

## Die Bildung optisch aktiver Cyclobutene bei der Oxidation eines chiralen Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen-Komplexes

Eckhart K. G. Schmidt

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum, D-4630 Bochum, Postfach 2148

Eingegangen am 21. Oktober 1974

Bei der Behandlung von Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen-Komplexen (**2a–c**) mit Cer(IV)-ammoniumnitrat, Brom und Jod entstehen als Oxidationsprodukte der Cyclobutadiene die entsprechenden Cyclobutene (**3a–c**, **6b, c**, **11b, c**). Die Bildung optisch aktiver Cyclobutene aus chiralem (1-Äthyl-2-methylcyclobutadien)tricarbonyleisen (**2c**) beweist, daß im Gegensatz zu Diels-Alder-Reaktionen, für die ein durch Oxidation freigesetztes Cyclobutadien verantwortlich ist, hier das noch an Eisen gebundene Cyclobutadien reagiert.

### The Formation of Optically Active Cyclobutenes on Oxidation of a Chiral Tricarbonyl(cyclobutadiene)iron Complex

Degradation of tricarbonyl(cyclobutadiene)iron complexes (**2a–c**) with ceric(IV) ammonium nitrate, bromine, and iodine yields cyclobutenes (**3a–c**, **6b, c**, **11b, c**), the oxidation products of the corresponding cyclobutadienes. Formation of optically active cyclobutenes from chiral tricarbonyl(1-ethyl-2-methylcyclobutadiene)iron (**2c**) proves that in contrast to the Diels-Alder-reactions, in which an oxidatively liberated cyclobutadiene reacts, this process involves reaction of cyclobutadiene still attached to iron.

Der oxidative Abbau von Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen (**2a**) führt zur Bildung von Dimeren des 1,3-Cyclobutadiens (**1a**) oder, in Gegenwart von Olefinen, Acetylenen und Dienen, zu Diels-Alder Addukten<sup>1)</sup>. Diese von Pettit erstmals angewendete präparativ wichtige Reaktion hat die Synthese interessanter, auf anderem Wege gar nicht oder nur sehr schwer zugänglicher Moleküle ermöglicht<sup>1, 2)</sup> und läßt sich auch auf mono-<sup>3)</sup>, 1,3-di-<sup>4, 5)</sup> und tetrasubstituierte<sup>6)</sup> Komplexe ausdehnen. Über die entsprechende Adduktbildung 1,2-disubstituierter Komplexe – für die längere Zeit nur ein Beispiel bekannt war<sup>3)</sup> – ist kürzlich von zwei Seiten berichtet worden<sup>7, 8)</sup>. So haben wir vor kurzem

<sup>1)</sup> R. Pettit, *Pure Appl. Chem.* **17**, 253 (1968).

<sup>2)</sup> E. E. Nunn und R. Warrener, *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 818; L. A. Paquette und J. F. Kelly, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4509; E. Vedejs, *J. C. S. Chem. Commun.* **1971**, 536; L. A. Paquette und L. M. Leichter, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 5128 (1971); L. A. Paquette und J. C. Stowell, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4159; L. A. Paquette und L. D. Wise, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 6659 (1967).

<sup>3)</sup> P. Reeves, T. Devon und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5890 (1969).

<sup>4)</sup> P. Reeves, J. Henery und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5888 (1969).

<sup>5)</sup> H. Ona, M. Sakai, M. Suda und M. Masamune, *J. C. S. Chem. Commun.* **1973**, 45.

<sup>6)</sup> G. Amiet, K. Nicholas und R. Pettit, *J. C. S. Chem. Commun.* **1970**, 161.

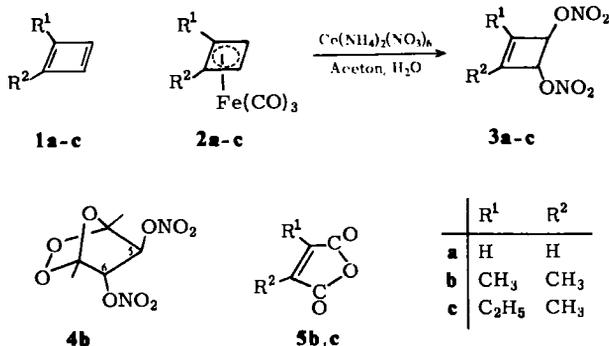
<sup>7)</sup> E. K. G. Schmidt, *Angew. Chem.* **85**, 820 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 777 (1973); E. K. G. Schmidt, *Chem. Ber.* **108**, 1609 (1975), nachstehend.

<sup>8)</sup> R. H. Grubbs und R. A. Grey, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 5765 (1973).

zeigt, daß bei der Oxidation der 1,2-Dialkylkomplexe **2b** und **c** in Anwesenheit von Olefinen Bicyclohexene entstehen. Die Bildung dieser Addukte wurde durch das Auftreten von freiem Cyclobutadien (**1b**, **c**) erklärt, da bei Verwendung von optisch aktivem **2c**<sup>9)</sup> racemische Anlagerungsprodukte entstanden<sup>7, 10)</sup>. Obwohl also bei der Oxidation die Dialkylcyclobutadiene **1b** und **c** freigesetzt werden, ist unsere Suche nach den entsprechenden Dimeren bisher erfolglos geblieben, so daß sich die Frage nach dem Schicksal dieser Cyclobutadiene aufdrängte<sup>11)</sup>.

### Die Oxidation von Cyclobutadienkomplexen mit Ce<sup>IV</sup>

Wir haben jetzt bei der Oxidation von **2a–c** mit einem Überschuß Cer(IV)-ammoniumnitrat, Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> die Dinitrate **3a–c** in z. T. guter Ausbeute isoliert.



Bemerkenswerterweise entstehen **3b** und **c** auch dann, wenn während der Oxidation ein großer Überschuß eines Olefins vorhanden ist, das eine Diels-Alder-Reaktion mit dem freien Cyclobutadien eingehen kann: bei allen von uns durchgeführten Umsetzungen in Gegenwart von Dienophilen haben wir neben den Cycloaddukten<sup>7)</sup> auch Oxidationsprodukte (**3b**, **c**) gefunden. Außer der Elementaranalyse wird die Struktur der Nitrate durch ihr <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und das charakteristische IR-Spektrum, das drei intensive, für die Nitratgruppe typische Banden zeigt<sup>14)</sup>, bewiesen. Bei der Isolierung der Nitrate aus dem Reaktionsgemisch durch Dünnschichtchromatographie, Kurzwegdestillation und Kristallisation könnte die Anwesenheit isomerer Dinitrate übersehen worden sein; das Fehlen entsprechender Banden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines leicht gereinigten Produktgemisches schließt aber deren Bildung in größerem Umfang aus. Die *trans*-Stellung der Nitratgruppen folgt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Ozonids **4b** – in praktisch quantitativer Ausbeute durch Umsetzung von **3b** mit einem Überschuß Ozon in Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$

<sup>9)</sup> Über die Synthese chiraler Cyclobutadienkomplexe: E. K. G. Schmidt, Chem. Ber. 107, 2440 (1974).

<sup>10)</sup> Ähnliche Untersuchungen mit einem optisch aktiven Cyclobutadienkomplex führten zum gleichen Ergebnis<sup>9)</sup>.

<sup>11)</sup> Auch bei der Oxidation der Tricarbonylisen-Komplexe des 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-cyclobutadiens<sup>12)</sup> und des Tetramethyl-1,3-cyclobutadiens<sup>13)</sup> konnten keine Dimeren isoliert werden.

<sup>12)</sup> J. D. Henery, Ph. D. Thesis, The University of Texas at Austin, U.S.A. 1970.

<sup>13)</sup> P. C. Reeves, Ph. D. Thesis, The University of Texas at Austin, U.S.A. 1969.

<sup>14)</sup> R. Boschan, R. T. Morrow und R. W. van Dolah, Chem. Rev. 55, 485 (1955); R. A. Carrington, Spectrochim. Acta 16, 1279 (1960).

isolierbar — das zwei nichtäquivalente Methylgruppen und ein AB-System für die Signale von 5- und 6-H zeigt. Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen der für **3b** und **c** vorgeschlagenen Struktur ergibt sich aus der Beobachtung, daß diese Verbindungen bei längerem Aufbewahren bei Raumtemperatur im geschlossenen Gefäß sich zu den entsprechenden bekannten Anhydriden **5b** und **c** oxidieren.

Während die Dialkylcyclobutene **3b** und **c** sehr beständig sind und unter Ausschluß von Licht monatelang bei  $-20^{\circ}\text{C}$  unverändert bleiben, ist das Dinitrat **3a** des unsubstituierten Cyclobutadiens reaktiv und konnte deshalb noch nicht frei von Verunreinigungen ( $\approx 5\%$ ; Polymere?) isoliert werden<sup>15)</sup>, sein Auftreten wird aber durch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (zwei Singulets gleicher Intensität bei  $\delta = 6.45$  und  $5.57$  ppm) und das IR-Spektrum mit drei charakteristischen intensiven Banden belegt.

Bei der Oxidation von chiralem **2c** ( $[\alpha]_{579}^{25} = -20.5^{\circ}$ )<sup>9)</sup> isoliert man optisch aktives **3c** ( $[\alpha]_{579}^{25} = -4.50^{\circ}$ )<sup>16)</sup>. Im Gegensatz zur Bildung racemischer Cycloaddukte<sup>7)</sup> ist bei dieser Reaktion also — mindestens teilweise — ein noch an das Eisenatom gebundenes Cyclobutadien beteiligt!

Diese Befunde ermutigen uns, die Umsetzung weiterer Oxidationsmittel mit diesen Komplexen zu untersuchen, um herauszufinden, ob auch hierbei optisch aktive Oxidationsprodukte entstehen<sup>17)</sup>.

### Oxidation von **2b** mit Brom und Jod

Die Reaktion von **2b** mit Brom in Dioxan führt zur Bildung von **6b**, das die bekannten spektroskopischen Eigenschaften aufweist<sup>20)</sup>. Isomere Dibromcyclobutene (z. B. **A**) werden erstaunlicherweise nicht gebildet ( $<5\%$ ). Nur bei einem Überschuß an Brom treten nach längerer Zeit höhermolekulare Bromide, vermutlich Tetrabromide, als Nebenprodukte auf. Beim Erhitzen auf  $130^{\circ}\text{C}$  setzt sich **6b** mit dem symmetrischen Dien **7b** ins Gleichgewicht<sup>20, 21)</sup> (**6b** : **7b** = 33 : 67), was auf eine *trans*-Anordnung der Bromatome in **6b** schließen läßt. Bewiesen wird diese Geometrie durch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Ozonids **8b**, das für 5- und 6-H ein AB-Aufspaltungsmuster zeigt<sup>22)</sup>. Bei der säurekatalysierten Anlagerung von Wasser an **8b** entsteht ein einziges Diol **9b**.

<sup>15)</sup> Die Bildung dieses zersetzlichen Dinitrats erklärt die oft beobachtete geringe Ausbeute von dimerem **1a**, wenn die Oxidation von **2a** mit  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  in sehr konzentrierter Lösung vorgenommen wird in der Absicht, die bimolekulare Dimerisierung von **1a** zu begünstigen!

<sup>16)</sup> Die Größe der Rotation ist in empfindlicher Weise abhängig von experimentellen Parametern wie Temperatur, Lösungsmittel und Konzentration der Reaktanden. Wir werden darüber gesondert berichten.

<sup>17)</sup> Über die Oxidation von **2a** mit Brom<sup>18)</sup> bzw. mit  $\text{FeCl}_3$  und mit  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  in Gegenwart von  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$  und  $\text{LiJ}$ <sup>19)</sup> wurde bereits berichtet. Die Oxidation von Tricarbonyl-(tetramethylcyclobutadien)eisen mit Bleitetraacetat lieferte das Diacetat des 1,2,3,4-Tetramethyl-3-cyclobuten-1,2-diols, mit  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  in Aceton wurde das Acetal dieses Diols erhalten<sup>13)</sup>.

<sup>18)</sup> D. J. Severn und E. M. Kosower, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2119.

<sup>19)</sup> E. K. G. Schmidt, L. Brener und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3240 (1970).

<sup>20)</sup> H. A. Brune und W. Schwab, *Tetrahedron* **25**, 4375 (1969).

<sup>21)</sup> Daß es sich bei **7b** um das *E,E*- und nicht das *Z,Z*-Isomere handelt, ist plausibel, aber nicht streng bewiesen — nur für die entsprechende Dichlorverbindung wurde diese Geometrie durch Umsetzung zu einem Tricarbonylisenkomplex wahrscheinlich gemacht: H. A. Brune und W. Schwab, *Tetrahedron* **26**, 1357 (1970).

<sup>22)</sup> Vgl.: R. Criegee, W. Eberius und H. A. Brune, *Chem. Ber.* **101**, 94 (1968).



eine Verschiebung der zwei Singulets eintritt, beobachtet man im zweiten Fall die 1:1-Aufspaltung in die enantiomeren Signale für die Methylgruppe und die Protonen 3- und 4-H – ein unabhängiger Beweis für die *trans*-Geometrie in **6b**.

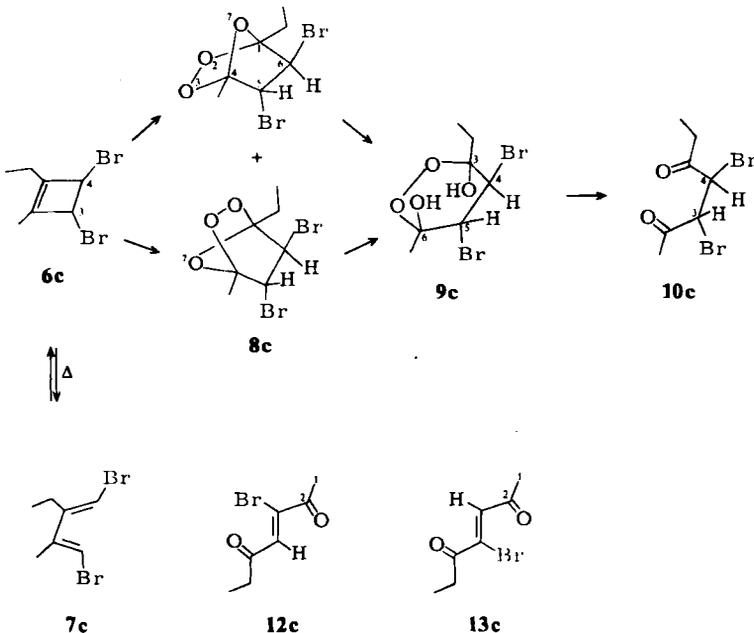
Wesentlich langsamer als mit Brom verläuft die Umsetzung von **2b** mit Jod. Sie führt zu dem bekannten *trans*-Dijodid **11b**<sup>20)</sup>, das wir auch durch *Finkelstein*-Reaktion (NaJ in Aceton) aus **6b** darstellen konnten.

### Oxidation von (–)-**2c** mit Brom und Jod

Bei der Reaktion von optisch aktivem **2c** mit Brom isoliert man optisch aktives **6c** ( $[\alpha]_{579}^{25} = -73.7^\circ$ )<sup>16)</sup>. Ebenso wie **6b** geht **6c** eine thermisch induzierte reversible Ringöffnung zu **7c** ein, wobei es seine optische Aktivität verliert.

Ein kleiner aber signifikanter Unterschied in den sterischen Anforderungen einer Äthylgegenüber einer Methylgruppe wird dabei deutlich. Das Gleichgewicht, das bei den Dimethylverbindungen **6b** und **7b** das Dien bevorzugte, liegt hier auf der Seite des Cyclobutens (**6c** : **7c** = 54 : 46). Die Umsetzung von (–)-**6c** mit Ozon lieferte wie erwartet ein Gemisch zweier optisch aktiver Ozonide im Verhältnis  $\approx 3 : 2$ , denen wir die Strukturen **8c** zuschreiben.

Die „Polyäther“-Struktur von **8c** ließ hoffen, daß mit Hilfe dieses leicht zu reinigenden, beständigen und in unpolaren Solventien gut löslichen chiralen Ozonids die optische Reinheit von **6c** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt werden könnte. Erstaunlicherweise konnte aber eine enantiotope Aufspaltung geeigneter Signale weder bei (–)-**8c** noch bei dem aus optisch aktivem **3c** gewonnenen Ozonid beobachtet werden. Wir haben deshalb **8c** den für **8b** beschriebenen Reaktionen unterworfen.



In Übereinstimmung mit dem von uns vorgeschlagenen Mechanismus – Protonierung des Brückensauerstoffs (O-7) und *endo*-Angriff von Wasser von der durch Bromsubstituenten weniger gehinderten Seite – wird bei der Hydrolyse von **8c** nur ein Diol **9c** gebildet. Dessen Reduktion mit Dimethylsulfid führte zu dem unbeständigen *threo*-Diketon **10c** ( $[\alpha]_{579}^{25} = -73.8^\circ$ )<sup>24, 29</sup>). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **10c** zeigt eine Methylgruppe, eine Äthylgruppe und ein Singulett für die nichtäquivalenten tertiären Protonen (3-, 4-H).

Auf Zugabe von chiralem Verschiebungsreagens beobachtet man eine Aufspaltung des Singuletts für die Methylgruppe im Verhältnis 60 : 40. Das Triplett der Äthylgruppe erscheint als ein Paar von Triplets ebenfalls im Intensitätsverhältnis 60 : 40. Für 3- und 4-H erscheinen auch bei hoher Konzentration des Verschiebungsreagens statt der erwarteten vier Singuletts nur drei Signale im Verhältnis 40 : 40 : 120. Entsprechende Versuche mit dem optisch aktiven Diol **9c** zeigten das gleiche Intensitätsverhältnis der Signale dieser *threo*-Verbindung, eine quantitative Auswertung bereitete aber wegen der Schwerlöslichkeit von **9c** in unpolaren Solventien Schwierigkeiten.

Da die Racemisierung des Diketons unter den Bedingungen der reduzierenden Hydrolyse nur sehr langsam verläuft, zeigt das für **10c** gefundene Enantiomerenverhältnis eine optische Reinheit des Dibromids **6c** von 20% an.

Bei der Oxidation von chiralem **2c** mit Jod bildet sich optisch aktives **11c** ( $[\alpha]_{579}^{25} = +6.9^\circ$ )<sup>16</sup>). Finkelstein-Reaktion mit chiralem und racem. **6c** führt dagegen zu optisch inaktivem **11c**.

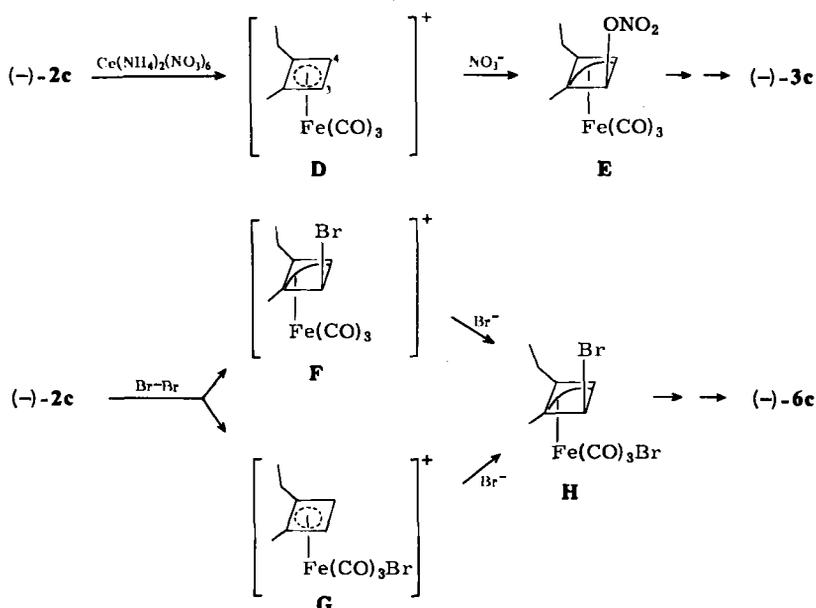
### Der Mechanismus der Cyclobutenbildung

Da die Dinitrate **3b** und **c** bei der  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ -Oxidation der entsprechenden Cyclobutadien-Komplexe selbst in Gegenwart von Dienophilen erhalten wurden, wobei die Ausbeute nicht wesentlich von der Reaktivität der als Abfangreagenzien für freies Cyclobutadien fungierenden Dienophile abhing<sup>30</sup>), vermuteten wir, daß Oxidationsprodukte und Cycloaddukte nicht aus Konkurrenzreaktionen des freigesetzten Cyclobutadiens herrühren. Die Bildung des optisch aktiven **3c** aus dem chiralen Komplex bestätigt diese Annahme ebenso wie die Bildung der optisch aktiven Dihalogenide (–)-**6c** und (+)-**11c**. Allerdings muß betont werden, daß hier und auch in anderen Fällen die teilweise Bildung von Oxidationsprodukten aus freiem Cyclobutadien nicht ausgeschlossen werden kann – sicher ist, daß dies nicht der einzige Weg der Entstehung der Cyclobutene ist<sup>12, 13</sup>). Die Beantwortung dieser Frage bedarf zusätzlicher Untersuchungen, da sich offenbar unterschiedlich substituierte Cyclobutadien-Komplexe verschieden verhalten: so werden weder bei den di- noch bei dem tetraalkylsubstituierten Komplexen Dimere erhalten<sup>11</sup>), doch lassen sich bei den dialkylsubstituierten Komplexen Diels-Alder-Addukte in guter Ausbeute isolieren<sup>4, 7</sup>), die bei dem Tetramethylderivat nicht mehr gebildet werden<sup>13</sup>). Alle Komplexe bilden jedoch unter geeigneten Bedingungen in guter Ausbeute Oxidationsprodukte<sup>17</sup>).

<sup>29</sup>) Bei dem Versuch der Reinigung durch DC wurde ein Gemisch von zwei im reinen Zustand ebenfalls instabilen Verbindungen isoliert, denen wir aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften die Strukturen **12c** und **13c** zuordnen.

<sup>30</sup>) Bei der  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ -Oxidation von **2b** entstehen selbst in Gegenwart eines 37-fachen molaren Überschusses von Dimethylmaleat beträchtliche Mengen **3b** (> 15%; <sup>1</sup>H-NMR), während mit (–)-**2c** in Gegenwart des hochreaktiven Dienophils Tetracyanäthylen neben racem. Diels-Alder-Addukt optisch aktives Dinitrat **3c** (≈ 18%) isoliert wurde.

Für die Übertragung der Chiralität vom Komplex auf das Cyclobuten ist Voraussetzung, daß mindestens eine der neuen Bindungen (C–ONO<sub>2</sub>; C–Br; C–J) zum Cyclobutadien gebildet wird, solange dieses sich in der Koordinationssphäre des Eisenatoms befindet. Die hier gezeigten – es sind durchaus eine Reihe anderer plausibler Reaktionswege denkbar – ionischen Mechanismen erfüllen diese Bedingung und erklären unseres Erachtens in befriedigender Weise, wie die unterschiedliche Raumbeanspruchung von Methyl- und Äthylgruppe zur Bildung chiraler Cyclobutene führen kann: nucleophiler Angriff von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> auf den durch Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>-Oxidation gebildeten Komplex **D**<sup>31)</sup> führt zu dem Allylkomplex **E**, der in weiteren Reaktionsschritten chirales (–)-**3c** liefert. Dabei wird der Angriff des Nitrats auf den Ring von der sterisch weniger gehinderten Seite erfolgen und hier wiederum bevorzugt an C-3 und nicht an C-4, weil auf diese Weise sterische Wechselwirkungen von Äthyl- und Nitratgruppe verringert werden. Erfolgte der Angriff auf C-3 und C-4 gleich schnell, würde racem. **3c** gebildet. Die gleichen Argumente gelten für die Bildung des chiralen **6c** und **11c**, wobei uns im Falle der oxidativen Addition des Broms ein primärer Angriff von Br<sup>+</sup> sowohl am Ring (**F**) als auch am Eisen (**G**) möglich scheint<sup>31)</sup>. Das Auftreten des hier als Zwischenprodukt postulierten Allylkomplexes **H** ist deshalb plausibel, weil Komplexe dieser Art in anderen Fällen als beständige Substanzen isoliert worden sind<sup>32)</sup>.



<sup>31)</sup> Über stabile kationische Cyclobutadien-Komplexe wurde kürzlich berichtet: A. Efraty, R. Bystrek, J. A. Geaman, S. S. Sandku, M. H. A. Huang und R. H. Herber, *Inorg. Chem.* **13**, 1269 (1974).

<sup>32)</sup> R. A. Plowman und F. G. A. Stone, *Z. Naturforsch.* **17B**, 575 (1962); H. D. Murdoch und E. Weiss, *Helv. Chim. Acta* **45**, 1927 (1962); T. H. Whitesides und R. W. Arhart, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 5297 (1971); K. Ehrlich und G. F. Emerson, *Chem. Commun.* **1969**, 59.

## Experimenteller Teil

Schmp.: unkorrigiert. — IR-Spektren: Gitterspektrometer 325 (Perkin-Elmer). — Drehwinkel: Polarimeter 141 (Perkin-Elmer); Konzentrationen in g Substanz pro ml Lösung. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Modell A-60 (Varian); chem. Verschiebungen in ppm mit TMS als innerem Standard,  $\delta = 0.00$ . — Massenspektren: Modell CH-5 (Varian-MAT); bei 70 eV. — GC-Analysen: Research Chromatograph (Hewlett-Packard); Säule: 2 m  $\times$  1/8", 10% Silikonöl DC-200 auf Chromosorb P, 45–60 mesh. — DC-Trennungen: Fertigplatten Kieselgel F-254 (Merck).

**3-Cyclobuten-1,2-ylen-trans-dinitrat (3a):** Zu einer mit Argon entgasten Lösung von 30 g  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  (54.7 mmol) in 60 ml Aceton wurde unter Rühren eine Lösung von 1.48 g Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen (**2a**) (7.71 mmol) in 2 ml Benzol getropft. Nach beendeter Gasentwicklung wurde in Wasser (500 ml) gegeben und mit Pentan/Äther (200 ml; 1 : 1) extrahiert. Die organische Phase wurde mit verdünnter Eisen(II)-sulfatlösung und Wasser gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Nach Abziehen der Lösungsmittel blieb ein rotgelbes, schwach nach dimerem **1a** riechendes Öl, das durch präparative DC an Silicagel mit Pentan/Äther (8 : 2) gereinigt wurde. Man erhielt  $\approx 100$  mg farbloses Öl, das sich schnell gelb färbte. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) zeigte neben  $\approx 5\%$  Verunreinigungen zwei Singulets gleicher Intensität bei  $\delta = 6.45$  ppm (3-, 4-H) und 5.57 ppm (1-, 2-H). — IR ( $[\text{D}_6]$ Benzol): 1643, 1278, 845 ( $\text{ONO}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**3,4-Dimethyl-3-cyclobuten-1,2-ylen-trans-dinitrat (3b):** Analog **3a** aus 2.20 g **2b** (10 mmol). Nach DC-Reinigung und Kurzwegdestillation (60°C, 0.001 Torr) Ausb. 1.25 g (6.13 mmol, 61%). Dieses Produkt enthielt <5% Verunreinigungen. Eine analytische Probe wurde durch Kristallisation aus Äther gewonnen. Schmp. 25°C.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1650, 1643, 1280, 853, 840 ( $\text{ONO}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.45$  ppm (enges m, 2H), 1.79 (verbr. s, 6H). — MS:  $m/e = 141$  (2%,  $\text{M}^+ - \text{NO}_3$ ), 30 (100,  $\text{NO}^+$ ).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$  (204.1) Ber. C 35.30 H 3.95 N 13.72 Gef. C 35.48 H 4.01 N 13.65

(-)-3-Äthyl-4-methyl-3-cyclobuten-1,2-ylen-trans-dinitrat [(−)-**3c**]: Analog **3a, b** aus 0.5665 g (−)-**2c** (2.421 mmol;  $[\alpha]_D^{25} = -20.5^\circ$ )<sup>9</sup>). Ausb. 0.3826 g (1.755 mmol, 72.5%). Nach DC und Kurzwegdestillation erhielt man 0.326 g (61.8%) farbloses Öl.  $[\alpha]_D^{25} = -4.50^\circ$  ( $c = 0.01$ , Benzol),  $d^{20} = 1.26$  g/ml.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1649, 1642, 1278, 850 ( $\text{ONO}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.48$  ppm (enges m, 2H), 2.23 (q,  $\text{CH}_2$ ), 1.83 (enges m, 6 Linien sichtbar;  $\text{CH}_3$ ), 1.13 (t,  $J \cong 7.5$  Hz;  $\text{CH}_3$ ); zusätzliche diastereotopie Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe. — MS:  $m/e = 156$  (1%,  $\text{M}^+ - \text{NO}_3$ ), 30 (100,  $\text{NO}^+$ ).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$  (218.2) Ber. C 38.54 H 4.62 N 12.84 Gef. C 38.69 H 4.72 N 12.69

**Dimethylmaleinsäureanhydrid (5b) und Äthylmethylmaleinsäureanhydrid (5c):** In einem verschlossenen Glaskölbchen, in dem **3b** etwa 3–4 Monate auf dem Labortisch gestanden hatte, bildeten sich Kristalle, die z. T. an die Wände des Kölbchens sublimierten. Kristallisation aus Äther lieferte reines **5b**, identisch (Schmp., <sup>1</sup>H-NMR, IR<sup>33</sup>) und MS<sup>34</sup>) mit authent. Material (Firma Fluka). — Analog bildete sich **5c** aus **3c**, konnte allerdings nicht rein erhalten werden ( $\approx 60\%$ ). Das gelbliche charakteristisch riechende<sup>35</sup>) Öl (der Schmp. von reinem **5c** liegt unter  $-18^\circ\text{C}$ <sup>33</sup>) zeigt im MS das bereits früher beobachtete Fragmentierungsmuster<sup>34</sup>) mit Ionen, die z. T. im MS des reinen Dinitrats **3c** völlig fehlen. Das IR-Spektrum zeigt eine starke Bande bei 1758  $\text{cm}^{-1}$ <sup>33</sup>), das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, neben Signalen für **3c** und Verunreinigungen, die in der Literatur<sup>34</sup>) angegebenen Resonanzen.

<sup>33</sup>) W. G. Dauben und W. W. Epstein, J. Org. Chem. **24**, 1595 (1959).

<sup>34</sup>) M. Stoll, M. Winter, F. Gantschi, I. Flament und B. Willhalm, Helv. Chim. Acta **50**, 628 (1967).

<sup>35</sup>) R. Fittig und G. Parker, Liebigs Ann. Chem. **267**, 215 (1892); W. Küster, H. Galler und K. Haas, ebenda **345**, 10 (1906).

*1r,4c-Dimethyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan-5,6-ylene-trans-dinitrat (4b)*: In eine Lösung von **3b** (100 mg, 0.4899 mmol) in 30 ml Pentan wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  so lange Ozon eingeleitet, bis die tiefblaue Farbe bestehen blieb. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende Öl durch DC an Silicagel mit Pentan/Äther (9:1) und anschließende Kurzwegdestillation ( $50^{\circ}\text{C}$ , 0.001 Torr) gereinigt. Farbloses Öl, 117 mg (95%).

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1663, 1283, 853, 829 ( $\text{ONO}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.25$  ppm (d,  $J \cong 1.8$  Hz; 1H), 5.14 (d, 1H), 1.73 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.65 (s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9$  (252.2) Ber. C 28.58 H 3.20 N 11.11 Gef. C 28.67 H 3.15 N 10.92

(-)-*1-Äthyl-3r,4t-dibrom-2-methyl-1-cyclobuten* [( $-$ )-**6c**]: Eine Lösung von ( $-$ )-**2c** (555 mg, 2.372 mmol) in 35 ml Dioxan und 15 ml Äther wurde mit 5 g Molekularsieb 4A versetzt und bei  $0^{\circ}\text{C}$  unter Rühren mit Argon entgast. Innerhalb von 5 min wurde eine Lösung von Brom (1600 mg, 10 mmol) in 10 ml  $\text{CCl}_4$  zugesetzt. Man ließ in  $\approx 30$  min auf Raumtemp. erwärmen und versetzte mit 200 ml Wasser und 100 ml Pentan. Die organische Phase wurde mit Wasser, verd. Eisen(II)-sulfatlösung und wiederum Wasser gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingeengt. Das verbleibende Öl wurde durch DC an Silicagel mit Pentan/Äther (9:1) und Kurzwegdestillation ( $40^{\circ}\text{C}$ , 0.001 Torr) gereinigt. 362 mg farbloses Öl (1.425 mmol, 60%);  $d^{20} = 1.65$  g/ml;  $[\alpha]_D^{25} = -73.7^{\circ}$  ( $c = 0.04$ ,  $\text{CCl}_4$ ).

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1670 ( $\text{C}=\text{C}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 4.78$  ppm (enges m, 2H), 2.16 (q,  $\text{CH}_2$ ), 1.75 (enges m,  $J = 0.8$  Hz, 6 Linien sichtbar;  $\text{CH}_3$ ), 1.11 (t,  $J = 7.2$  Hz;  $\text{CH}_3$ ); zusätzliche diastereotope Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe. — MS:  $m/e = 256$  (3%), 254 (6), 252 (3) alle  $\text{M}^+$ ; 175 (72), 173 (72) beide  $\text{M}^+ - \text{Br}$ ; 94 (100,  $\text{M}^+ - \text{Br}_2$ ).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Br}_2$  (254.0) Ber. C 33.10 H 3.97 Br 62.93 Gef. C 33.12 H 3.98 Br 62.98

( $\pm$ )-*1-Äthyl-3r,4t-dibrom-2-methyl-1-cyclobuten* [( $\pm$ )-**6c**] und (*E,E*)-*2-Äthyl-1,4-dibrom-3-methyl-1,3-butadien* (**7c**): Racemisches **6c**, dargestellt nach der für ( $-$ )-**6c** beschriebenen Methode, wurde in Benzol 16 h auf  $135^{\circ}\text{C}$  erhitzt — dabei färbte sich die Probe braunschwarz. Nach Filtration durch Silicagel und Kurzwegdestillation ( $50^{\circ}\text{C}$ , 0.001 Torr) zeigte das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein  $\approx 97\%$  reines Gemisch aus **6c** (54%) und **7c** (46%). GC-Analyse lieferte ein Verhältnis von 54.5 zu 45.6. Die gleiche Reaktion, durchgeführt mit ( $-$ )-**6c**, führte zu einem optisch inaktiven Isomeren-gemisch, das die spektroskopischen Daten für **7c** lieferte.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.30$  ppm (q,  $J = 1.1$  Hz; 1H), 6.25 (t,  $J = 1.1$  Hz; 1H), 2.43 (q,  $J = 7.5$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 1.92 (d,  $J = 1.1$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 1.00 (t,  $\text{CH}_3$ ); diastereotope Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe. — IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3095, 3075 ( $\text{C}=\text{H}$ ), 1612, 1565 (konj. Dien  $\text{C}=\text{C}$ ), 716, 704  $\text{cm}^{-1}$ .

*3r,4t-Dibrom-1,2-dimethyl-1-cyclobuten* (**6b**) und (*E,E*)-*1,4-Dibrom-2,3-dimethyl-1,3-butadien* (**7b**): Darstellung von **6b** aus **2b** nach der für **6c** angewandten Methode. Durch Erhitzen einer Probe in Benzol ( $130^{\circ}\text{C}$ , 2 h) wurde ein Gemisch von **6b** (33%) und **7b** (67%) erhalten<sup>20</sup>.

(+)-*1-Äthyl-3r,4t-dijod-2-methyl-1-cyclobuten* [(+)-**11c**]: Zu einer mit Argon entgasten Lösung von Jod (5.0 g, 19.7 mmol) in 40 ml Dioxan wurde ( $-$ )-**2c** (280 mg, 1.197 mmol) gegeben. Nach 3 h wurde mit Wasser und Pentan versetzt, mit Thiosulfat überschüss. Jod reduziert und die organische Phase abgetrennt und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Nach Abziehen des Pentans und präparativer DC (Pentan/Äther = 9:1) Ausb. 141 mg (0.405 mmol, 34%) farblose Flüssigkeit. Schon nach kurzer Zeit zersetzte sich das Dijodid unter Abspaltung von Jod.  $[\alpha]_D^{25} = +6.85^{\circ}$  ( $c = 0.07$ ,  $\text{CCl}_4$ ).

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1664 ( $\text{C}=\text{C}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 4.99$  ppm (enges m, 2H), 2.10 (q,  $J = 7.3$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 1.67 (enges m, 6 Linien sichtbar;  $\text{CH}_3$ ), 1.10 (t,  $\text{CH}_3$ ); diastereotope Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe. — MS:  $m/e = 348$  (0.4%,  $\text{M}^+$ ), 221 (86,  $\text{M}^+ - \text{J}$ ), 94 (57,  $\text{M}^+ - \text{J}_2$ ), 79 (100,  $\text{M}^+ - \text{J}_2 - \text{CH}_3$ ).

*3r,4t-Dijod-1,2-dimethyl-1-cyclobuten* (**11b**): Darstellung aus **2b** wie bei (+)-**11c**. Spektroskopische Eigenschaften wie Lit.<sup>20</sup>. Umsetzung von **6b** mit einem Überschuß NaJ in Aceton (20 h,  $60^{\circ}\text{C}$ ) lieferte ebenfalls **11b** (70%).

( $\pm$ )-1-Äthyl-3*r*,4*t*-dijod-2-methyl-1-cyclobuten [( $\pm$ )-11c]: Aus ( $\pm$ )-2c nach der für (+)-11c gegebenen Vorschrift. Umsetzung von ( $\pm$ )- oder (-)-6c mit einem Überschuß NaI in Aceton (20 h, 60°C) lieferte ebenfalls ( $\pm$ )-11c.

5*t*,6*c*-Dibrom-1*r*,4*c*-dimethyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan (**8b**): Darstellung und Reinigung, wie für **4b** beschrieben. Ausb. 95%. Farblose, intensiv nach Ozon riechende Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 4.23 ppm (d,  $J$  = 3.2 Hz; 1 H), 4.17 (d, 1 H), 1.75 (s, CH<sub>3</sub>), 1.65 (s, CH<sub>3</sub>). – MS:  $m/e$  = 209 (2%), 207 (2) beide M<sup>+</sup> – Br; 43 (100, CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>).

Linksdrehendes Gemisch von 1*r*-Äthyl-5*c*,6*t*-dibrom-4*c*-methyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan und 1*r*-Äthyl-5*t*,6*c*-dibrom-4*c*-methyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan (**8c**): Darstellung und Reinigung, wie für **4b** beschrieben. Ausb. 96%. Farblose, intensiv nach Ozon riechende Flüssigkeit.  $d^{20}$  = 1.80 g/ml.  $[\alpha]_D^{25}$  = -14.75° ( $c$  = 0.02, CCl<sub>4</sub>). – IR (CCl<sub>4</sub>): Linienreiches Spektrum, Abwesenheit von funktionellen Gruppen und Doppelbindungen. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 4.22 ppm (d,  $J$  = 3.2 Hz; 1 H), 4.14 (d, 1 H), 2.0 (zwei q,  $J$  = 7.3 Hz; 2 H), 1.75 (s, CH<sub>3</sub>), 1.66 (s, CH<sub>3</sub>), 1.11 (t, CH<sub>3</sub>), 1.05 (t, CH<sub>3</sub>); zusätzliche diastereotope Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe. Intensitätsverhältnis der Singulets bei  $\delta$  = 1.75 und 1.66 ppm und der Triplets bei 1.11 und 1.05 ppm:  $\approx$  3 : 2. – MS:  $m/e$  = 223 (2%), 221 (2) beide M<sup>+</sup> – Br; 57 (49, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sup>+</sup>), 43 (100, CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>).

4*t*,5*c*-Dibrom-3*t*,6*c*-dimethyl-1,2-dioxan-3*r*,6*t*-diol (**9b**): Zu 180 mg (0.625 mmol) **8b** wurden 0.3 ml 15proz. Salzsäure und dann soviel Eisessig gegeben, bis eine homogene Lösung entstand ( $\approx$  2 ml). Nach 2 d wurde mit 10 ml Wasser verdünnt, zweimal mit je 20 ml Äther extrahiert, die organische Phase mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonatlösung und wiederum Wasser gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach Abziehen des Äthers blieb ein Öl, aus dem nach Zugabe von wenig CCl<sub>4</sub>  $\approx$  100 mg **9b** auskristallisierten. Die Mutterlauge enthielt Ozonid und etwas Diketone **10b**. Man kristallisierte aus Äther/CCl<sub>4</sub> um: 55 mg (0.1788 mmol, 29%), Schmp. 140°C (Zers.).

IR (CHCl<sub>3</sub>): 3580 (scharf, OH), 3320 (br, OH) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 5.30 ppm (br, 2OH), 4.38 (s, 2H), 1.53 (s, 2CH<sub>3</sub>). – MS:  $m/e$  = 275 (1.14%), 273 (2.24), 271 (1.13) alle M<sup>+</sup> – O<sub>2</sub>H; 43 (100, CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (306.0) Ber. C 23.55 H 3.29 Br 52.23 Gef. C 23.61 H 3.30 Br 52.20

( $\pm$ )-3*t*-Äthyl-4*t*,5*c*-dibrom-6*c*-methyl-1,2-dioxan-3*r*,6*t*-diol [( $\pm$ )-9c]: Darstellung und Reinigung, wie bei **9b** beschrieben. Schmp. 119°C (Zers.). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 3580 (scharf, OH), 3320 (br, OH) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.44 ppm (s, 2H), 3.1 (br, 2OH), 2.02 (q, CH<sub>2</sub>), 1.60 (s, CH<sub>3</sub>), 0.98 (t, CH<sub>3</sub>;  $J$  = 7.3 Hz); diastereotope Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe. – MS:  $m/e$  = 289 (1.85%), 287 (3.9), 285 (1.93) alle M<sup>+</sup> – O<sub>2</sub>H; 57 (80, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sup>+</sup>), 43 (100, CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (320.0) Ber. C 26.28 H 3.78 Br 49.94 Gef. C 26.24 H 3.76 Br 49.88

d,l-3,4-Dibrom-2,5-hexandion (**10b**): Wurde die Hydrolyse von **8b** (siehe **9b**) in Gegenwart von Dimethylsulfid (5fach molare Menge) durchgeführt, so wurde nach gleicher Aufarbeitung ein farbloses Öl erhalten. Kristallisation aus Äther bei -78°C gab reines **10b**, Ausb.  $\approx$  95%, Schmp. 50°C (Zers.).

IR (CCl<sub>4</sub>): 1724 (C=O), 1358, 1208 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 4.63 ppm (s, 2H), 2.38 (s, 2CH<sub>3</sub>). – MS:  $m/e$  = 193 (4.2%), 191 (4.6) beide M<sup>+</sup> – Br; 43 (100, CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (271.95) Ber. C 26.50 H 2.97 Br 58.77 Gef. C 27.3 H 2.50 Br 56.9

Ließ man das Ozonid **8b** 1 d bei Raumtemp. in Methanol/Äther/Dimethylsulfid stehen und zog dann Lösungsmittel ab, so waren im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) nur die Signale des Ozonids ( $\approx$  2 Teile), des Diketons **10b** ( $\approx$  1 Teil) und ein Singulett bei  $\delta$  = 2.48 ppm zu sehen, dessen Intensität auf Zugabe von etwas Dimethylsulfoxid zunahm. Diol **9b** war nicht vorhanden.

(-)-*threo*-3,4-Dibrom-2,5-heptandion [(-)-10c]: Reduzierende Hydrolyse des optisch aktiven Ozonids 8c ( $[\alpha]_{D}^{25} = -14.75^\circ$ ) lieferte ein farbloses Öl (>95%), das durch Kristallisation aus Äther (-78°C) und Kurzwegdestillation (30°C, 0.001 Torr) gereinigt wurde.  $d^{20} = 1.59$  g/ml,  $[\alpha]_{D}^{25} = -73.8^\circ$  ( $c = 0.03$ , CCl<sub>4</sub>).

IR (CCl<sub>4</sub>): 1723 (C=O), 1358, 1192 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 4.69$  ppm (s, 2H), 2.78 (q, CH<sub>3</sub>), 2.35 (s, CH<sub>3</sub>), 1.12 (t,  $J = 7.3$  Hz; CH<sub>3</sub>). - MS:  $m/e = 207$  (7.3%), 205 (7.2) beide M<sup>+</sup> - Br; 57 (100, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sup>+</sup>), 43 (84, CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (286.0) Ber. C 29.40 H 3.52 Br 55.89 Gef. C 30.3 H 3.20 Br 54.0

(±)-*threo*-3,4-Dibrom-2,5-heptandion [(±)-10c]: Darstellung aus racem. 8c, wie beschrieben. Schmp.  $\approx 20^\circ\text{C}$ .

Gemisch von (*E*)-3-Bromhept-3-en-2,5-dion (12c) und (*Z*)-4-Bromhept-3-en-2,5-dion (13c): Bei dem Versuch, racem. 10c (85 mg) durch DC an Silicagel mit Äther zu reinigen, wurde aus der einheitlich wandernden Zone ( $R_F = 0.62$ ) ein gelbes Öl isoliert, das nach Kurzwegdestillation (35°C, 0.001 Torr) nahezu farblos war, sich aber nach kurzer Zeit wieder gelb färbte. Ausb.  $\approx 40$  mg.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 1.12$  ppm (t,  $J = 7.2$  Hz; 7-H), 2.38 (s, 1H), 2.50 (s, 1-H), 2.7 (m, 5 Linien sichtbar; 6-H), 7.36 (s, 3-H und 4-H von 13c und 12c); das Intensitätsverhältnis der Signale der ketonischen Methylgruppen bei  $\delta = 2.38$  und 2.50 ppm beträgt 1 : 2.5. Nach Zugabe von Verschiebungsreagens<sup>27)</sup> (0.2fache molare Menge) erscheinen Signale bei  $\delta = 2.43$  ppm (t,  $J = 7.2$  Hz; 3.0H), 3.04 (t,  $J = 7.2$  Hz; 7.5H), 4.87 (q, 2.0H), 5.60 (q, 5.0H), 6.38 (s, 3.0H), 5.22 (s, 7.5H), 11.02 (s, 1.0H), 10.95 (s, 2.5H). - IR (CCl<sub>4</sub>): 3008 (=CH), 2985, 2945, 1700 (C=O), 1590, 1460, 1360, 1205 cm<sup>-1</sup>. - MS:  $m/e = 206$  (1.5%), 204 (1.7), beide für M<sup>+</sup>; 205 (3.2), 203 (3.0), beide für M<sup>+</sup> - H; 57 (17.4, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sup>+</sup>), 43 (39.8, CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>).

[435/74]