), 205 (64), 201 (11), 143 (18), 142 (15), 135 (12), 129 (30), 105 (12), 101 (11), 92 (35), 91 (88), 75 (100), 73 (96).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Si (234,42) Ber. C 71,73 H 9,46% Gef. C 71,92 H 9,64%

(E)-N,N-Dimethyl-3-trimethylsilyl-4-hexenamid (6). Eine Lösung von 520 mg (3,60 mmol) 4 und 987 mg (7,41 mmol) N,N-Dimethylacetamid-dimethylacetal<sup>15</sup>) in 7 ml Benzol<sup>16</sup>) wurde unter Argon 13 Std. unter Rückfluss erhitzt. Der Eindampfdruckstand der Lösung (RV.) lieferte nach Säulenchromatographie mit Hexan/Essigester 1:1 730 mg (95%; konstantes Gewicht) NMR.-spektroskopisch reines 6. Zur Analyse wurden 205 mg im Sublimationsrohr (Badtemp. 78°/10<sup>-3</sup> Torr) destilliert: 153 mg farblose Flüssigkeit (Verlust durch hohe Flüchtigkeit). - IR.: 3030w, 3000s, 2958s, 2915m, 2895m, 2880m, 2855m, 1635s, 1493s, 1453m, 1400s, 1379w, 1333w, 1300w, 1260s, 1250s, 1154m, 1122m, 1085m, 1058w, 1024w, 998w, 970s, 938w, 866s, 840s, 690w, 662w. - <sup>1</sup>H-NMR. (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Pyrazin als int. Standard, δ = 8,11): 0,0 (s/9 H/3 H<sub>3</sub>C-Si); 1,57 (d/J = 5/3 H/3 H-C(6)); 2,15-2,3 (m/3 H/2 H-C(2), H-C(3)); 2,36 (s/3 H/CH<sub>3</sub>N); 2,65 (s/3 H/CH<sub>3</sub>N); 5,06-5,60 (m/2 H/H-C(4), H-C(5))<sup>17</sup>). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>, Dioxan als int. Standard, δ = 67,4): -2,7 (qa/3 CH<sub>3</sub>-Si); 18,5 (qa/CH<sub>3</sub>); 29,3 (d/C(3)); 33,3 (t/C(2)); 35,8 und 37,7 (2 qa/2 CH<sub>3</sub>); 123,1 und 131,6 (2 d/2 CH); 173,1 (s/C(1)). - MS.: 213 (M<sup>+</sup>, 22), 212 (14), 199 (12), 198 (66), 185 (12), 184 (48), 170 (12), 159 (8), 145 (20), 130 (18), 102 (14), 73 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>NOSi (213,40) Ber. C 61,91 H 10,86 N 6,56% Gef. C 61,72 H 10,75 N 6,53%

(E)-N,N-Dimethyl-7-phenyl-3-trimethylsilyl-4-heptenamid (7). Unter Argon wurden 337 mg (1,44 mmol) 5 und 0,45 ml (3,0 mmol) N,N-Dimethylacetamid-dimethylacetal<sup>15</sup>) in 5 ml Benzol<sup>16</sup>) 16 Std. unter Rückfluss gekocht. Eindampfen im RV. und Chromatographie des Rückstandes mit Hexan/Essigester 2:1 gaben 419 mg (96%) NMR.-spektroskopisch reines 7. Zur Analyse wurden 276 mg im Sublimationsrohr (Badtemp. 140°/10<sup>-3</sup> Torr) destilliert: 276 mg farblose Flüssigkeit. - IR.: 3100w, 3083w, 3060w, 3025w, 3000s, 2952s, 2900m, 2855m, 1632s, 1495s, 1453s, 1398s, 1260s, 1248s, 1140m, 1082m, 1055w, 1029w, 970m, 867s, 840s, 698s, 660w. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>, Pyrazin als int. Standard, δ = 8,56): -0,05 (s/9 H/3 H<sub>3</sub>C-Si); 1,9-2,8 (m/7 H); 2,89 (s/3 H/CH<sub>3</sub>N); 2,94 (s/3 H/CH<sub>3</sub>N); 5,1-5,5 (m/2 H/H-C(4), H-C(5)); 7,0-7,4 (m/5 H/5 arom. H). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>, Dioxan als int. Standard, δ = 67,4): -2,8 (qa/3 CH<sub>3</sub>-Si); 29,3 (d/CH); 33,2 und 34,9 (2 t/2 CH<sub>2</sub>); 35,9 (qa/CH<sub>3</sub>); 36,7 (t/CH<sub>2</sub>); 37,7 (qa/CH<sub>3</sub>); 126,0 und 127,8 (2 d/2 CH); 128,5 und 128,8 (2 d/4 CH); 131,2 (d/CH); 142,4 und 173,1 (2 s). - MS.: 303 (M<sup>+</sup>, 6), 288 (13), 213 (17), 212 (100), 91 (7), 73 (26).

C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NOSi (303,53) Ber. C 71,23 H 9,63 N 4,62% Gef. C 71,41 H 9,80 N 4,79%

N,N-Dimethyl-3-hexenamid (8). In einem Teflonröhrchen (ca. 15 × 2 cm, bestückt mit Teflonstopfen mit je ca. 1 m Teflonschlauch (∅ ca. 5 mm) als Zu- und Abflussleitung) wurden 365 mg (1,71 mmol) 6 rasch (ca. 5 Min.) auf -75° gekühlt (ohne Feuchtigkeitsschutz). Hierauf wurde HF<sup>8)</sup>

<sup>14</sup>) Fluka pract., vor Gebrauch im Kugelrohr i.V. destilliert.

<sup>15</sup>) Fluka pract., über Natrium destilliert, Sdp. 72-98°.

<sup>16</sup>) Merck p.a., über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt.

<sup>17</sup>) Olefinische Protonen im 360-MHz-NMR. (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; Benzol als int. Standard): 5,28 (d × qa/J = 15<sup>13</sup>), J = 6/1H/H-C(5)); 5,41 (d × d/J = 15, J = 8/1H/H-C(4)).

eingeleitet, bis *ca.* 1 ml kondensiert war (nach *ca.* 2 Min.). Unter Umschwenken wurde die tiefrote Lösung durchmischt und in ein Kältebad von  $-20^{\circ}$  getaucht (*ca.* 1 Min.). Hierauf wurde Argon durchgeleitet und damit innerhalb *ca.* 30 Min. bei gleicher Badtemp. der grösste Teil des HF abgeblasen. Der Rückstand wurde mit wenig Eis, 2 ml Essigester und 2 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung versetzt und mit zusätzlichem festem  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert. Das resultierende Gemisch wurde mit 25 ml Wasser verdünnt und mit 6mal 25 ml Äther extrahiert. Trocknen der vereinigten Ätherphasen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Eindampfen im RV. ergab nach Chromatographie mit Hexan/Essigester 1:2 205 mg (85%) **8** (*E/Z*-Gemisch). Davon wurden zur Analyse 192 mg im Sublimationsrohr (Badtemp.  $45^{\circ}/10^{-3}$  Torr) destilliert: 187 mg farblose Flüssigkeit mit den Retentionszeiten 13,44 (6% (*Z*)-**8**)<sup>19</sup> und 14,11 Min. (94% (*E*)-**8**) im GC. ( $T=80^{\circ}$ )<sup>18</sup>. - IR.: 3665w, 3420w, 3032m, 3000s, 2969s, 2935s, 2890m, 2875m, 2850m, 1635s, 1493s, 1460s, 1438m, 1400s, 1343w, 1305w, 1261m, 1236m, 1144s, 1104m, 1076w, 1058m, 970s, 939w, 826w, 661m. - <sup>1</sup>H-NMR. ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 0,89 ( $t/J=7/3$  H/3 H-C(6)); 1,94 (5-Liniensystem/2 H/2 H-C(5)); 2,25 ( $s/3$  H/ $\text{CH}_3\text{N}$ ); 2,62 ( $s/3$  H/ $\text{CH}_3\text{N}$ ); 2,79 ( $d/J=6/2$  H/2 H-C(2)); 5,41 ( $d \times t/J=16^{13}$ ),  $J=6/1$  H/H-C(4)); 5,66 ( $d \times t/J=16$ ,  $J=6/1$  H/H-C(3)). Einstrahlen bei 1,94  $\rightarrow$  5,41 ( $d/J=16$ ), bei 5,7  $\rightarrow$  2,79 (br.s)<sup>20</sup>. - <sup>13</sup>C-NMR.: 13,6 ( $qa/\text{CH}_3$ ); 25,6 ( $t/\text{CH}_2$ ); 35,3 und 37,4 (2  $qa/2$   $\text{CH}_3$ ); 37,7 ( $t/\text{CH}_2$ ); 122,2 und 135,1 (2  $d/2$  CH); 171,4 (s). Signale von (*Z*)-**8**: 14,1; 21,1; 26,2; 32,6; 134,3. - MS.: 141 ( $M^+$ , 39), 126 (4), 112 (6), 87 (9), 81 (6), 72 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$  (141,21) Ber. C 68,04 H 10,71 N 9,92% Gef. C 67,87 H 10,69 N 9,76%

*N,N*-Dimethyl-7-phenyl-3-heptenamid (**9**). Die exper. Durchführung erfolgte analog der Herstellung von **8**: 1,967 g (6,48 mmol) **7** wurden mit *ca.* 2 ml HF<sup>8</sup>) umgesetzt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt zeigte im GC. ( $T=182^{\circ}$ )<sup>18</sup> zwei Signale mit den Retentionszeiten 13,00 (12% (*Z*)-**9**) und 14,98 Min. (88% (*E*)-**9**) und wurde anschliessend durch 2malige Chromatographie mit Hexan/Essigester 1:1 aufgetrennt: 60 mg (4%) (*Z*)-**9** (Rf 0,43, Hexan/Essigester 1:2), 1,143 g (76% (*E*)-**9** (Rf 0,36, Hexan/Essigester 1:2) und 219 mg (15%) (*Z/E*)-Isomergemisch. Destillation von 342 mg (*E*)-**9** im Sublimationsrohr (Badtemp.  $150^{\circ}/10^{-3}$  Torr) ergab 340 mg farblose Flüssigkeit. - IR.: 3668vw, 3088w, 3066w, 3030w, 3006s, 2938s, 2860m, 1635s, 1604m, 1496s, 1453m, 1402s, 1135m, 1090w, 1059w, 1030w, 972m, 910vw, 700s, 662w. - <sup>1</sup>H-NMR. ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1,4-1,8 ( $m/2$  H/2 H-C(6)); 1,8-2,1 ( $m/2$  H/2 H-C(5)); 2,23 ( $s/3$  H/ $\text{CH}_3\text{N}$ ); 2,47 ( $t/J=7/2$  H/2 H-C(7)); 2,62 ( $s/3$  H/ $\text{CH}_3\text{N}$ ); 2,78 ( $d/J=6/2$  H/2 H-C(2)); 5,36 ( $d \times t/J=16^{13}$ ),  $J=6/1$  H); 5,66 ( $d \times t/J=16/1$  H); 6,9-7,3 ( $m/5$  H/5 arom. H). - <sup>13</sup>C-NMR.: 31,0 und 32,0 (2  $t/2$   $\text{CH}_2$ ); 35,1 ( $qa/\text{CH}_3$ ); 35,2 ( $t/\text{CH}_2$ ); 37,1 ( $qa/\text{CH}_3$ ); 37,6 ( $t/\text{CH}_2$ ); 123,6 und 125,6 (2  $d/2$  CH); 128,2 und 128,3 (2  $d/4$  CH); 132,8 ( $d/\text{CH}$ ); 142,2 (s); 171,0 (s). - MS.: 231 ( $M^+$ , 84), 140 (19), 127 (50), 104 (10), 91 (22), 87 (16), 72 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}$  (231,34) Ber. C 77,88 H 9,15 N 6,05% Gef. C 77,68 H 9,04 N 5,91%

Analytische Daten von (*Z*)-**9**. - IR.: 3665vw, 3084w, 3062w, 3025w, 3004s, 2936s, 2860m, 1637s, 1605m, 1497s, 1454m, 1400s, 1349vw, 1137m, 1088w, 1059w, 1030w, 978w, 700s, 661w. - <sup>1</sup>H-NMR. ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1,4-1,76 ( $m/2$  H/2 H-C(6)); 1,8-2,1 ( $m/2$  H/2 H-C(5)); 2,23 ( $s/3$  H/ $\text{CH}_3\text{N}$ ); 2,48 ( $t/J=8/2$  H-C(7)); 2,63 ( $s/3$  H/ $\text{CH}_3\text{N}$ ); 2,79 ( $d/J=7/2$  H-C(2)); 5,46 ( $d \times t \times t/J=10$  (*Z*)-Konfiguration,  $J=7$ ,  $J=1/1$  H/H-C(4)); 5,82 ( $d \times t \times t/J=10$ ,  $J=7$ ,  $J=1/1$  H/H-C(3)); 6,88-7,3 ( $m/5$  H/5 arom. H). - <sup>13</sup>C-NMR.: 26,8, 30,9, 32,5 und 35,2 (4  $t/4$   $\text{CH}_2$ ); 35,3 und 37,1 (2  $qa/2$   $\text{CH}_3\text{N}$ ); 122,8 und 125,7 (2  $d/2$  CH); 128,2 und 128,4 (2  $d/4$  CH); 131,8 ( $d/\text{CH}$ ); 142,1 und 171,2 (2 s). - MS.: 231 ( $M^+$ , 19), 140 (18), 127 (19), 104 (9), 91 (41), 87 (5), 72 (100).

*Herstellung von 9 durch Reaktion von 7 mit HF in Pyridin.* In einem Teflonreagensglas wurden 60 mg (0,20 mmol) **7** in einer Argonatmosphäre bei  $-75^{\circ}$  mit 1 ml HF in Pyridin<sup>9</sup>) versetzt und durch Schwenken gemischt. Nach 60 Min. bei  $-75^{\circ}$  zeigte eine DC.-Analyse nur Reaktant **7**. Darauf wurde die Lösung auf RT. erwärmt, 4 Std. stehen gelassen und dann zwischen Äther und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung verteilt. Die vereinigten Ätherphasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft (RV.). Der Rückstand wurde mit Hexan/Essigester 1:2 chromatographiert. Das <sup>1</sup>H-NMR. des in quantitativer

<sup>18</sup>) 18-m-Glaskapillare, mit Pluronic beschichtet.

<sup>19</sup>) Die (*E/Z*)-Zuordnung erfolgte in Analogie zu Amid **9**, bei welchem beide Diastereomeren getrennt und charakterisiert werden konnten.

<sup>20</sup>) Die beiden Einstrahlungsexperimente beweisen die  $\beta,\gamma$ -Stellung der Doppelbindung.

Ausbeute erhaltenen Öls war praktisch identisch mit dem Spektrum von **9**, welches in flüssigem HF hergestellt wurde (s. oben). Die GC.-Analyse ( $T = 182^\circ$ )<sup>18</sup> zeigte, dass das Produkt zu 95% aus einem (*E/Z*)-Gemisch von **9** im Verhältnis 83:17 bestand.

erythro- und threo-(*E*)-*N,N*-2-Trimethyl-3-trimethylsilyl-4-hexenamid (**10**). Eine Lösung von 586 mg (4,06 mmol) **4** und 1,27 g (8,63 mmol) *N,N*-Dimethylpropionamid-dimethylacetal [15] in 7 ml Benzol<sup>16</sup> wurde 21 Std. unter Argon unter Rückfluss erhitzt und im RV. eingedampft: leicht gelbliches Öl mit *Rf* 0,52 und 0,41 (Kieselgel, Hexan/Essigester 1:1). Chromatographie mit Hexan/Essigester 4:1 lieferte drei Amidfraktionen (total 834 mg, 90%)<sup>21</sup>. Fraktionen 1 und 3 enthielten 500 mg (60% erythro-**10**<sup>22</sup>) bzw. 214 mg (23%) angereichertes threo-**10**<sup>23</sup>, während die Fraktion 2 (70 mg, 7%) gemäss DC.-Analyse aus einem (1:1)-Gemisch von erythro- und threo-**10** bestand<sup>24</sup>). Destillation von 238 mg erythro-**10**<sup>22</sup> im Sublimationsrohr (Badtemp.  $80^\circ/10^{-3}$  Torr) ergab 233 mg farblose Flüssigkeit. – IR.: 3032<sub>w</sub>, 2998<sub>s</sub>, 2960<sub>s</sub>, 2930<sub>s</sub>, 2898<sub>m</sub>, 2880<sub>m</sub>, 2855<sub>m</sub>, 1635<sub>s</sub>, 1489<sub>m</sub>, 1450<sub>m</sub>, 1414<sub>m</sub>, 1399<sub>s</sub>, 1379<sub>m</sub>, 1368<sub>w</sub>, 1332<sub>w</sub>, 1304<sub>w</sub>, 1260<sub>s</sub>, 1248<sub>s</sub>, 1167<sub>m</sub>, 1133<sub>m</sub>, 1103<sub>m</sub>, 1090<sub>m</sub>, 1040<sub>w</sub>, 975<sub>m</sub>, 919<sub>w</sub>, 899<sub>m</sub>, 856<sub>s</sub>, 839<sub>s</sub>, 688<sub>w</sub>, 661<sub>w</sub>, 618<sub>w</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>; Pyrazin als int. Standard,  $\delta = 8,56$ ): –0,07 (*s*/9 H/3 H<sub>3</sub>C–Si); 1,06 (*d*/*J* = 7/3 H/3 H–C(2)); 1,64 (*d*/*J* = 5/3 H/3 H–C(6)); 1,8–2,05 (*m*/1 H/H–C(3)); 2,6–3,0 (*m*/1 H/H–C(2)); 2,88 (*s*/3 H/CH<sub>3</sub>N); 3,02 (*s*/3 H/CH<sub>3</sub>N); 5,0–5,5 (*m*/2 H/H–C(4), H–C(5)). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>; Dioxan als int. Standard,  $\delta = 67,4$ ): –1,7 (*qa*/3 CH<sub>3</sub>–Si); 18,0 und 18,4 (2 *qa*/2 CH<sub>3</sub>); 35,8 (*d*/CH); 35,9 (*qa*/CH<sub>3</sub>); 36,5 (*d*/CH); 37,6 (*qa*/CH<sub>3</sub>); 124,9 und 130,0 (2 *d*/2 CH); 176,6 (*s*). – MS.: 227 (*M*<sup>+</sup>, 13), 213 (16), 212 (100), 198 (7), 184 (16), 170 (7), 145 (18), 130 (9), 102 (8), 95 (8), 73 (54).

C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NOSi (227,43) Ber. C 63,37 H 11,08 N 6,16% Gef. C 63,57 H 11,00 N 6,16%

Chromatographie der vereinigten Fraktionen 2 und 3 (260 mg) mit Hexan/Essigester 4:1 lieferte 83 mg DC.-reines threo-**10**<sup>22</sup>, das zur Analyse im Sublimationsrohr (Badtemp.  $65^\circ/10^{-3}$  Torr) destilliert wurde: 66 mg farblose Flüssigkeit. – IR.: 3032<sub>w</sub>, 2995<sub>s</sub>, 2958<sub>s</sub>, 2895<sub>m</sub>, 2855<sub>m</sub>, 1638<sub>m</sub>, 1628<sub>s</sub>, 1488<sub>m</sub>, 1450<sub>m</sub>, 1438<sub>w</sub>, 1412<sub>s</sub>, 1398<sub>s</sub>, 1376<sub>m</sub>, 1336<sub>w</sub>, 1307<sub>w</sub>, 1260<sub>s</sub>, 1248<sub>s</sub>, 1167<sub>m</sub>, 1113<sub>s</sub>, 1087<sub>w</sub>, 1051<sub>w</sub>, 1042<sub>w</sub>, 970<sub>m</sub>, 909<sub>m</sub>, 855<sub>s</sub>, 838<sub>s</sub>, 688<sub>w</sub>, 660<sub>w</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>; Pyrazin als int. Standard,  $\delta = 8,56$ ): 0,01 (*s*/9 H/3 H<sub>3</sub>C–Si); 1,11 (*d*/*J* = 7/3 H/H<sub>3</sub>C–C(2)); 1,59 (*d*/*J* = 5/3 H/3 H–C(6)); 1,84 (*u*/*J* = 9/1 H/H–C(3)); 2,7–2,9 (*m*/1 H/H–C(2)); 2,88 (*s*/3 H/CH<sub>3</sub>N); 3,00 (*s*/3 H/CH<sub>3</sub>N); 5,0–5,4 (*m*/2 H/H–C(4) und H–C(5)). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>; Dioxan als int. Standard,  $\delta = 67,4$ ): –0,9 (*qa*/3 CH<sub>3</sub>–Si); 18,1, 18,4 und 35,9 (3 *qa*/3 CH<sub>3</sub>); 37,1 und 37,8 (2 *d*/2 CH); 37,8 (*qa*/CH<sub>3</sub>); 124,2 und 131,2 (2 *d*/2 CH); 177,2 (*s*). – MS.: 227 (*M*<sup>+</sup>, 12), 213 (15), 212 (100), 198 (7), 184 (20), 170 (9), 159 (4), 145 (20), 130 (11), 102 (8), 95 (11), 73 (60).

C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NOSi (227,43) Ber. C 63,37 H 11,08 N 6,16% Gef. C 63,25 H 10,90 N 6,26%

(*E*)-*N,N*-2-Trimethyl-3-hexenamid (**11**) aus erythro-**10** (für exper. Details s. Herstellung von **8**). Nach Umsetzung von 243 mg (1,07 mmol) erythro-**10** mit ca. 1 ml flüssigem HF<sup>8</sup> wurde das Produkt mit Hexan/Essigester 1:1 chromatographiert: 146 mg (88%) NMR.-spektroskopisch reines **11**. Zur Analyse wurden 92 mg im Sublimationsrohr (Badtemp.  $45^\circ/10^{-3}$  Torr) destilliert: 87 mg farblose Flüssigkeit mit den Retentionszeiten 20,65 (1% (*Z*)-Isomeres)<sup>19</sup> und 21,23 Min. (99% (*E*)-Isomeres) im GC. ( $T = 70^\circ$ )<sup>18</sup>. – IR.: 3668<sub>vw</sub>, 3420<sub>vw</sub>, 3030<sub>w</sub>, 3000<sub>s</sub>, 2970<sub>s</sub>, 2935<sub>s</sub>, 2895<sub>sh</sub>, 2875<sub>m</sub>, 1630<sub>s</sub>, 1490<sub>m</sub>, 1458<sub>m</sub>, 1412<sub>m</sub>, 1399<sub>s</sub>, 1372<sub>m</sub>, 1344<sub>w</sub>, 1306<sub>w</sub>, 1153<sub>m</sub>, 1107<sub>m</sub>, 1066<sub>m</sub>, 1046<sub>m</sub>, 970<sub>s</sub>, 903<sub>w</sub>, 660<sub>w</sub>, 618<sub>w</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR. (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; Pyrazin als int. Standard,  $\delta = 8,11$ ): 0,82 (*u*/*J* = 7/3 H/3 H–C(6)); 1,25 (*d*/*J* = 6/3 H/H<sub>3</sub>C–C(2)); 1,85 (*qa* × *d*/*J* = 7, *J* = 5/2 H/2 H–C(5)); 2,41 (*s*/3 H/CH<sub>3</sub>N); 2,66 (*s*/3 H/CH<sub>3</sub>N); 3,03

<sup>21</sup>) Vorversuche wurden auch unter folgenden Bedingungen durchgeführt (in Klammern ist das resultierende erythro/threo-Verhältnis angegeben, welches durch Integration der beiden (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Signale im <sup>1</sup>H-NMR. bestimmt wurde): a) in Xylol, 21 Std. Rückfluss (1,3:1); b) in Xylol, 21 Std. Rückfluss mit destillativer Entfernung von Methanol (1,7:1); im Druckrohr aus Glas in Benzol bei  $90^\circ/14$  Std. (4,2:1).

<sup>22</sup>) Die erythro/threo-Zuordnung wird im allgemeinen Teil besprochen.

<sup>23</sup>) Integration der (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Signale der Isomeren im <sup>1</sup>H-NMR. ergab ein erythro/threo-Verhältnis von 16:84.

<sup>24</sup>) Aus der Zusammensetzung der Fraktionen A, B und C lässt sich ein erythro/threo-Verhältnis von 3:1 errechnen.

( $qa/J = 6/1 \text{ H/H-C}(2)$ ); 5,32 ( $d \times d/J = 15^{13}$ ),  $J = 5/1 \text{ H/H-C}(4)$ ); 5,53 ( $d \times d/J = 15$ ,  $J = 6/1 \text{ H/H-C}(3)$ ). -  $^{13}\text{C-NMR.}$ : 13,6 und 18,3 (2  $qa/2 \text{ CH}_3$ ); 25,5 ( $t/\text{CH}_2$ ); 35,7 und 37,1 (2  $qa/2 \text{ CH}_3$ ); 39,9, 129,2 und 133,1 (3  $d/3 \text{ CH}$ ); 174,5 (s). - MS.: 155 ( $M^+$ , 11), 140 (44), 126 (4), 83 (8), 72 (100), 55 (18), 44 (5), 41 (8).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$  (155,24) Ber. C 69,63 H 11,04 N 9,02% Gef. C 69,66 H 11,02 N 8,86%

*Herstellung von 11 aus einem (3:2)-Gemisch von erythro- und threo-10.* Unter gleichen Bedingungen wie das reine erythro-10 wurden 267 mg (1,18 mmol) erythro/threo-10 (ca. 3:2) mit flüssigem HF umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Filtration durch Silicagel wurden 180 mg (ca. 99%) DC.-einheitliches 11 als farblose Flüssigkeit erhalten, dessen IR.- und  $^1\text{H-NMR.}$ -Spektren praktisch identisch mit den entsprechenden Spektren des Amids 11 aus erythro-10 waren. GC. ( $T = 70^\circ$ )<sup>18</sup>: Retentionszeit 20,05 Min. (> 99%). Amid 11 aus erythro-10 und 11 aus erythro/threo-10 wurden durch ein Misch-GC. identifiziert (Bedingungen wie oben): Retentionszeiten 20,45 (0,5%) und 21,19 Min. (99,5%).

*Protolytische Desilylierung mit  $\text{HCl}/\text{CH}_3\text{OH}$ <sup>6</sup>.* Eine Lösung von 55 mg (0,18 mmol) 7 in 3proz. methanolischer HCl-Lösung<sup>25</sup> wurde 48 Std. in einem geschlossenen Druckrohr aus Glas auf  $70^\circ$  erhitzt. Eindampfen des Gemisches und Chromatographie des Rückstandes mit Hexan/Essigester 1:1 ergaben 5 mg (12%) (Z)-9, 17,4 mg (41%) (E)-9 und 8 mg (20%) (E/Z)-Gemisch. IR.- und  $^1\text{H-NMR.}$ -Spektren von (Z)-9 waren identisch mit denjenigen des (Z)-Isomeren, welches durch Umsetzen von 7 mit flüssigem HF erhalten wurde. (E)-9 entsprach im DC. dem Vergleichsprodukt aus dem HF-Experiment, war aber aufgrund des IR.-Spektrums noch verunreinigt.

*7-Phenyl-3-heptensäure-äthylester (12).* Unter Argon wurden 389 mg (1,68 mmol) (E)-9 mit einer Lösung von 486 mg (2,56 mmol) Triäthylxonium-tetrafluorborat [17] in 5 ml Methylchlorid<sup>26</sup> versetzt, die Lösung durchmischt und 6 Std. bei RT. stehen gelassen. Nach Zugabe von 25 ml  $2\text{N K}_2\text{CO}_3$ -Lösung, Extraktion des Gemisches mit 6mal je 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Trocknen der organischen Phasen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurden 428 mg Rohprodukt isoliert. Chromatographie mit Hexan/Essigester 19:1 lieferte 236 mg (60%) 12, anschließende Eluierung mit Hexan/Essigester 1:2 ergab noch 86 mg (22%) Reaktand. Das zurückgewonnene 9 (86 mg; 0,37 mmol) wurde nochmals mit einer Lösung von Triäthylxonium-tetrafluorborat (167 mg; 0,88 mmol) wie oben zu weiteren 47 mg (12%) 12 umgesetzt, dessen IR.- und  $^1\text{H-NMR.}$ -Spektren identisch mit der ersten Fraktion waren. Zur Analyse wurden 213 mg 12 im Sublimationsrohr destilliert (Badtemp.  $120^\circ/10^{-3}$  Torr): 212 mg farbloses Öl. - IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 3084w, 3064w, 3028m, 3008m, 2983m, 2938s, 2859m, 1726s, 1603w, 1496m, 1477w, 1453m, 1406w, 1370m, 1343w, 1324w, 1298m, 1250m, 1177s, 1094w, 1028s, 969s, 859w, 699s. -  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 0,93 ( $t/J = 7/3 \text{ H}$ ); 1,34-1,70 ( $m/2 \text{ H}/2 \text{ H-C}(6)$ ); 1,7-2,02 ( $m/2 \text{ H}/2 \text{ H-C}(5)$ ); 2,42 ( $t/J = 7/2 \text{ H}/2 \text{ H-C}(7)$ ); 2,85 ( $d/J = 6/2 \text{ H}/2 \text{ H-C}(2)$ ); 3,92 ( $qa/J = 7/2 \text{ H}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 5,34 ( $d \times t/J = 16^{13}$ ),  $J = 6/1 \text{ H}$ ); 5,56 ( $d \times t/J = 16$ ,  $J = 6/1 \text{ H}$ ); 6,8-7,3 ( $m/5 \text{ H}/5 \text{ arom. H}$ ). -  $^{13}\text{C-NMR.}$ : 14,2 ( $qa/\text{CH}_3$ ); 30,9, 31,9, 35,3, 38,1 und 60,3 (5  $t/5 \text{ CH}_2$ ); 122,4 und 125,7 (2  $d/2 \text{ CH}$ ); 128,3 und 128,4 (2  $d/4 \text{ CH}$ ); 134,0 ( $d/\text{CH}$ ); 142,3 und 171,7 (2 s). - MS.: 232 ( $M^+$ , 13), 186 (27), 159 (13), 144 (27), 141 (14), 117 (19), 104 (100), 91 (95).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (332,33) Ber. C 77,55 H 8,69% Gef. C 77,37 H 8,75%

Es wurden keine spektroskopischen Hinweise für die Anwesenheit des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Isomeren gefunden.

<sup>25</sup>) Wasserfreie methanolische HCl-Lösung wurde nach [20] hergestellt.

<sup>26</sup>) Fluka puriss., filtriert über basisches Aluminiumoxid der Aktivität I (Woelm) und aufbewahrt über Molekularsieb 4 Å.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *F. Jaisli, D. Sternbach, M. Shibuya & A. Eschenmoser*, *Angew. Chemie* 91 (1979), im Druck.
- [2] a) *M.J. Carter & I. Fleming*, *Chem. Commun.* 1976, 679; b) *I. Fleming & A. Percival*, *ibid.* 1976, 681; c) *B.W. Au-Yeung & I. Fleming*, *ibid.* 1977, 79, 81.
- [3] *L.H. Sommer, L.J. Tyler & F.C. Whitmore*, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 2872 (1948); *R. Calas, J. Dunogues, J.-P. Pillot, C. Brian, F. Piscioti & B. Arreguy*, *J. organometall. Chemistry* 85, 149 (1975); *A. Hosomi & H. Sakurai*, *Tetrahedron Letters* 1976, 1295; *A. Hosomi & H. Sakurai*, *J. Amer. chem. Soc.* 99, 1673 (1977); *A. Hosomi, H. Hashimoto & H. Sakurai*, *J. org. Chemistry* 43, 2551 (1978); *H. Wetter*, *Helv.* 61, 3072 (1978).
- [4] a) *A.E. Wick, D. Felix, K. Steen & A. Eschenmoser*, *Helv.* 47, 2425 (1964); *ibid.* 52, 1030 (1969); b) *H. Meerwein, W. Florian, N. Schön & G. Stopp*, *Liebigs Ann. Chem.* 641, 1 (1961); c) *W. Sucrow & W. Richter*, *Chem. Ber.* 104, 3679 (1971).
- [5] a) *J. Ficini & C. Barbara*, *Tetrahedron Letters* 1966, 6425; b) *P.A. Bartlett & W.F. Hahne*, *J. org. Chemistry* 44, 882 (1979).
- [6] *W.S. Johnson, L. Werthemann, W.R. Bartlett, J.J. Brocksom, T. Lee, D.J. Faulkner & M.R. Petersen*, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 741 (1970).
- [7] *R.E. Ireland & R.H. Müller*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 5897 (1972); *R.E. Ireland, R.H. Müller & A.K. Willard*, *ibid.* 98, 2868 (1976); *J.E. Baldwin & J.A. Walker*, *Chem. Commun.* 1973, 117.
- [8] *F.E. Ziegler*, *Accounts chem. Res.* 10, 227 (1977).
- [9] *R.F. Cunico & F.J. Clayton*, *J. org. Chemistry* 41, 1480 (1976).
- [10] *E.J. Corey & R.H. Wollenberg*, *J. org. Chemistry* 40, 2265 (1975).
- [11] *D.J. Faulkner, M.R. Petersen*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 553 (1973).
- [12] *G. Büchi & H. Wüest*, *Tetrahedron Letters* 1977, 4305.
- [13] *M. Laguerre, J. Dunogues & R. Calas*, *Tetrahedron* 34, 1823 (1978).
- [14] *J. Lenard*, *Chem. Rev.* 69, 625 (1969).
- [15] *H. Bredereck, F. Effenberger & G. Simchen*, *Chem. Ber.* 97, 3081 (1964).
- [16] *G.A. Olah, M. Nojima & I. Kerekes*, *Synthesis* 1973, 779.
- [17] *H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil & G. Wildfang*, *J. prakt. Chem.* 154, 83 (1939); *H. Meerwein*, *Org. Synth., Coll. Vol.* 5, 1080 (1973).
- [18] *W.C. Still, M. Kahn & A. Mitra*, *J. org. Chemistry* 43, 2923 (1978).
- [19] *W.G. Kofron & L.M. Baclawski*, *J. org. Chemistry* 41, 1879 (1976).
- [20] *L.F. Fieser & M. Fieser*, 'Reagents for Organic Synthesis', Vol. I, J. Wiley & Sons, New York 1967, S. 668.