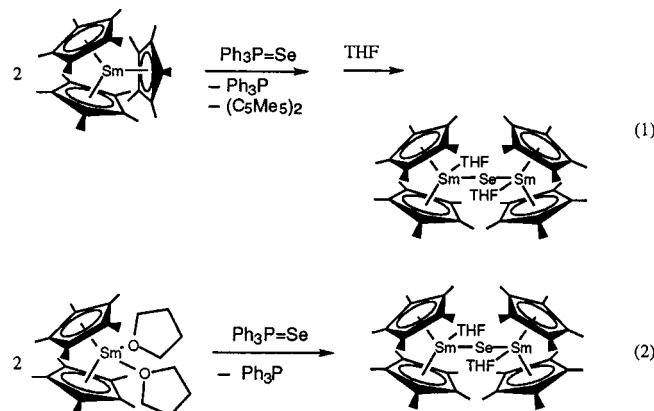


- Weitere Rechnungen für homolytische Substitutionen an Atomen von Elementen der 1. bis 3. Hauptgruppe werden derzeit durchgeführt.
- [24] Alkenylboronsäuredi(4-brombutyl)ester wurden in quantitativer Ausbeute durch Hydroborierung eines Alkins mit dem Dibromboran-Dimethylsulfid-Komplex, Umsetzung des dabei entstandenen Di-bromalkenylborans mit THF im Überschuß bei Raumtemperatur und anschließendes 3 h Erhitzen unter Rückfluß in Dichlormethan hergestellt. Dieses Verfahren ist an eine analoge Ringöffnung mit Bortribromid angelehnt: S. U. Kulkarni, V. D. Patil, *Heterocycles* **1982**, *18*, 163–167.
- [25] Übersicht über radikalische Cyclisierungen: B. Giese, B. Kopping, T. Göbel, J. Dickhaut, G. Thoma, K. J. Kulicke, F. Trach, *Org. React.* **1996**, *48*, 301–856.
- [26] Das beobachtete Mengenverhältnis **12a**:**12b** sagt nichts über die Stereoselektivität des Cyclisierungsschrittes zu Beginn aus.
- [27] Die Zuordnung der Strukturen beider Diastereomere von **12** wurde durch Kristallstrukturanalyse der entsprechenden Bis(*p*-nitrobenzoësäureester) bestätigt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-102654 und CCDC-102655 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien dieser Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [28] D. F. Taber, P. B. Deker, L. J. Silverberg, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5990–5994.

kannt sind,<sup>[4]</sup> konnte dies bislang in der Reduktionschemie der zweiwertigen Lanthanoiden noch nicht erreicht werden, weil nur wenige Lanthanoiden Molekülverbindungen mit zweiwertigen Metallatomen bilden und sich diese Metalle in ihrem Reduktionsverhalten deutlich voneinander unterscheiden. Daher kann eine Größenoptimierung in der umfangreichen Reduktionschemie des Sm<sup>II</sup><sup>[5]</sup> nur durch Variation der Liganden, nicht jedoch durch Wahl eines anderen Ln<sup>II</sup>-Zentrums geeigneterer Größe erfolgen. Eu<sup>II</sup> und Yb<sup>II</sup> sind viel schwächere Reduktionsmittel, und [TmI<sub>2</sub>(dme)<sub>3</sub>] (dme = 1,2-Dimethoxyethan) ist wesentlich schwieriger in der Handhabung.<sup>[6]</sup> Deshalb ist die vom Sm<sup>II</sup> bekannte umfangreiche Ein-Elektronen-Reduktionschemie der Lanthanoiden auf dieses Element beschränkt.

Wir haben kürzlich gezeigt,<sup>[7]</sup> daß der sterisch anspruchsvolle Komplex des dreiwertigen Samarium [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sm]<sup>[8]</sup> ein ähnliches Verhalten bei der Ein-Elektronen-Reduktion zeigt wie der Sm<sup>II</sup>-Komplex [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sm].<sup>[9]</sup> In Gleichung 1 und 2 sind als Beispiel die einander entsprechenden Reduk-



tionen von Se=PPh<sub>3</sub> zu PPh<sub>3</sub> und Se<sup>2-</sup> durch die Sm<sup>III</sup><sup>[7]</sup> bzw. die Sm<sup>II</sup>-Verbindung<sup>[10]</sup> gezeigt. Da (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub> als Nebenprodukt der Reduktion durch den Sm<sup>III</sup>-Komplex auftritt, scheint einer der (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sup>-</sup>-Ringe von [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sm] das Reduktionsmittel zu sein. Dies ist unter Berücksichtigung der extremen sterischen Überfrachtung in [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sm] sinnvoll: Die (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sup>-</sup>-Ringe sind nicht nahe genug am Metallzentrum, um ausreichend stabilisiert zu werden, und können reduktiv sterisch weniger gehinderte Produkte bilden. Einfache (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sup>-</sup>-Salze wie KC<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> und C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>MgCl·THF weisen eine derartige Reduktionschemie wie die von Se=PPh<sub>3</sub> nicht auf.

Die Ein-Elektronen-Reduktion durch den sterisch überfrachteten Sm<sup>III</sup>-Komplex legt nahe, daß solche Reduktionen mit jedem der Lanthanoide durchgeführt werden könnten, wenn entsprechende sterisch überfrachtete Komplexe synthetisiert werden können. Dies würde bedeuten, daß die Reduktionschemie des Sm<sup>II</sup> auf andere Lanthanoiden ausge dehnt werden könnte, die andere physikalische Eigenschaften und potentiell geeignete Metallgrößen haben. Um dies zu beweisen, war es erforderlich, eine Reduktion mit einem Metall durchzuführen, welches keinen leicht zugänglichen zweiwertigen Zustand aufweist, weil im Falle des Samariumsystems [Gl. (1)] immer die Möglichkeit besteht, daß die Reaktion über ein nicht nachgewiesenes Sm<sup>II</sup>-Intermediat verläuft. Glücklicherweise entdeckten wir kürzlich eine in

## Der dreiwertige Neodymiumkomplex [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Nd] ist ein Ein-Elektronen-Donor!\*\*

William J. Evans,\* Gregory W. Nyce, Robert D. Clark, Robert J. Doedens und Joseph W. Ziller

Die Verbesserung der Selektivität in der chemischen Synthese ist aus ästhetischen, wirtschaftlichen und ökologischen Gründen ein bleibendes Ziel der chemischen Forschung. Bei chemischen Reaktionen mit Metallkomplexen kann die Selektivität oft durch Optimierung sterischer Faktoren sowie durch Verändern der Größe der Liganden verbessert werden. Die Lanthanoidenmetalle bieten eine zusätzliche Möglichkeit, sterische Einflüsse zu optimieren, indem die Größe des Metallatoms variiert werden kann. Dies beruht auf der begrenzten radialen Ausdehnung der 4f-Valenzorbitale,<sup>[1]</sup> aufgrund derer sich die Metalle chemisch ähnlich verhalten, so daß man zwischen 15 Metallen<sup>[2]</sup> bei Größenabstufungen von jeweils ca. 0.015 Å wählen kann.<sup>[3]</sup>

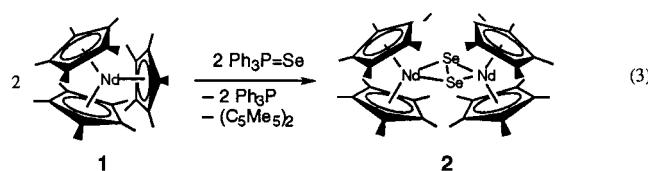
Obwohl die Optimierung der Größe des Metallatoms in der Chemie der dreiwertigen Lanthanoide möglich ist, weil Ln<sup>III</sup>-Molekülverbindungen von allen Metallen dieser Reihe be-

[\*] Prof. W. J. Evans, G. W. Nyce, R. D. Clark, Prof. R. J. Doedens, Dr. J. W. Ziller  
Department of Chemistry  
University of California  
Irvine, CA 92697 (USA)  
Fax: (+1) 949-824-2210  
E-mail: wevans@uci.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert.

hohen Ausbeuten verlaufende Synthese zu dem zweiten kristallographisch charakterisierten  $[(C_5Me_5)_3Ln]$ -Komplex,  $[(C_5Me_5)_3Nd]$  **1**<sup>[11]</sup> mit dem dieses Konzept überprüft werden kann. Es sei darauf hingewiesen, daß Nd<sup>II</sup> in festen Halogeniden nachgewiesen wurde<sup>[12]</sup> und sich vermutlich durch Reduktion mit Kalium bildet,<sup>[13]</sup>  $[(C_5Me_5)_2Nd]$  läßt sich allerdings keinesfalls so leicht herstellen wie  $[(C_5Me_5)_2Sm]$ .

Bei der zu Gleichung 1 analogen Reaktion mit Neodym verhält sich  $[(C_5Me_5)_3Nd]$  in der Tat wie ein Ein-Elektronen-Reduktionsmittel: Se=PPh<sub>3</sub> wird zu Ph<sub>3</sub>P und  $[(C_5Me_5)_2Nd]_2(\mu:\eta^2:\eta^2-Se_2)$  reduziert. Daß als Nebenprodukt  $(C_5Me_5)_2$  anfällt, ist in Einklang mit einer Reduktion durch  $(C_5Me_5)^-$ . Interessanterweise bildet sich in der Reduktion von  $[(C_5Me_5)_3Nd]$  mit Se=PPh<sub>3</sub> im Verhältnis 2:1 ein Se<sub>2</sub><sup>2-</sup>- und kein Se<sup>2-</sup>-Komplex wie in Gleichung 1, und nach Ende der dieser Umsetzung liegt noch nicht umgesetztes  $[(C_5Me_5)_3Nd]$  vor. Bei der Umsetzung im Verhältnis 1:1 entsteht **2** glatt und in hohen Ausbeuten [Gl. (3)].



Der Komplex **2** wurde durch chemische Methoden, durch Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch Röntgenkristallographie (Abbildung 1)<sup>[14]</sup> charakterisiert. Der Se-Se-Abstand von 2.389(2) Å deutet auf eine Se-Se-Einfachbindung, deren Länge üblicherweise im Bereich 2.256(6)–2.383(7) Å liegt<sup>[15]</sup> und alle anderen Abstände sind für Nd<sup>III</sup>-Metallocene normal.<sup>[16]</sup>

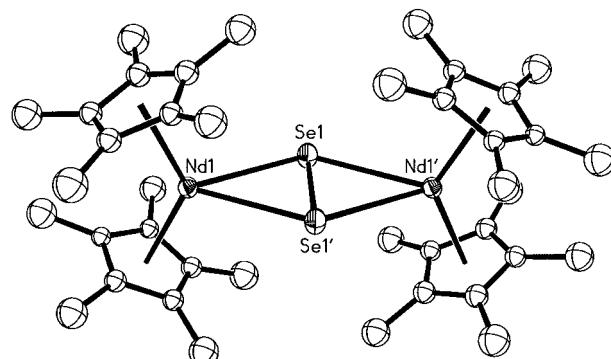
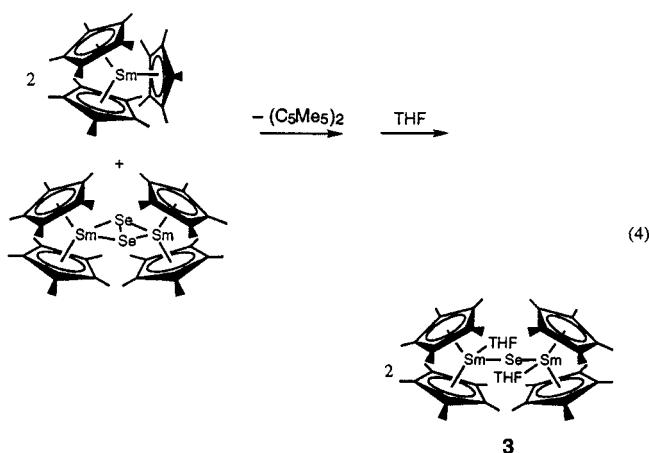


Abbildung 1. Molekülstruktur von  $[(C_5Me_5)_2Nd]_2(\mu:\eta^2:\eta^2-Se_2)$  **2** (thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit).

Nach der Isolierung des Komplexes **2** wurde die analoge Umsetzung von  $[(C_5Me_5)_3Sm]$  mit Se=PPh<sub>3</sub> im Verhältnis 1:1 versucht und dabei der analoge, isostrukturelle und isomorphe Komplex **3**<sup>[17]</sup> erhalten. Somit kann  $[(C_5Me_5)_3Sm]$  Se=PPh<sub>3</sub> in Abhängigkeit von der Stöchiometrie sowohl zu Se<sub>2</sub><sup>2-</sup>- als auch zu Se<sup>2-</sup>-Komplexen umsetzen. Um dies zu bestätigen, wurde die Reaktion von **3** mit  $[(C_5Me_5)_3Sm]$  untersucht, wobei sich wie erwartet das Se<sup>2-</sup>-Produkt  $[(C_5Me_5)_2Sm(\text{thf})_2(\text{Se})]$  bildete [Gl. (4)]. Daß  $[(C_5Me_5)_3Sm]$



ein stärkeres Reduktionsmittel als  $[(C_5Me_5)_3Nd]$  zu sein scheint, deutet darauf hin, daß das Reduktionsvermögen von  $[(C_5Me_5)_3Ln]$ -Komplexen durch Variation der Metallgröße eingestellt werden kann.

Diese Ergebnisse zeigen, daß Ein-Elektronen-Reduktionen nicht nur mit sterisch überfrachteten Sm<sup>III</sup>-Komplexen, sondern auch mit sterisch überfrachteten Komplexen anderer Metalle, die keinen gut zugänglichen zweiwertigen Zustand aufweisen, möglich sind. Man kann davon ausgehen, daß die Ein-Elektronen-Reduktionschemie auf alle Lanthanoiden in dem Maße ausgedehnt werden kann, wie Synthesewege zu geeigneten sterisch überfrachteten Komplexen entwickelt werden. Damit könnte die bislang auf Samarium beschränkte Reduktionschemie für alle Lanthanoiden verallgemeinert werden, und eine Optimierung auf Basis der Metallgröße könnte möglich sein. Es ist davon auszugehen, daß die Untersuchung der Reduktionschemie anderer  $[(C_5Me_5)_3Ln]$ -Komplexe – wie bei der Synthese von **2** – zu neuen Metallocenkomplexen der Lanthaniden führen wird. Die Untersuchung des Reduktionsverhaltens einer Reihe sterisch anspruchsvoller Moleküle wird die Bedeutung des  $(C_5Me_5)^-$ -Liganden für diese Chemie unter Beweis stellen.

### Experimentelles

**2:** In einer THF-freien Handschuhbox wird Toluol (10 mL) zu  $[(C_5Me_5)_3Nd]$  (150 mg, 0.272 mmol) und Ph<sub>3</sub>P=Se (93 mg, 0.272 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird gerührt, wobei eine olivgrüne Lösung entsteht. Innerhalb von 30 min schlägt die Farbe nach Kirschrot um, und es bildet sich ein roter Niederschlag. Nach 22 h Rühren der Mischung bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der rote Niederschlag mit 2 × 5 mL Toluol gewaschen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der hellgrünen Waschlösung zeigte Signale von Ph<sub>3</sub>P und  $(C_5Me_5)_2$ . Der rote Feststoff wurde aus heißem Toluol umkristallisiert und lieferte  $[(C_5Me_5)_2Nd]_2(\mu:\eta^2:\eta^2-Se_2)$  **2** (91 mg, 68 %, Schmp. > 260 °C) in Form dunkler, burgunderroter Kristalle. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Kristalle wurde aus Löslichkeitsgründen bei 57 °C aufgenommen. <sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, [D<sub>6</sub>]Benzol, 57 °C): δ = 8.64 (br.s, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>); IR (KBr): ν = 2966 s, 2907 s, 2849 s, 2719 m, 1437 m, 1372 m, 1084 w, 1055 w, 1020 cm<sup>-1</sup>; C-H-Analyse (%): ber. für C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>Nd<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>: C 48.66, H 6.13; gef.: C 48.40, H 5.97.

**3:**  $[(C_5Me_5)_3Sm]$  (154 mg, 0.277 mmol) wurde mit Ph<sub>3</sub>P=Se (101 mg, 0.296 mmol) in Toluol (10 mL) wie zuvor beschrieben umgesetzt. Die Mischung war anfangs dunkelbraun und wurde nach 2 h rot. Nachdem die Reaktionsmischung ca. 14 h gerührt worden war, wurde der dunkelrote Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt, mit 5 mL Hexan gewaschen, im Vakuum getrocknet und gab  $[(C_5Me_5)_2Sm]_2(\mu:\eta^2:\eta^2-Se_2)$  **3** (45 mg, 33 %, Schmp. > 260 °C). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Kristalle wurde aus Löslich-

keitsgründen bei 100°C aufgenommen.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , 100°C):  $\delta = 1.10$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2962\text{s}, 2906\text{s}, 2851\text{s}, 2720\text{w}$ , 1453m, 1372m, 1093w, 1025w  $\text{cm}^{-1}$ ; C,H-Analyse (%): ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Sm}_2\text{Se}_2$ : C 48.06, H 6.05; gef.: C 47.86, H 5.89. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisieren aus siedendem Toluol erhalten.

Eingegangen am 3. Dezember 1998 [Z12743]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1801–1803

**Stichwörter:** Cyclopentadienide • Lanthanoide • Reduktionen • Selen • Sterische Hinderung

- [1] a) A. J. Freeman, R. E. Watson, *Phys. Rev.* **1976**, *9*, 217; b) T. Moeller in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: J. C. Bailar), Pergamon, Oxford, **1973**, Kap. 44.
- [2] Dabei handelt es sich um die Elemente La bis Lu, mit Ausnahme des radioaktiven Pm, sowie um das chemisch und vom Radius her<sup>[3]</sup> ähnliche Element Y.
- [3] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [4] L. R. Morss, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 827–841.
- [5] a) H. B. Kagan, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 453; b) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29–68, zit. Lit.; c) W. J. Evans, *Polyhedron* **1987**, *6*, 803–835; d) C. J. Schavarien, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 283–362; e) F. T. Edelmann in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 4 (Hrsg.: M. F. Lappert), Pergamon, Oxford, **1995**, Kap. 2; f) H. Schumann, J. A. Meese-Markscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865–986; g) T. J. Marks, R. D. Ernst in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, Kap. 21; h) H. Schumann, W. Genthe in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 7 (Hrsg.: K. A. Gschneider, L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, **1985**, Kap. 53.
- [6] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. W. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-Dillard, W. J. Evans, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 123–124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 133–135.
- [7] W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9273–9282.
- [8] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7423–7424.
- [9] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4270–4272; W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 1285–1291.
- [10] W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2719–2726.
- [11] W. J. Evans, C. A. Seibel, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6745–6752.
- [12] a) L. F. Druding, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 2462; b) J. D. Corbett, L. F. Druding, W. J. Burkhard, C. B. Lindahl, *Discuss. Faraday Soc.* **1961**, *32*, 188; c) G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 93–107; d) G. Meyer, H.-J. Meyer, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1157–1168.
- [13] M. Wedler, A. Recknagel, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, C26–C29.
- [14] Röntgenstrukturanalyse von **2** bei 168 K:  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Nd}_2\text{Se}_2$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 8.5323(8)$ ,  $b = 20.5232(11)$ ,  $c = 11.6385(7)$  Å,  $\beta = 103.329(5)^\circ$ ,  $V = 1983.1(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ . Konvergenz bei  $wR2 = 0.1261$  und GOF = 1.371 für 182 Variable aus allen 4559 unabhängigen Reflexen (zum Vergleich Verfeinerung von  $F$ :  $R1 = 0.0505$  für 4068 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ).<sup>[17b]</sup>
- [15] a) P. A. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *432*, 167–172; b) P. A. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *461*, 13–21; c) F. Hulliger, T. Z. Sigrist, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 14–15; d) M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 223–266, zit. Lit.
- [16] W. J. Evans, S. E. Foster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 79–94.
- [17] a) Röntgenstrukturanalyse von **3** bei 168 K:  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Sm}_2\text{Se}_2$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 8.5307(4)$ ,  $b = 20.4855(10)$ ,  $c = 11.5805(5)$  Å,  $\beta = 103.762(1)^\circ$ ,  $V = 1967.7(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ . Konvergenz bei  $wR2 = 0.1530$  und GOF = 1.324 für 181 Variable aus allen 4778 unabhängigen Reflexen (zum Vergleich Verfeinerung von  $F$ :  $R1 = 0.0510$  für 4574 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ). b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen

Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-112873 (**2**) und CCDC-112874 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## Regio- und stereoselektive Synthese von $\gamma$ -Alkylenbutenolen durch Cyclisierung dilithierter 1,3-Dicarbonylverbindungen mit *N,N'*-Dimethoxy-*N,N'*-dimethylethandiamid\*\*

Peter Langer\* und Martin Stoll

Professor Armin de Meijere zum 60. Geburtstag gewidmet

Zahlreiche Naturstoffe, zu denen prominente Verbindungen wie Dihydroxerulin, Tetrenolin, Freeingyne oder Pulvinäsäure zählen, gehören zur Substanzklasse der pharmakologisch wichtigen  $\gamma$ -Alkylenbutenoleide.<sup>[1]</sup> Dihydroxerulin hat sich beispielsweise als wichtiger nichttoxischer Inhibitor in der Cholesterin-Biosynthese erwiesen,<sup>[2]</sup> und Tetrenolin wirkt antibiotisch gegen Gram-positive Bakterien.<sup>[3]</sup> Obwohl besonders  $\alpha$ -Hydroxy- $\gamma$ -alkylenbutenolate (durch Übergangsmetall-katalysierte Kupplungs- und Reduktionsreaktionen der entsprechenden Enoltriflate) wichtige Bausteine für die Naturstoffsynthese sind, ist erst in jüngster Zeit durch stereospezifische Eliminierung von L- und D-Gulono-1,4-lacton ein effizienter stereoselektiver Zugang zu einer speziellen Verbindung dieser Klasse, 5-(2-Hydroxyethyliden)-2(5H)-furanon, vorgestellt worden.<sup>[4]</sup> Durch den Einsatz eines Kohlenhydrat-Derivates als Ausgangsverbindung in dieser Reaktion bestehen jedoch naturgemäß kaum Möglichkeiten, unterschiedlich substituierte Butenolate direkt herzustellen. Zuvor beschriebene  $\beta$ -Eliminierungen zur Synthese von (in der  $\alpha$ -Position) alkyl- oder unsubstituierten  $\gamma$ -Alkylenbutenolen verliefen dagegen mit geringer<sup>[5]</sup> oder ohne Stereoselektivität.<sup>[6]</sup> Wittig-Reaktionen geeigneter Phosphorylide mit Methoxymaleinsäureanhydriden verlaufen mit unerwünschter Regiochemie und zumeist unbefriedigender Stereoselektivität.<sup>[7]</sup> Durch Wittig-Reaktionen alkylsubstituierter Maleinsäureanhydride<sup>[8]</sup> oder durch andere Methoden<sup>[9]</sup> sind lediglich E/Z-Gemische von (in der  $\alpha$ -Position) alkyl- oder unsubstituierten  $\gamma$ -Alkylenbutenolen hergestellt worden.

Insgesamt ist unseres Wissens nach keine Methode bekannt, die einen direkten und stereoselektiven Zugang zu einer großen Bandbreite unterschiedlich substituierter  $\gamma$ -

[\*] Dr. P. Langer, M. Stoll

Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen  
Fax: (+49) 551-399475  
E-mail: planger@uni-goettingen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert (Liebig-Stipendium und Sachmittel für P.L.). P.L. dankt Herrn Prof. Dr. A. de Meijere für seine Unterstützung und Dr. P. R. Schreiner für kritische Anmerkungen.