

Untersuchungen zur Konfigurationsstabilität von Enolaten aus β -Ketocarbonsäureestern

Herbert Meier*, Wolfgang Lauer und Volker Krause

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
J.-J.-Becherweg 18–22, D-6500 Mainz

Eingegangen am 10. Dezember 1987

Z- und *E*-Enole von β -Ketocarbonsäurederivaten **1a–c** werden vollständig und irreversibel deprotoniert, wobei unter Konfigurationserhalt (kinetische Kontrolle) die Enolate **2a–c** entstehen. Abhängig von Gegenionen (Li, Na, K), Medium (THF, HMPT) und Temperatur kann anschließend eine *Z/E*-Äquilibration eintreten. Auf dieser Basis läßt sich die Synthese von Enolethern und Enolestern auf die gewünschte Konfiguration hinsteuern.

Investigations on the Stability of the Configuration of Enolates from β -Ketocarboxylic Acid Esters

Z- and *E*-enoles of β -ketocarboxylic acid esters **1a–c** are completely and irreversibly deprotonated yielding the enolates **2a–c** under retention of the configuration (kinetic control). Depending on the counter ions (Li, Na, K), the medium (THF, HMPT), and the temperature a subsequent *Z/E* equilibration can occur. On this basis the syntheses of enol ethers and esters with the desired configuration can be performed.

Stereoselektive Synthesen über Enolate sind ein besonders aktuelles Gebiet in der organischen Chemie¹⁾. Eine wesentliche Voraussetzung für ihren Erfolg ist eine einheitliche, hinreichend stabile Enolat-Konfiguration. Da die in situ erzeugten Enolate sich häufig einer direkten spektroskopischen Messung entziehen, ist man bei ihrer Konfigurationsbestimmung oft auf indirekte Schlüsse angewiesen. Zur näheren Untersuchung dieser Thematik haben wir nun auf Enole **1** zurückgegriffen, die selektiv in *Z*- oder *E*-Konfiguration oder in beiden Konfigurationen eingesetzt werden können²⁾. Damit wird ein Hauptproblem früherer Arbeiten^{3,4)} gegenstandslos – nämlich, welches Enolat bei der Deprotonierung aus der Ketoform primär entsteht⁵⁾.

Die in Gegenwart starker, im Überschuß vorhandener Basen spontan und vollständig eintretende Deprotonierung der Enole **1** zu den Enolaten **2** verläuft unter Konfigurationserhalt (kinetische Kontrolle). Danach stellt sich jedoch die Frage nach einer *Z/E*-Äquilibration (thermodynamische Kontrolle). Dabei sind drei Effekte zu diskutieren:

Der Einfluß des Gegenions, des Lösungsmittels und der Temperatur.

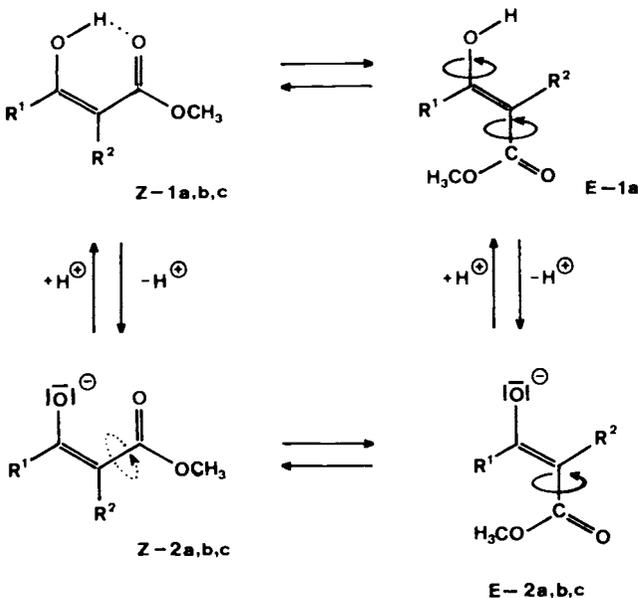
Mit der irreversibel deprotonierenden Base LiH in THF haben wir festgestellt, daß *Z*-**1a** ausschließlich zu *Z*-**2a** und *E*-**1a** ausschließlich zu *E*-**2a** führt. Die Konfiguration ist selbst nach tagelangem Stehenlassen bei Raumtemperatur unverändert. NaH liefert unter diesen Bedingungen ein *Z/E*-Gleichgewicht und KH⁶⁾ reines *E*-Enolat (*E*-**2a**). Mit zunehmender Kationengröße nimmt also die Konfigurationsstabilität von *Z*-**2a** ab, und die von *E*-**2a** durchläuft ein Minimum (Tab. 1).

Tab. 1. Enolatbildung bei **1a** in THF bei Raumtemperatur

Base	Enolkonfiguration	Enolatkonfiguration <i>Z</i> : <i>E</i>
LiH	<i>Z</i>	100: – ^{a)}
	<i>E</i>	–:100
NaH	<i>Z</i>	11:89
	<i>E</i>	11:89
KH	<i>Z</i>	–:100
	<i>E</i>	–:100

^{a)} Nachweisgrenze ca. 2%.

THF ist ein schwach solvatisierendes Agens. Man kann davon ausgehen, daß darin Ionenpaare vorliegen und insbesondere bei Lithium noch größere Aggregate mit fixierter Enolat-Konfiguration⁷⁾. Der Aggregationsgrad ist bei den *E*-Enolaten sicher höher als bei den *Z*-Isomeren. Bei Li[*E*-**2a**] führt die Aggregation zu einem in THF schwerlöslichen Cluster. Zugabe von Chlortrimethylsilan bewirkt die voll-



1/2	R ¹	R ²
a	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂
b	C ₆ H ₅	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂
c	C(CH ₃) ₃	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂

ständige Auflösung des Niederschlags. Es bildet sich in quantitativer Ausbeute der (*E*)-Silylenolether (siehe unten).

In der *Z*-Form muß die starke sterische Hinderung der Mesitylreste durch die Chelatisierung ausgeglichen werden. Bei Natrium-Gegenionen liegt das Gleichgewicht aber schon mehr auf der Seite der *E*-Konfiguration, bei den noch größeren Kalium-Ionen bereits ganz auf der *E*-Seite.

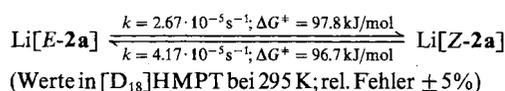
HMPT solvatisiert Kationen viel besser, so daß Solvensgetrennte Ionenpaare (zumindest im Gleichgewicht mit Kontaktionenpaaren und Aggregaten) vorliegen. Dementsprechend geringer ist die Chelatisierung. Bereits bei NaH erhält man vollständig das *E*-Enolat und bei LiH ein Gleichgewicht zu Gunsten der *E*-Form (Tab. 2).

Tab. 2. Enolatbildung bei **1a** in HMPT bei Raumtemperatur

Base	Enolkonfiguration	Enolatkonfiguration Z:E
LiH	Z	39:61
	E	39:61
NaH	Z	—:100
	E	—:100
KH	Z	—:100
	E	—:100

Auch der umstrittene^{5,8)} nachträgliche Zusatz von HMPT im System LiH/THF führt zu einer *Z/E*-Isomerisierung.

Bei Raumtemperatur läßt sich die Kinetik der Isomerisierung besonders leicht am Beispiel $\text{Li}[E-2a] \rightleftharpoons \text{Li}[Z-2a]$ verfolgen. In reinem HMPT vollzieht sich die Gleichgewichtseinstellung innerhalb von Stunden und kann so bequem mit Hilfe der Protonenresonanz kontrolliert werden. Für diesen reversiblen Prozeß erster Ordnung ergibt sich



Mechanistisch gesehen handelt es sich hierbei um eine reine CC-Rotation. Im Vergleich zu den Enolen **1** ist bei den Enolaten **2** der Doppelbindungscharakter der C-2–C-3-Bindung herabgesetzt.

Generell spielen bei der Konfigurationsumwandlung von Enolaten noch zwei andere Prozesse eine Rolle, nämlich die *Z/E*-Isomerisierung durch Protonierung/Deprotonierung und die *Z/E*-Isomerisierung durch Aldol-/Retroaldol-Reaktionen. Diese beiden Prozesse können hier ausgeschlossen werden. Für die Protonierung fehlt im Medium Metallhydrid/THF bzw. HMPT die Protonenquelle und Aldoladditionen kommen nicht in Frage, da die sterische Hinderung die C/O-Selektivität ganz zu Gunsten des Angriffs am Enolatsauerstoff steuert (vgl. unten).

Verringert man die sterische Energie durch Ersatz eines Mesitylrestes durch den Phenylrest, dann liegt das Enol ausschließlich in der *Z*-Form vor²⁾. Bei den Enolaten trifft das in THF für das Lithium- und das Natrium-System ebenfalls zu, in HMPT nurmehr bei Lithium-Gegenionen. Wachsender Ionenradius und besseres Solvationsvermögen greifen hier also Hand in Hand, um den Energiegewinn der Chelatisierung zu erniedrigen. Interessanterweise dominiert jedoch auch in den Enolatgleichgewichten bei **2b** stets die *Z*-Konfiguration (Tab. 3).

Tab. 3. Enolatbildung bei **1b** in HMPT bei Raumtemperatur

Base	Enolkonfiguration	Enolatkonfiguration Z:E
LiH	Z	100:—
NaH	Z	90:10
KH	Z	83:17

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung läßt sich besonders schön am Enol **1c** studieren. **1c** liegt in der *Z*-Enolform oder in der Ketoform vor. Diese Tautomerie hat jedoch eine so hohe Aktivierungsschwelle, daß man reines **Z-1c** einsetzen kann. Bei 7°C stellt sich in HMPT mit NaH ein Gleichgewicht von **Z-2c**:**E-2c** = 38:62 ein. Durch Erwärmen wird der Isomerisierungsprozeß beschleunigt. Bei 65°C hat man eine im Sinn der NMR-Zeitskala schnelle Isomerisierung. Aus dem Koaleszenzverhalten kann man freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger von ca. 60 ± 5 kJ/mol für die Rotation um die CC-Bindung abschätzen.

Diese Werte liegen erheblich niedriger als bei $\text{Li}[Z-2a] \rightleftharpoons \text{Li}[E-2a]$. Da der Raumanpruch eines *tert*-Butylrestes vergleichbar ist mit dem der Mesitylgruppe, handelt es sich hierbei vermutlich um einen mesomeren Effekt. Es erscheint plausibel, daß der Doppelbindungscharakter der C-2–C-3-Bindung bei zwei aromatischen Substituenten höher ist.

In den Tabellen 4 und 5 sind exemplarisch die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Enole **Z-1a** und **E-1a** im Vergleich zu ihren Lithium-, Natrium- und Kaliumenolaten zusammengestellt. Die sehr ausführliche NMR-Untersuchung soll zeigen, daß die unterschiedlichen Gegenionen (Li, Na, K), die unterschiedliche Solvataion (THF, HMPT) und die unterschiedliche Aggregation nur einen erstaunlich geringen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen haben. Bedingt

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten des *Z*- und *E*-Enols **1a** und der *Z*- und *E*-Enolate **2a** bei verschiedenen Gegenionen (δ -Werte in $[\text{D}_8]$ THF bzw. $[\text{D}_{18}]$ HMPT, bez. auf TMS)

Verbindung	Solvens	aromat. H	o-CH ₃	p-CH ₃	OCH ₃	OH
Z-1a	THF	6.65, 6.66	2.00, 2.10	2.13, 2.14	3.68	13.60
	HMPT	6.68, 6.73	1.96, 2.06	2.14, 2.16	3.76	13.63
$\text{Li}[Z-2a]$	THF	6.52, 6.54	2.02, 2.11	2.09, 2.10	3.44	—
	HMPT	6.38, 6.48	1.98, 1.99	2.07, 2.09	3.36	—
$\text{Na}[Z-2a]$	THF	6.44, 6.50	2.00, 2.04	2.06, 2.08	3.37	—
	HMPT	nicht stabil				
$\text{K}[Z-2a]$	THF	6.48, 6.50	1.98, 2.06	2.07, 2.08	3.33	—
	HMPT	nicht stabil				
E-1a	THF	6.84, 6.86	2.28, 2.28	2.26, 2.26	3.31	8.48
	HMPT	6.79, 6.79	2.24, 2.24	2.31, 2.31	3.27	11.01
$\text{Li}[E-2a]$	THF	schwerlöslich				
	HMPT	6.50, 6.60	2.22, 2.26	2.17, 2.17	3.11	—
$\text{Na}[E-2a]$	THF	6.56, 6.68	2.15, 2.18	2.12, 2.18	3.07	—
	HMPT	6.55, 6.65	2.26, 2.30	2.22, 2.22	3.15	—
$\text{K}[E-2a]$	THF	6.70, 6.78	2.21, 2.27	2.21, 2.22	3.18	—
	HMPT	6.56, 6.66	2.19, 2.22	2.26, 2.26	3.15	—

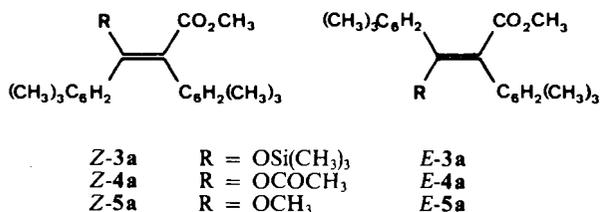
Tab. 5. ^{13}C -NMR-Daten des *Z*- und *E*-Enols **1a** und der *Z*- und *E*-Enolate **2a** bei verschiedenen Gegenionen (δ -Werte in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bzw. $[\text{D}_{18}]\text{HMPT}$, bez. auf TMS)

Verbindung	Solvens	C-1	C-2	C-3	C _i	C _O	C _m	C _D	o-CH ₃	p-CH ₃	OCH ₃	
<i>Z</i> - 1a	THF	174.8	104.9	173.6	130.5, 132.8	136.6, 138.7	128.8, 128.9	136.7, 138.7	20.6, 20.7	20.8, 20.9	51.9	
	HMPT	174.2	104.4	172.7	129.7, 132.0	135.7, 137.9	128.4, 128.5	136.1, 138.2	20.3, 20.4	20.7, 20.7	52.2	
Li [<i>Z</i> - 2a]	THF	172.4	99.1	184.8	135.9, 142.6	134.8, 139.4	128.0, 128.1	134.1, 135.3	20.8, 21.4	20.9, 20.9	49.9	
	HMPT	169.8	94.4	185.1	132.1, 143.6	134.1, 139.1	127.0, 127.1	133.1, 137.3	20.4, 21.2	20.8, 20.9	48.7	
Na [<i>Z</i> - 2a]	THF	171.1	97.4	185.4	134.7, 144.0	134.6, 139.6	127.9, 128.0	133.6, 137.3	20.9, 21.6	20.8, 21.0	49.2	
	HMPT	nicht stabil										
K [<i>Z</i> - 2a]	THF	170.8	96.7	185.1	134.9, 143.9	134.4, 139.6	128.0, 128.3	133.6, 137.5	21.2, 21.8	21.0, 21.1	49.1	
	HMPT	nicht stabil										
<i>E</i> - 1a	THF	167.4	109.1	163.1	132.8, 136.4	136.0, 138.1	128.6, 128.6	136.3, 137.8	20.3, 21.1	21.0, 21.0	50.5	
	HMPT	167.3	106.9	164.6	133.8, 136.3	135.1, 137.3	127.9, 127.9	134.7, 136.1	20.2, 20.9	20.9, 20.9	50.1	
Li [<i>E</i> - 2a]	THF	schwerlöslich										
	HMPT	167.8	93.9	182.6	130.4, 149.0	132.7, 139.0	126.5, 126.6	130.4, 141.0	20.3, 21.6	21.1, 21.1	47.6	
Na [<i>E</i> - 2a]	THF	170.8	97.6	183.8	133.4, 147.5	133.4, 139.1	127.9, 128.0	133.9, 138.7	20.2, 21.5	21.0, 21.1	49.2	
	HMPT	167.9	94.4	182.7	130.6, 148.8	132.8, 139.0	126.6, 126.7	130.6, 140.7	20.3, 21.6	21.1, 21.1	47.7	
K [<i>E</i> - 2a]	THF	169.8	97.3	183.6	134.2, 147.4	133.8, 139.8	128.2, 128.3	134.5, 140.3	20.6, 21.6	21.2, 21.2	49.2	
	HMPT	168.1	94.8	183.0	131.6, 148.2	132.8, 138.9	126.8, 127.1	131.3, 140.5	20.2, 21.4	21.1, 21.1	48.0	

durch die intramolekulare H-Brücke unterscheiden sich die δ -Werte von C-1,2,3 bei den Enolen *Z*-**1a** und *E*-**1a** charakteristisch. In den Enolaten *Z*-**2a** ist dieser Unterschied weitgehend nivelliert. Die negative Ladung führt bei den Protonensignalen zu Hochfeldverschiebungen (vgl. Tab. 4: arom. H, OCH₃). In der ^{13}C -Resonanz ist dieser Effekt besonders bei C-2 ausgeprägt ($-13 \leq \Delta\delta \leq -6$ ppm). Auffallend sind die Tieffeldverschiebungen bei C-3 ($11 \leq \Delta\delta \leq 21$ ppm) und am *ipso*-C-Atom des Mesitylrestes an C-3 ($9 \leq \Delta\delta \leq 13$ ppm). Analoge Beobachtungen werden in den Kernresonanzspektren von **2b,c** gemacht^{9,10}.

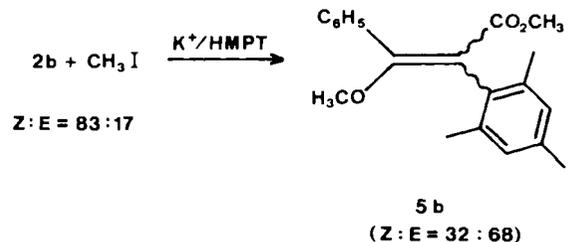
Schließlich haben wir uns der Frage zugewandt: Wieweit bestimmt die Enolat-Konfiguration das Produktverhältnis in Enolethern und Enolestern, oder umgekehrt wie schlüssig sind Enolatkonfigurationsanalysen auf der Basis von *O*-Derivatisierungen? Ein großer Vorteil der hier eingesetzten Enolate **2a–c** ist der Befund, daß Elektrophile unabhängig vom Hart-Weich-Prinzip¹¹) ausschließlich am O-Atom angreifen. Die Umsetzungen laufen praktisch quantitativ ab.

So erhält man mit Chlortrimethylsilan aus Li[*Z*-**2a**] bzw. Li[*E*-**2a**] in THF die Silylenolether *Z*-**3a** bzw. *E*-**3a**. In HMPT entsteht aus der Gleichgewichtsmischung der Lithiumenolate ein Silylenolether-Gemisch, dessen *Z/E*-Isomerenverhältnis dem Enolatverhältnis entspricht.



Das in HMPT selektiv in der *E*-Konfiguration vorliegende Natrium- oder Kaliumenolat *E*-**2a** liefert reines *E*-**3a**. Mit Acetylchlorid gewinnt man aus Li[*Z*-**2a**] in THF quantitativ den Ester *Z*-**4a**, aus Na[*E*-**2a**] in HMPT *E*-**4a**. Analog kann man mit Iodmethan die „konfigurationsreinen“ Methylether *Z*-**5a** bzw. *E*-**5a** herstellen. Setzt man das Gleichgewichtsgemisch Li[*Z/E*-**2a**] in HMPT ein, so erhält man *Z*-**5a** und *E*-**5a** im selben Verhältnis.

In all diesen Beispielen entspricht also die Konfiguration der Derivate **3–5** genau der Enolatkonfiguration. Eine ganz andere Situation ist beim Kaliumenolat **2b** gegeben. In HMPT beträgt das *Z/E*-Verhältnis 83:17 (vgl. Tab. 3). Mit Iodmethan erhält man daraus den Methylether **5b** mit einem *Z/E*-Verhältnis von 32:68. Die Reaktivität der *E*-Form ist offensichtlich sehr viel höher als die der *Z*-Form.



Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Stabilität der Enolatkonfigurationen am ehesten in schwach polaren Medien wie THF und bei einem kleinen Alkaligegegenion wie Li⁺ gegeben ist, wozu die Aggregation sicherlich beitragen kann. Konfigurationsbestimmungen auf der Basis von Enolat-Derivatisierungen können im Einzelfall zu völlig falschen Ergebnissen führen, so daß man dabei auf die Röntgenstrukturanalytik⁷⁾ und auf die Spektroskopie angewiesen bleibt.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: In KBr, Beckman Acculab 4. — ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: In $[\text{D}_8]\text{THF}$, $[\text{D}_{18}]\text{HMPT}$ bzw. CDCl_3 , Bruker AM 400. — Massenspektren: 70 eV Ionisierungsenergie, MAT 711 und CH 7A der Firma Varian. — Schmelzpunkte: Unkorrigiert.

Herstellung der Enole 1a–c: (*Z*)- und (*E*)-3-Hydroxy-2,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-methylester (**Z-1a** und **E-1a**) werden nach Lit.²⁾ gewonnen. Analog erhält man 3-Hydroxy-3-phenyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-methylester, der ausschließlich in der *Z*-Konfiguration vorliegt (**Z-1b**): Ausb. 85%, Schmp. 77°C. — IR (KBr): 2950 cm^{-1} , 2920, 2860, 1630, 1610, 1600, 1560, 1440, 1330, 1250, 1120, 1010, 850, 780, 770, 700. — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.08 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.30 (s, 3H, *p*-CH₃), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 6.85 (s, 2H, arom. H, Mesityl), 7.16 (m, 2H, *m*-H, Phenyl), 7.27 (m, 1H, *p*-H, Phenyl), 7.28 (m, 2H, *o*-H, Phenyl), 13.60 (s, 1H, OH). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 20.1 (*o*-CH₃), 21.0 (*p*-CH₃), 52.0 (OCH₃), 100.7 (C-2), 127.7/128.1/128.4 (doppelte arom. CH), 129.9 (C_p, Phenyl), 130.7 (C_i, Mesityl), 134.9 (C_i, Phenyl), 137.1 (C_p, Mesityl), 138.0 (C_o, Mesityl), 169.7 (C-3), 174.1 (C-1). — MS (70 eV): m/z (%) = 296 (37, M⁺), 264 (35, M – CH₄O¹⁺), 186 (45), 105 (100), 77 (35).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (296.2) Ber. C 77.02 H 6.75
Gef. C 77.03 H 6.65

(*Z*)-3-Hydroxy-4,4-dimethyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-pentensäure-methylester (**Z-1c**) wird nach derselben Vorschrift²⁾ durch Thermolyse von 2-Diazo-4,4-dimethyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-pentandion¹²⁾ in methanolhaltigem Toluol gewonnen. Die Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan²⁾ liefert drei Fraktionen, von denen die erste das gewünschte Produkt **Z-1c** enthält; Ausb. 34%, Schmp. 105°C. — IR (KBr): 3400 cm^{-1} , 2980, 2960, 1620, 1575, 1430, 1340, 1320, 1250, 1190, 1015, 845. — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.94 (s, 9H, *tert*-Butyl), 2.09 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.24 (s, 3H, *p*-CH₃), 3.62 (s, 3H, OCH₃), 6.82 (s, 2H, arom. H), 13.88 (s, 1H, OH). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 20.7 (*o*-CH₃), 21.1 (*p*-CH₃), 28.7 (CH₃ von *tert*-Butyl), 39.3 (C_q, *tert*-Butyl), 52.0 (OCH₃), 98.6 (C-2), 127.8 (C_m), 131.9 (C_i), 136.8 (C_p), 138.3 (C_o), 174.5 (C-1), 180.9 (C-3). — MS (70 eV): m/z (%) = 276 (25, M⁺), 244 (9, M – CH₄O¹⁺), 219 (25), 187 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (276.4) Ber. C 73.88 H 8.75
Gef. C 73.91 H 8.80

Die zweite Fraktion enthält die Ketoform:

4,4-Dimethyl-3-oxo-2-(2,4,6-trimethylphenyl)pentensäure-methylester, Ausb. 25%, farbloses Öl. — IR (reine Phase): 2950 cm^{-1} , 2910, 1740, 1720, 1690, 1580, 1470, 1450, 1430, 1320, 1250, 1180, 850. — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.13 (s, 9H, *tert*-Butyl), 2.23 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.26 (s, 6H, *o*-CH₃), 3.71 (s, 3H, OCH₃), 5.34 (s, 1H, 2-H), 6.84 (s, 2H, arom. H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 20.8 (*p*-CH₃), 21.1 (*o*-CH₃), 27.3 (CH₃ von *tert*-Butyl), 45.5 (C_q, *tert*-Butyl), 52.3 (OCH₃), 56.4 (C-2), 128.6 (C_i), 130.1 (C_m), 137.3 (C_p), 137.6 (C_o), 170.1 (C-1), 210.2 (C-3). — MS (70 eV): m/z (%) = 276 (29, M⁺), 244 (11, M – CH₄O¹⁺), 219 (28), 187 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (276.4) Ber. C 73.88 H 8.75
Gef. C 74.05 H 9.01

Als dritte Fraktion (20–30%) kann das hier nicht näher untersuchte 5,7-Dimethyl-2-pivaloyl-1-indanon eluiert werden, das durch Insertion des intermediär gebildeten Carbens in die C–H-Bindung einer Methylgruppe des Mesitylrestes entsteht.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Enolat-Bildung: 0.20 mmol **Z-1a,b** bzw. **E-1a** werden unter Reinststickstoff in 0.5 ml absol. $[\text{D}_8]\text{THF}$ bzw. $[\text{D}_{18}]\text{HMPT}$ gelöst und mit 0.30–0.75 mmol Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydrid versetzt. (Anstelle von KH kann auch Kalium-*tert*-butylat eingesetzt werden.) ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Messungen erlauben, die Enolatbildung bei Raumtemperatur zu verfolgen. Die Gleichgewichtslagen lassen sich dabei aus der Integration der ^1H -NMR-Signale ermitteln. Der Endpunkt der Gleichgewichtseinstellung ist in vielen Fällen schon nach wenigen Minuten erreicht; die Äquilibrierung kann jedoch auch Stunden oder Tage in Anspruch nehmen. Am längsten dauert die Gleichgewichtseinstellung bei **Z-1a**/LiH/HMPT mit ca. 3 Tagen. Die kinetischen Messungen wurden thermostatisiert bei 295 ± 1 K durchgeführt.

Zur Charakterisierung der Enolate dienen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Li, Na, K [**Z,E-2a**] siehe Tab. 4 und 5.

Lithiumenolat von (*Z*)-3-Hydroxy-3-phenyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-methylester Li[Z-2b]: ^1H -NMR (HMPT): δ = 2.00 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.13 (s, 3H, *p*-CH₃), 3.37 (s, 3H, OCH₃), 6.57 (s, 2H, arom. H, Mesityl), 6.88, m, 2H/6.93, m, 1H/7.07, m, 2H (*m*-, *p*-, *o*-H, Phenyl). — ^{13}C -NMR (HMPT): δ = 21.0 (*p*-CH₃), 21.1 (*o*-CH₃), 48.8 (OCH₃), 91.7 (C-2), 126.0/127.4/127.9 (doppelte arom. CH), 126.4 (aromat. CH), 134.0 (C_p von Mesityl), 138.5 (C_o von Mesityl), 139.3/146.5 (C_i), 169.9 (C-1), 182.2 (C-3).

Natriumenolat Na[Z-2b]: ^1H -NMR (HMPT): δ = 2.03 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.12 (s, 3H, *p*-CH₃), 3.34 (s, 3H, OCH₃), 6.54 (s, 2H, arom. H, Mesityl), 6.85, m, 2H/6.90, m, 1H/7.06, m, 2H (*m*-, *p*-, *o*-H, Phenyl). — ^{13}C -NMR (HMPT): δ = 21.0 (*o*-CH₃), 21.2 (*p*-CH₃), 48.5 (OCH₃), 91.5 (C-2), 125.9/127.3/127.9 (doppelte arom. CH), 126.1 (aromat. CH), 132.5 (C_p von Mesityl), 138.5 (C_o von Mesityl), 140.2/147.4 (C_i), 169.5 (C-1), 182.7 (C-3).

Kaliumenolat K[Z-2b]: ^1H -NMR (HMPT): δ = 2.04 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.12 (s, 3H, *p*-CH₃), 3.35 (s, 3H, OCH₃), 6.54 (s, 2H, arom. H, Mesityl), 6.85 m, 3H (*m*-, *p*-H, Phenyl), 7.09 (m, 2H, *o*-H, Phenyl). — ^{13}C -NMR (HMPT): δ = 21.0 (*p*-CH₃), 21.3 (*o*-CH₃), 48.3 (OCH₃), 125.8/127.2/127.9 (doppelte arom. CH), 125.8 (aromat. CH), 132.1 (C_p von Mesityl), 138.6 (C_o von Mesityl), 140.7/147.8 (C_i), 168.7 (C-1), 182.1 (C-3).

Natriumenolat von (*E*)-3-Hydroxy-3-phenyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-methylester Na[E-2b]: ^1H -NMR (HMPT): δ = 2.17 (s, 6H, *o*-CH₃), 3.13 (s, 3H, OCH₃), 6.60 (s, 2H, arom. H, Mesityl), die übrigen Signale sind durch die Hauptkomponente verdeckt. — ^{13}C -NMR (HMPT): δ = 21.0 (*o*-CH₃), 21.2 (*p*-CH₃), 48.0 (OCH₃), 124.8 (aromat. CH), 125.6/126.6/128.3 (doppelte arom. CH), 130.8 (C_p von Mesityl), 138.6 (C_o von Mesityl), 141.6/151.0 (C_i), 168.9 (C-1), 183.9 (C-3).

Kaliumenolat K[E-2b]: ^1H -NMR (HMPT): δ = 2.19 (s, 6H, *o*-CH₃), 3.16 (s, 3H, OCH₃), 6.63 (s, 2H, arom. H, Mesityl), die übrigen Signale sind durch die Hauptkomponente verdeckt. — ^{13}C -NMR (HMPT): δ = 20.7 (*o*-CH₃), 21.1 (*p*-CH₃), 47.9 (OCH₃), 124.8 (aromat. CH), 125.9/127.0/128.1 (doppelte arom. CH), 131.5 (C_p von Mesityl), 138.6 (C_o von Mesityl), 141.1/150.6 (C_i), 168.7 (C-1), 183.9 (C-3).

Die Enolatbildung **Z-1c** → **Z/E-2c** wird ganz analog mit Natriumhydrid vollzogen. In THF beobachtet man bei Raumtemp. scharfe ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale, die sich bei Erniedrigung der Meßtemperatur auf –90°C stark verbreitern, ohne daß der Koaleszenzpunkt erreicht wird. Das entsprechende Experiment in HMPT führt dagegen zu einem Koaleszenzpunkt von +65°C, bezogen auf die *tert*-Butylgruppen. Bei 7°C ist man im Bereich des langsamen Austauschs. Das *E/Z*-Verhältnis beträgt 62:38. Die Kernresonanzdaten sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Tab. 6. ^{13}C -/ ^1H -NMR-Daten der Natriumenolate **2c** (δ -Werte, bez. auf TMS)

	$[\text{D}_8]\text{THF}$ 298 K		$[\text{D}_{18}]\text{HMPT}$ 338 K	
			280 K	
			E	Z
<i>tert</i> -Butyl- CH_3	30.2/0.85	29.3/0.94	29.8/0.78	28.3/1.31
<i>tert</i> -Butyl- C_q	43.5	42.0	41.5	42.3
<i>o</i> - CH_3	21.9/2.12	21.0/2.04	21.6/2.06	21.1/1.97
<i>p</i> - CH_3	21.2/2.19	21.0/2.16	21.1/2.20	20.9/2.12
OCH_3	49.4/3.28	48.3/3.21	47.9/3.24	49.1/3.16
C_i	140.2	137.8	144.5	137.7
C_o	140.0	139.0	139.2	138.1
C_m	127.9/6.69	126.9/6.59	127.2/6.68	126.3/6.50
C_p	134.4	132.0	133.1	130.0
C-1	172.0	169.0	166.5	169.5
C-2	92.6	89.9	88.6	90.0
C-3	193.7	191.0	192.7	190.5

Umsetzung der Enolate mit Elektrophilen: Eine 0.5 M Enolatlösung $\text{Li}[\text{Z-2a}]/\text{THF}$, $\text{Li}[\text{E-2a}]/\text{THF}$, $\text{Li}[\text{E/Z-2a}]/\text{HMPT}$, $\text{Na}[\text{E-2a}]/\text{HMPT}$, $\text{K}[\text{E-2a}]/\text{HMPT}$ bzw. $\text{K}[\text{E/Z-2b}]/\text{HMPT}$ wird mit einem 5- bis 8-fachen Überschuß von Chlortrimethylsilan, Acetylchlorid bzw. Methyljodid versetzt und bei Raumtemp. ca. 1 h gerührt. Es entstehen in quantitativer Ausbeute die Enolechter **3a**, **5a**, **5b** bzw. die Enolester **4a**. Die Protonenresonanz der Rohprodukte zeigt, daß die Konfiguration bei **3a**, **4a** und **5a** der Konfiguration des eingesetzten Enolats entspricht. Aus dem 83:17-Gleichgewichtsgemisch von $\text{K}[\text{Z-2b}]/\text{K}[\text{E-2b}]$ entsteht dagegen ein 32:68-Gemisch von **Z-5b/E-5b**. Zur Aufarbeitung gibt man die Rohprodukte von **4a**, **5a**, **b** in Wasser (zerstört das überschüssige Acetylchlorid mit NaHCO_3) und extrahiert zweimal mit der jeweils äquivalenten Menge Diethylether. Die mit MgSO_4 getrocknete Etherphase wird an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert, wobei im Fall von konfigurationsreinen Produkten eine kurze Säule (15 \times 2,5 cm) genügt. Bei Isomerentrennungen sollte man pro 100 mg **Z/E**-Gemisch ca. 50 g Kieselgel verwenden. Die rohen Silylether **3a** werden im Rotationsverdampfer von den flüchtigen Anteilen befreit und einer Flash-Chromatographie (2 \times 18 cm Kieselgel, CH_2Cl_2) unterzogen. Zur Umkristallisation von **3**, **4**, **5a**, **5b** kann man gegebenenfalls wasserfreien Petrolether (50–70°C) verwenden.

(Z)-2,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-3-(trimethylsilyloxy)-2-propensäure-methylester (Z-3a): Reinausb. aus $\text{Li}[\text{Z-2a}]$ 87%, Schmp. 104°C. — IR (KBr): 2950 cm^{-1} , 2920, 1700, 1605, 1590, 1430, 1250, 1230, 1210, 1170, 1100, 1010, 865. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.05 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.04, s, 6H/2.08, s, 6H (*o*- CH_3), 2.16 (s, 6H, *p*- CH_3), 3.67 (s, 3H, OCH_3), 6.63, s, 2H/6.66, s, 2H (aromat. H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 20.5/20.9 (*o*- CH_3), 20.9/20.9 (*p*- CH_3), 51.3 (OCH_3), 117.7 (C-2), 128.4/128.7 (C_m), 131.3/133.4 (C_i), 136.3/137.8 (C_p), 136.4/137.8 (C_o), 156.9 (C-3), 168.3 (C-1). — MS (70 eV): m/z (%) = 410 (77, M^+ , Si-Muster), 395 (80), 379 (32), 186 (35), 147 (100), 119 (34), 73 (77).

$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{Si}$ (410.6) Ber. C 73.13 H 8.35
Gef. C 73.39 H 8.23

(E)-2,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-3-(trimethylsilyloxy)-2-propensäure-methylester (E-3a): Reinausb. aus $\text{Li}/\text{Na}[\text{E-2a}]$ 96–97%, Schmp. 143°C. — IR (KBr): 2950 cm^{-1} , 2920, 1705, 1610, 1590, 1430, 1290, 1250, 1170, 1100, 1040, 970, 850, 755. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = –0.20 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.31, s, 6H/2.38, s, 6H (*o*- CH_3), 2.33 (s, 6H, *p*- CH_3), 3.49 (s, 3H, OCH_3), 6.90, s, 2H/6.91, s, 2H (aromat. H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.4 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 20.4/20.7 (*o*- CH_3), 21.0/21.1 (*p*- CH_3), 51.1 (OCH_3), 114.5 (C-2), 127.8/128.3

(C_m), 132.3/134.9 (C_i), 135.3/136.8 (C_o), 135.9/137.7 (C_p), 161.1 (C-3), 167.6 (C-1). — MS (70 eV): m/z (%) = 410 (66, M^+ , Si-Muster), 395 (61), 379 (28), 147 (49), 73 (100).

$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{Si}$ (410.6) Ber. C 73.13 H 8.35
Gef. C 73.14 H 8.21

Das aus $\text{Li}[\text{Z-2a}]/\text{Li}[\text{E-2a}]$ in HMPT erhaltene Gemisch **Z-3a/E-3a** hat laut $^1\text{H-NMR}$ die Zusammensetzung 40:60, was dem Enolatverhältnis entspricht.

(Z)-3-Acetoxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-methylester (Z-4a): Reinausb. aus $\text{Li}[\text{Z-2a}]$ 96%, Schmp. 137°C. — IR (KBr): 2950 cm^{-1} , 2920, 1755, 1710, 1610, 1440, 1420, 1360, 1230, 1200, 1160, 1060, 1010, 855, 790. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.06, s, 6H/2.16, s, 6H (*o*- CH_3), 2.17, s, 3H/2.18, s, 3H (*p*- CH_3), 2.18 (s, 3H, COCH_3), 3.70 (s, 3H, OCH_3), 6.68, s, 2H/6.70, s, 2H (aromat. H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.2/20.6 (*o*- CH_3), 20.7/20.9 (*p*- CH_3), 20.9 (COCH_3), 52.0 (OCH_3), 125.0 (C-2), 128.6/128.8 (C_m), 129.5/130.2 (C_i), 137.2/138.6 (C_p), 137.3/137.5 (C_o), 153.2 (C-3), 166.7 (COCH_3), 168.5 (C-1). — MS (70 eV): m/z (%) = 380 (36, M^+), 338 (23), 307 (23), 186 (84), 147 (100), 119 (24).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (380.5) Ber. C 75.76 H 7.42
Gef. C 75.65 H 7.44

(E)-3-Acetoxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-methylester (E-4a): Reinausb. aus $\text{Na}[\text{E-2a}]$ in HMPT 92%, Schmp. 164°C. — IR (KBr): 2950 cm^{-1} , 2920, 1750, 1715, 1600, 1430, 1360, 1270, 1195, 1160, 1050, 865, 855. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.73 (s, 3H, COCH_3), 2.28, s, 3H/2.29, s, 3H (*p*- CH_3), 2.32, s, 6H/2.45, s, 6H (*o*- CH_3), 3.50 (s, 3H, OCH_3), 6.87, s, 2H/6.88, s, 2H (aromat. H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.5/20.5 (*o*- CH_3), 20.5 (COCH_3), 21.0/21.1 (*p*- CH_3), 51.9 (OCH_3), 124.9 (C-2), 128.3/128.5 (C_m), 130.4/131.3 (C_i), 136.9/137.3 (C_p), 137.2/138.6 (C_o), 156.3 (C-3), 166.2 (COCH_3), 167.1 (C-1). — MS (70 eV): m/z (%) = 380 (26, M^+), 338 (16), 307 (17), 186 (73), 147 (100), 119 (26).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (380.5) Ber. C 75.76 H 7.42
Gef. C 75.51 H 7.46

(Z)-3-Methoxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-methylester (Z-5a): Reinausb. aus $\text{Li}[\text{Z-2a}]$ 95%, Schmp. 124°C. — IR (KBr): 2960 cm^{-1} , 2920, 1715, 1610, 1440, 1230, 1210, 1090, 850. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.06, s, 6H/2.12, s, 6H (*o*- CH_3), 2.14, s, 3H/2.17, s, 3H (*p*- CH_3), 3.39 (s, 3H, Ether- OCH_3), 3.67 (s, 3H, Ester- OCH_3), 6.64, s, 2H/6.67, s, 2H (aromat. H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.5/20.7 (*o*- CH_3), 20.9/21.0 (*p*- CH_3), 51.5 (Ester- OCH_3), 56.3 (Ether- OCH_3), 116.7 (C-2), 128.4/128.6 (C_m), 129.0/130.8 (C_i), 136.4/138.3 (C_p), 137.4/137.8 (C_o), 160.6 (C-3), 168.4 (C-1). — MS (70 eV): m/z (%) = 352 (100, M^+), 321 (48), 289 (27), 261 (48), 246 (24), 119 (33).

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (352.5) Ber. C 78.38 H 8.01
Gef. C 78.35 H 7.89

(E)-3-Methoxy-2,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-methylester (E-5a): Reinausb. 94%, Schmp. 182°C. — IR (KBr): 2960 cm^{-1} , 2940, 2910, 1700, 1615, 1600, 1440, 1430, 1270, 1220, 1180, 1100, 860, 785. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.30, s, 6H/2.34, s, 6H (*o*- CH_3), 2.33, s, 3H/2.34, s, 3H (*p*- CH_3), 3.26 (s, 3H, Ether- OCH_3), 3.46 (s, 3H, Ester- OCH_3), 6.95, s, 2H/6.96, s, 2H (aromat. H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.4/20.8 (*o*- CH_3), 21.1/21.2 (*p*- CH_3), 51.3 (Ester- OCH_3), 55.1 (Ether- OCH_3), 110.4 (C-2), 128.2/128.4 (C_m), 130.7/131.8 (C_i), 135.7/137.1 (C_p), 136.4/138.3 (C_o), 165.2 (C-3), 167.4 (C-1). — MS (70 eV): m/z (%) = 352 (100, M^+), 321 (42), 289 (25), 261 (39), 119 (25).

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (352.5) Ber. C 78.38 H 8.01
Gef. C 78.31 H 8.11

Das Gleichgewichtsgemisch Li[Z-2a]/Li[E-2a] in HMPT liefert laut ¹H-NMR die Methylether Z-5a und E-5a im Verhältnis 39:61, was genau der Enolat-Zusammensetzung entspricht.

(Z)-3-Methoxy-3-phenyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-methylester (Z-5b): Reinausb. 32% aus K[Z-2b]/K[E-2b] 83:17 in HMPT, Schmp. 72°C. — IR (KBr) = 2920 cm⁻¹, 2860, 1710, 1440, 1220, 1100, 790, 770, 700. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.10 (s, 6H, o-CH₃), 2.20 (s, 3H, p-CH₃), 3.60 (s, 3H, Ether-OCH₃), 3.71 (s, 3H, Ester-OCH₃), 6.71 (s, 2H, arom. H, Mesityl), 7.15 (m, 5H, Phenyl). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.1 (o-CH₃), 21.0 (p-CH₃), 51.7 (Ester-OCH₃), 59.1 (Ether-OCH₃), 116.2 (C-2), 127.9/128.3/128.6 (doppelte arom. CH), 129.1 (C_p, Phenyl), 131.6/133.7 (C_p, Phenyl, Mesityl), 137.0 (C_p, Mesityl), 137.4 (C_o, Mesityl), 160.6 (C-3), 168.1 (C-1). — MS (70 eV): m/z (%) = 310 (62, M⁺), 278 (47), 220 (26), 219 (100), 105 (24).

C₂₀H₂₂O₃ (310.2) Ber. C 77.42 H 7.10
Gef. C 77.54 H 7.07

(E)-3-Methoxy-3-phenyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-propensäure-methylester (E-5b): Reinausb. 68% aus K[Z-2b]/K[E-2b] 83:17 in HMPT, Schmp. 94°C. — IR (KBr): 2940 cm⁻¹, 2840, 1700, 1610, 1290, 1100, 790, 760, 700. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.25 (s, 6H, o-CH₃), 2.30 (s, 3H, p-CH₃), 3.29 (s, 3H, Ether-OCH₃), 3.42 (s, 3H, Ester-OCH₃), 6.92 (s, 2H, arom. H, Mesityl), 7.40 (m, 2H)/7.48 (m, 3H), (Phenyl). — ¹³C-NMR: (CDCl₃): δ = 20.0 (o-CH₃), 21.1 (p-CH₃), 51.3 (Ester-OCH₃), 57.1 (Ether-OCH₃), 111.6 (C-2), 128.1/128.3/128.7 (doppelte arom. CH), 129.2 (C_p, Phenyl), 131.9/134.6 (C_i), 136.6 (C_p, Mesityl), 136.9 (C_o, Mesityl), 165.0 (C-3), 168.3 (C-1). — MS (70 eV): m/z (%) = 310 (63, M⁺), 278 (50), 220 (24), 219 (100), 105 (22).

C₂₀H₂₂O₃ (310.2) Ber. C 77.42 H 7.10
Gef. C 77.43 H 7.15

CAS-Registry-Nummern

Z-1a: 95694-48-7 / E-1a: 95694-47-6 / Z-1b: 112794-65-7 / Z-1c: 112794-66-8 / 2a · Li: 112794-67-9 / 2a · Na: 112794-68-0 / 2a · K:

112794-69-1 / 2b · Li: 112794-70-4 / 2b · Na: 112794-71-5 / 2b · K: 112794-72-6 / 2c · Na: 112794-73-7 / Z-3a: 112794-74-8 / E-3a: 112794-75-9 / Z-4a: 112794-76-0 / E-4a: 112794-77-1 / Z-5a: 112794-78-2 / E-5a: 112794-79-3 / Z-5b: 112794-80-6 / E-5b: 112794-81-7 / 5,7-Dimethyl-2-pivaloyl-1-indanon: 112794-83-9 / 2-Diazo-4,4-dimethyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-pentandion: 111114-29-5 / 4,4-Dimethyl-3-oxo-2-(2,4,6-trimethylphenyl)pentensäure-methylester: 112794-82-8

¹) Vgl. dazu z. B. die Diastereoselektivität als Funktion der Enolat-Geometrie in folgenden Übersichtsartikeln: D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* **13** (1982) 1; L. H. Heathcock, *Science* **214** (1981) 395, und T. Mukaiyama, *Org. React.* **28** (1982) 203.

²) H. Meier, W. Lauer, V. Krause, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3382; H. Meier, W. Lauer, F. U. Scholter, *Angew. Chem.* **97** (1985) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 350.

³) L. M. Jackman, B. C. Lange, *Tetrahedron* **33** (1977) 2737, und dort zitierte Literatur.

⁴) Vgl. auch C. Cambillau, F. Guibe, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 634.

⁵) Das gängigste, allerdings nicht unumstrittene Modell dafür ist der sog. Ireland-Mechanismus: R. E. Ireland, R. H. Müller, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2868.

⁶) Das System Kalium-*tert*-butylat/*tert*-Butylalkohol verhält sich hier prinzipiell analog, obwohl dabei im Gegensatz zu KH die Möglichkeit zur Reprotonierung besteht, und damit ein zusätzlicher Isomerisierungsprozeß über die Ketoform ins Spiel kommen könnte.

⁷) Vgl. R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 2617.

⁸) Vgl. E. J. Corey, A. W. Gross, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 495.

⁹) Vgl. dazu H.-H. Vogt, R. Gompper, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2884.

¹⁰) Die eindeutige Zuordnung von C-1 und C-3 ist hier und im folgenden mit Hilfe selektiver Entkopplungsexperimente (SFD) abgesichert worden.

¹¹) R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry*, Academic Press, New York 1972.

¹²) W. Lauer, V. Krause, H. Wengenroth, H. Meier, *Chem. Ber.* **121** (1988) 465.

[342/87]