

43. Zum Mechanismus der sequentiellen Radikal-Cyclisierung von (Bromomethyl)silyl-ethern terpenoider Alkohole

von Ivo Lakomy¹⁾ und Rolf Scheffold*

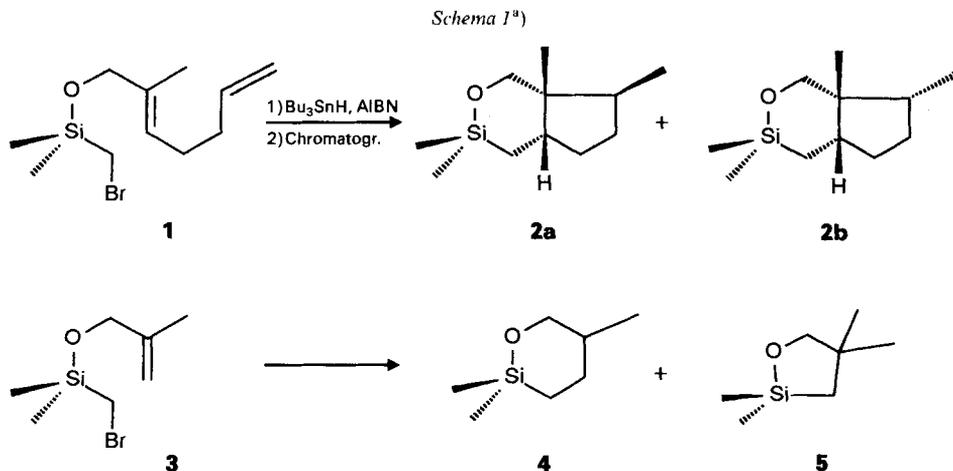
Institut für organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(21.XII.92)

On the Mechanism of Sequential Radical Cyclization of (Bromomethyl)silyl Ethers of Terpenoid Alcohols

The cyclic products of the Bu_3SnH -promoted radical reaction of (*E*)-1-[(bromomethyl)dimethylsilyloxy]-2-methylhept-2-ene (**6**) consists to 98% of a 1:2 mixture of (\pm)-(4*RS*,5*RS*)- and (\pm)-(4-*RS*,5*SR*)-4-butyl-2,2,5-trimethyl-1-oxa-2-silacyclohexane (**8a** and **8b**, respectively). It is, therefore, concluded that the 6-'*endo*' \rightarrow 5-'*exo*' tandem cyclization of the 5-methyl-3-oxa-2-siladeca-5,9-dien-1-yl radical (reaction 1 \rightarrow 2) is not necessarily a concerted process, but may be explained as a sequence of individual steps *via* free-radical intermediates.

Einleitung. – Die Regioselektivität des Ringschlusses von (Hex-5-en-1-yl)-Radikalen [1] und (Silahex-5-en-1-yl)-Radikalen [2] ist gut untersucht. In diesem Zusammenhang ist das Resultat der kürzlich von uns beschriebenen, Bu_3SnH -induzierten Radikal-Reduktion des (Bromomethyl)silyl-ethers **1** bemerkenswert [3]²⁾ (Schema 1). Die Bildung von **2a** und **2b** im Verhältnis von *ca.* 1:2 als einzige Cyclisierungsprodukte von **1** war unerwartet,



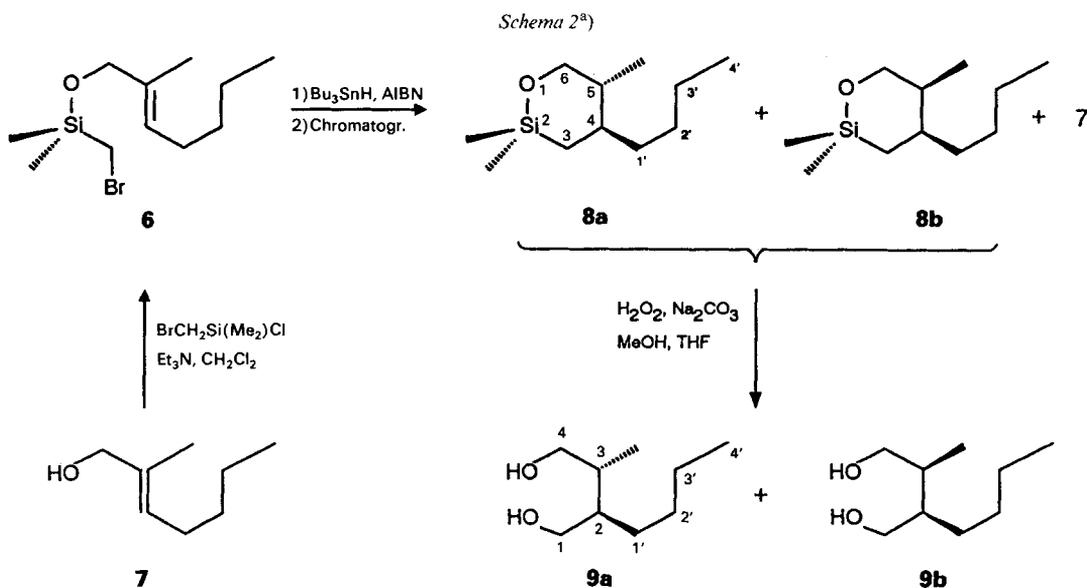
^{a)} Nur je ein Enantiomer von racemischem **2a** und **2b** ist dargestellt.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von *I. L.*, Universität Bern, 1991.

²⁾ In Schema 3 der Arbeit [3] ist (*t*-Bu) Me_2Si für die Formeln der Verbindungen **10** und **11** durch (*t*-Bu) Me_2SiO zu ersetzen.

denn die entsprechende Reaktion des (Bromomethyl)silyl-ethers **3** von 2-Methylprop-2-en-1-ol ergab nach *Nishiyama* und Mitarbeitern ein Gemisch der cyclischen 6- und 5-Ring-Silyl-ether **4** und **5** im Verhältnis von 2:1 [4] (*Schema 1*). Da zudem bekannt war, dass (3-Oxa-2-silohex-5-en-1-yl)-Radikale bevorzugt kinetisch kontrollierte Ringschluss-Reaktionen eingehen [2], könnte die Bildung von **2** als Resultat einer (allenfalls konzentriert verlaufenden [5]) (6-‘endo’→5-‘exo’)-Tandem-Cyclisierung gedeutet werden. Zur Klärung der Frage, ob in der Reaktion **1** → **2** die endständige Doppelbindung in **1** einen dirigierenden Einfluss auf die Regioselektivität des ersten Ringschlusses bewirkt, wurde zum Vergleich die Reaktion eines analogen Silyl-ethers **6** mit endständig abgesättigter Kette untersucht.

Resultate und Diskussionen. – Der (Bromomethyl)silyl-ether **6** (Isomerenverhältnis (E)/(Z) = 7:1) war in drei Stufen leicht zugänglich: *i*) Epoxidation von Isopren [6], *ii*) Cu¹-katalysierte Addition von Propyllithium an (2E)-2-Methylhept-2-en-1-ol (**7**) [7], *iii*) Silylierung mit (Bromomethyl)chlorodimethylsilan [4]. Die Radikal-Reaktion von **6** nach der Zinnhydrid-Methode [8] wurde unter den gleichen Bedingungen wie für die Cyclisierung **1** → **2** durchgeführt (langsame Zugabe einer Lösung von Bu₃SnH und 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN) in Benzol zu **6** in kochendem Benzol; *Schema 2*). ‘Flash’-



^a) Nur je ein Enantiomer von racemischen **8a** und **8b** ist dargestellt.

Chromatographie (Et₂O/Pentan 1:4, Silicagel) des Rohprodukts ergab eine farblose, ölige apolare Fraktion (*R_f* 0,50; 29% berechnet als C₁₁H₂₄OSi bzgl. **6**) und den Alkohol **7** (*R_f* = 0,08; 62% bzgl. **6**), entstanden durch Reduktion von **6** zum Trimethylsilyl-ether [9] und Hydrolyse an Silicagel. Gemäss anal. GS und GC/MS bestand die apolare Fraktion zu 98% aus einem Gemisch zweier Stereoisomere **8a** und **8b** im Verhältnis von *ca.* 1:2. Da

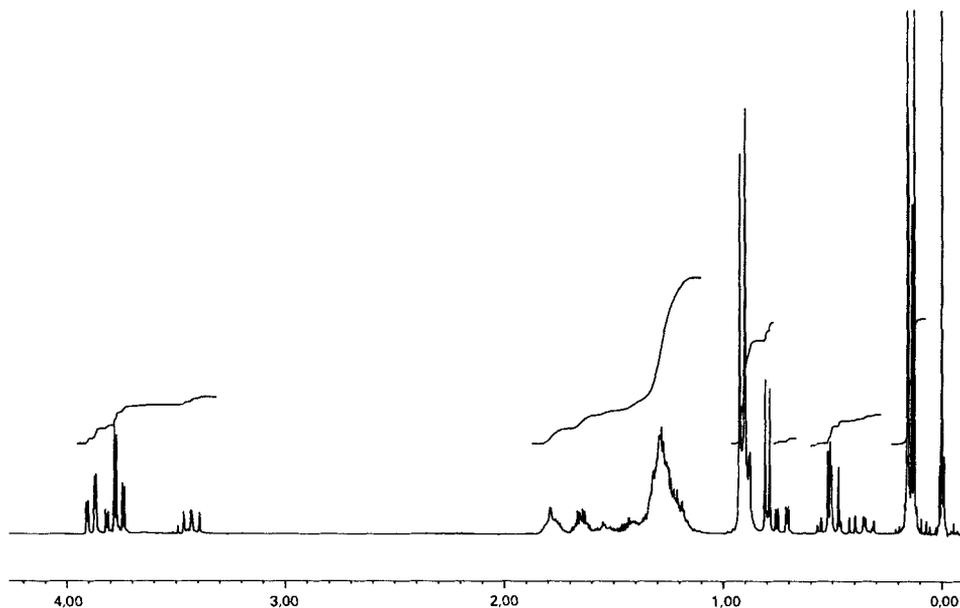


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Übersichtsspektrum (300 MHz, CDCl_3) des Gemisches **8a/8b**. δ in ppm.

8a/8b präparativ nicht zu trennen war, gelangte das Gemisch direkt zur NMR-Analyse. Im $^1\text{H-NMR}$ -Übersichtsspektrum (Fig. 1) sind neben den Signalen von **8a** und **8b** keine Signale auszumachen, die auf ein 5Ring-Cyclisierungsprodukt hindeuten; es fehlt beispielsweise das *s* einer angulären Me-Gruppe. Charakteristisch für die Strukturzuordnung als (\pm) -(4*RS*,5*RS*)- bzw. (\pm) -(4*RS*,5*SR*)-4-Butyl-2,2-dimethyl-5-methyl-1-oxa-2-silacyclohexan (**8a** bzw. **8b**) sind die *d* von Me–C(5) bei $\delta = 0,80$ bzw. $0,91$ (letzteres überlagert von *t*'s von Me(4')), vor allem aber die *AB*-Teile von Kopplungssystemen höherer Ordnung, die vereinfachend als *ABX*-Systeme gedeutet sind (Fig. 2; Zuordnungen aufgrund von ^1H , ^1H - und ^1H , ^{13}C -COSY-Spektren).

Der *AB*-Teil $\text{CH}_2(6)$ des *ABX*-Systems an C(6) und C(5) bei 3,38–3,92 ppm (Fig. 2a) zeigt für **8a** Kopplungskonstanten geminaler H an C(6) ($J_{\text{gem}} = 11,4$ Hz) und vicinaler H ($J_{\text{aa}} = 9,8$ bzw. $J_{\text{ae}} = 3,5$ Hz) und für **8b** entsprechend $J_{\text{gem}} = 11,2$, $J_{\text{ae}} = 2,9$ und $J_{\text{ee}} = 2,3$ Hz. Der *AB*-Teil $\text{CH}_2(3)$ des *ABX*-Systems an C(3) und C(4) bei 0,3–0,8 ppm (Fig. 2b) zeigt für **8a** und **8b** die erwartete grosse Kopplungskonstante geminaler H ($J_{\text{gem}} = 14,3$ bzw. $14,5$ Hz) und vicinale Kopplungen ($J_{\text{aa}} = 11,5$ bzw. $11,5$ Hz, $J_{\text{ae}} = 3,4$ bzw. $5,1$ Hz). Die Zuordnung steht in Übereinstimmung mit den im $^{13}\text{C-NMR/DEPT}$ -Spektrum gefundenen Strukturelementen.

Die Oxidation des Gemisches **8a/8b** nach *Tamao* und *Kumada* [10] mit H_2O_2 ergab in 84% Ausbeute das Gemisch zweier Diole **9a/9b** als farbloses, präparativ nicht trennbares Öl (Schema 2). Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen ausschliesslich die für das (1:2)-Gemisch von (\pm) -(2*RS*,3*RS*)- und (\pm) -(2*RS*,3*SR*)-2-Butyl-3-methylbutan-1,4-diol (**9a** bzw. **9b**) erwarteten Signale (Zuordnungen aufgrund von ^1H , ^1H - und ^1H , ^{13}C -COSY-Spektren).

Der Befund, wonach die Bu_3SnH -induzierte Radikal-Reaktion von **6** neben Alkohol **7** nur die Produkte **8a/8b** eines 6-*'endo'*-Ringschlusses liefert, zeigt auf, dass die nacheinander geschalteten 6-*'endo'*- \rightarrow 5-*'exo'*-Cyclisierungsschritte der Tandem-Reaktion **1** \rightarrow **2** nicht obligat konzentriert verlaufen. Sequentielle Radikal-Cyclisierungen lassen sich je-

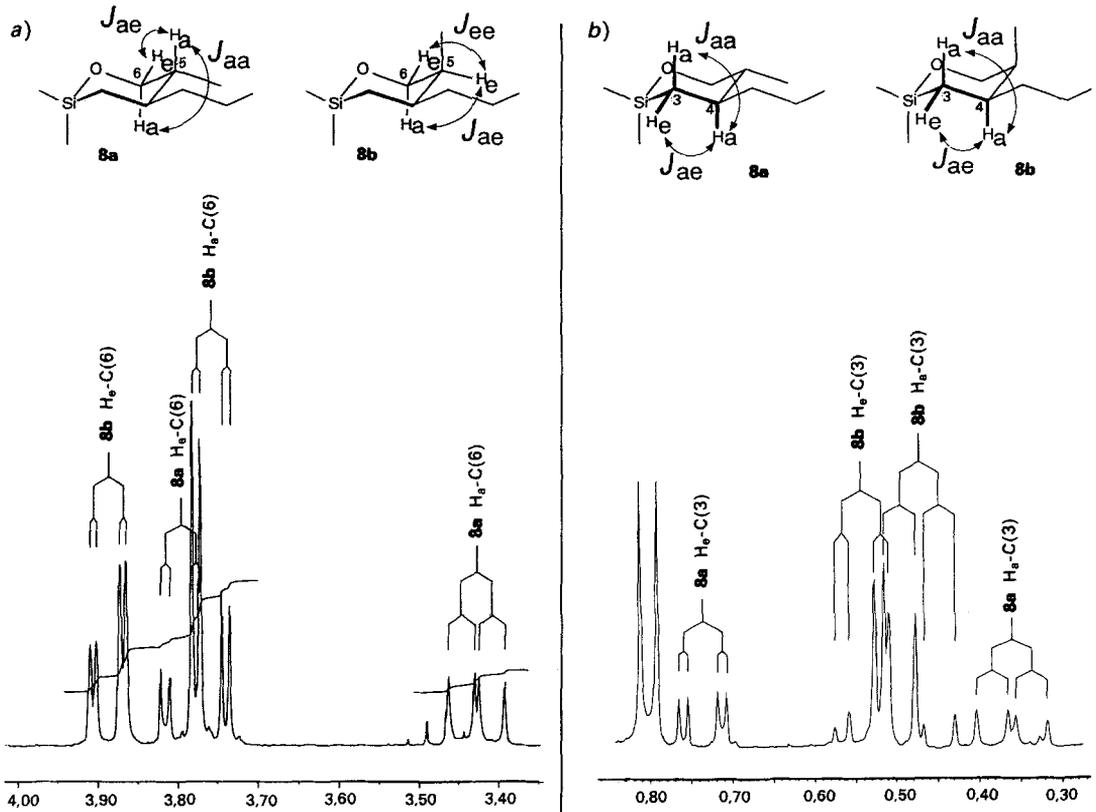


Fig. 2. Ausschnitte des ¹H-NMR-Spektrums (300 MHz, CDCl₃) des Gemisches 8a/8b: AB-Teile der ABX-Kopplungssysteme von a) CH₂(6) und b) CH₂(3)

doch widerspruchsfrei als stufenweise Prozesse *via* transiente freie Radikal-Zwischenprodukte interpretieren.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [3]. Ausserdem: Chemikalien und Lsgm.: Benzol, CH₂Cl₂, Et₃N, *Fluka puriss p. a.*, Li mit 0,5% Na (50–200 μm), CuI (gereinigt nach [11]) und alle weiteren Chemikalien und Lsgm. *Fluka purum*. Anal. GC: *Hewlett-Packard-5790*-Gaschromatograph; *SE-54* (1% Vinyl, 5% Phenyl, Methylsilicon) sowie 40% Heptakis(2,3,6-tri-*o*-propyl)-β-cyclodextrin in *OV-1701*, 20 m (*df* = 0,15 μm) und *HP-1* (Methylsilicon), 12 m (*df* = 0,33 μm); Flammenionisationsdetektor (FID); Gehalt in % der relativen Peakflächen. Präp. GC: *Perkin-Elmer-Sigma-3*-Gaschromatograph; 5% *Carbowax 4000* oder 5% *XE-60* auf *Chromosorb G-AW-DMCS*, 2 m, 80–100 mesh. DC: DC-Fertigfolien *Alugram® Sil G/UV₂₅₄* von *Macherey-Nagel*, D-5160 Düren; Detektion mit H₂SO₄/Vanillin. 'Flash'-Chromatographie (FC): Silicagel für FC von *Baker*. IR: *Perkin-Elmer-782*-Spektrometer. ¹H-NMR: *Bruker-AC-300*-Spektrometer (300 MHz), TMS (= 0 ppm) als interner Standard. MS: *Varian-MAT-CH-7A*-Spektrometer, Ionisierungsenergie 70 eV.

(*E*)-2-Methylhept-2-en-1-ol (**7**). Zu 1,88 g (0,27 mol) Li in 20 ml abs. Et₂O wurden unter N₂ innert 40 min bei –20 bis –25° 14,75 g (0,12 mol) 1-Bromopropan in 70 ml abs. Et₂O getropft (Start der Reaktion bei RT. durch Zugabe von 5 ml Bromidlsg. → nach ca. 3 min leichte Trübung der Lsg. und Li-Metall glänzend). Die rosarote, leicht trübe Lsg., wurde 1 h bei –20° gerührt, dann unter N₂ durch eine G2-Fritte in einen Tropftrichter transferiert und innert 1 h in eine Suspension von 10,20 g (53,6 mmol) CuI in 20 ml abs. Et₂O bei –50 bis –60° getropft. Nach 1 h Rühren des rotbraunen Cuprat-Reagens bei –50° wurden 4,16 g (44,6 mmol) 3,4-Epoxy-3-methylbut-1-en [**6**] innert 1 h bei –20 bis –30° zugetropft und dann 1,5 h bei –20° gerührt. Nach Hydrolyse mit ges. NH₄Cl/H₂O-Lsg. bei –30° wurde das Gemisch mit 10% NH₃-Lsg. versetzt, bis eine klare, dunkelblaue Lsg. entstanden war, die 3× mit Et₂O extrahiert wurde. Die vereinigten Et₂O-Extrakte wurden mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄ und eingedampft. Destillation des Rohproduktes über eine Spaltrohr-Kolonne (Fisher MMS 202; Sdp. 57,7–59,0°/0 mbar) ergab 5,22 g (91%) **7** ((*E*/*Z*) 7:1). Farbloses Öl. *R*_f 0,41 (Et₂O/Pentan 2:5). GC (SE-54, 40–250°, 3°/min): *t*_R 13,2 (13% (*Z*)-Isomer), 13,9 (84% (*E*)-Isomer). IR (Film): 3330s (br.), 2960–2910s, 2880–2840s, 1670w, 1460s, 1440 (sh), 1380m, 1300w, 1225w, 1190 (sh), 1115 (sh), 1075m, 1010s, 950 (sh), 845m, 815w, 765w, 725w, 600w. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): (*E*)-Isomer: 5,45–5,36 (m, H–C(3)); 4,00 (s, CH₂(1)); 2,09–1,98 (m, CH₂(4)); 1,67 (br. s, Me–C(2)); 1,56–1,46 (br. s, OH); 1,38–1,25 (m, CH₂(5), CH₂(6)); 0,90 (t, *J* = 7,0, Me(7)); (*Z*)-Isomer: 5,34–5,27 (m, H–C(3)); 4,13 (s, CH₂(1)); 1,81–1,78 (m, Me–C(2)). ¹³C-NMR (75,5 MHz, CDCl₃): (*E*)-Isomer: 134,6 (C(2)); 126,6 (C(3)); 69,1 (C(1)); 31,7, 27,3, 22,4 (C(4), C(5), C(6)); 14,0 (C(7)); 13,6 (Me–C(2)). GC-MS (SE-54, (*E*)-Isomer): 129 (< 1), 128 (10, M⁺), 113 (< 1, [M – Me]⁺), 111 (1, [M – OH]⁺), 110 (6, [M – H₂O]⁺), 97 (15), 95 (11), 86 (10), 85 (12), 81 (10), 71 (85), 69 (12), 68 (14), 67 (12), 58 (26), 57 (38), 55 (88), 43 (100), 41 (58), 39 (26).

(*E*)-1-[(Bromomethyl)dimethylsilyloxy]-2-methylhept-2-en (**6**). Zu einer Lsg. von 1,32 g (10,3 mmol) **7**, 1,4 ml (10,3 mmol) (CH₂Br)Me₂SiCl und 10 mg 4-(Dimethylamino)pyridin in 15 ml abs. CH₂Cl₂ wurden innert 30 min bei 0–5° 1,5 ml (10,7 mmol) Et₃N getropft. Dabei bildete sich ein weisser Niederschlag. Nach 3,5 h Rühren bei 0–5° wurde das Gemisch über Celite filtriert, mit Pentan nachgewaschen und eingedampft. Kugelrohrdestillation (50–70° Ofentemp./6–10^{–3} Torr) lieferte 2,69 g (93%) **6**. Farbloses, DC-einheitliches Öl. *R*_f 0,80 (Et₂O/Pentan 2:5). GC: Zers. auf dem Heizblock. IR (Film): 2960s, 2930s, 2860s, 1675w, 1605w, 1460m, 1380m, 1255s, 1190w, 1135 (sh), 1105 (sh), 1060s, 960w, 930w, 865s, 840s, 815s, 795s, 745w, 725 (sh), 690w, 660w, 635w, 570w. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): (*E*)-Isomer: 5,46–5,40 (m, H–C(3)); 4,06 (s, CH₂(1)); 2,49 (s, (CH₂Br)Si); 2,08–1,97 (CH₂(4)); 1,62 (s, Me–C(2)); 1,38–1,25 (m, CH₂(5), CH₂(6)); 0,90 (t, *J* = 7,0, Me(7)); 0,28 (s, Me₂Si); (*Z*)-Isomer: 5,30–5,23 (m, H–C(3)); 4,19 (s, CH₂(1)); 1,76–1,73 (m, Me–C(2)); rel. Intensitätsverhältnis der Signale der (*E*)/(*Z*)-Isomeren ca. 7:1. ¹³C-NMR (75,5 MHz, CDCl₃): (*E*)-Isomer: 133,6 (C(2)); 126,6 (C(3)); 69,4 (C(1)); 31,7, 27,3, 22,4 (C(4), C(5), C(6)); 16,0 ((CH₂Br)Si); 14,0 (C(7)); 13,5 (Me–C(2)); –3,1 (Me₂Si). MS: (15°): 280 (10, M⁺), 278 (11, M⁺), 265 (2, [M – Me]⁺), 263 (1, [M – Me]⁺), 250 (2), 248 (2), 237 (17, [M – C₃H₇]⁺), 235 (20, [M – C₃H₇]⁺), 223 (73), 221 (63), 199 (15), 197 (14), 185 (37, [M – CH₂Br]⁺), 153 (67, [Me₂SiCH₂Br]⁺), 151 (100, [Me₂SiCH₂Br]⁺), 125 (41), 123 (35), 115 (23), 110 (45), 109 (15), 95 (23), 75 (77), 55 (24), 45 (9), 43 (11), 41 (13), 28 (11).

(±)-(4RS,5SR)- und (±)-(4RS,5SR)-4-Butyl-2,2,5-trimethyl-1-oxa-2-silacyclohexan (**8a** bzw. **8b**). Eine Lsg. von 0,56 g (2,0 mmol) **6** in 50 ml Benzol wurde zum Rückfluss erhitzt. Mit einem Dosimat wurde eine Lsg. von 0,81 g (2,8 mmol) Bu₃SnH und 22 mg (0,06 mmol) 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN) in 10 ml Benzol innert 2 h zugetropft und das Gemisch weitere 2 h unter Rückfluss gekocht. Eindampfen und FC (Et₂O/Pentan 1:40, Kieselgel; 2×) des Rückstandes lieferten 116 mg (29%) **8a/8b** 1:2 als farbloses Öl (*R*_f 0,50) und 158 mg (62%) **7** mit (*R*_f 0,08). GC (HP-1, 40–250°, 3°/min): 2 Signale ohne Basispeak-Trennung: *t*_R 21,2 (**8a**) und 21,4 (**8b**); gesamthaft 98%). Anal. GC (40% Heptakis(2,3,6-tri-*O*-propyl)-β-cyclodextrin, 40° isotherm): 33% **8a** (*t*_R 226,3) und 67% **8b** (*t*_R 236,7); keine Enantiomertrennung. Zur NMR-Analyse gelangte das Gemisch der Fraktion mit *R*_f 0,50.

8a: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 3,80, 3,43 (*AB* von *ABX*, *J*_{AB} = 11,4, *J*_{AX} = 9,8, *J*_{BX} = 3,5, CH₂(6)); 1,59–1,50 (m, H–C(5)); 1,48–1,41 (m, H–C(4)); 1,43–1,14 (m, CH₂(1'), CH₂(2'), CH₂(3')); 0,90 (t, *J* = 7,4, Me(4')); 0,80 (d, *J* = 6,3, Me–C(5)); 0,73, 0,36 (*AB* von *ABX*, *J*_{AB} = 14,3, *J*_{AX} = 11,5, *J*_{BX} = 3,4, CH₂(3)); 0,15, 0,14 (2s, Me₂Si). ¹³C-NMR (75,5 MHz, CDCl₃): 70,6 (C(3)); 39,7, 38,9 (C(4), C(5)); 35,9 (C(1')); 27,6 (C(2')); 23,0 (C(3')); 18,0 (C(6)); 15,2 (Me–C(4)); 10,0 (C(4')); –0,2, –2,5 (Me₂Si). GC/MS (SE-54): 186 (0,5), 185 (3, [M – Me]⁺), 171 (1), 157 (< 1), 144 (4), 143 (31, [M – Bu]⁺), 129 (2), 117 (6), 116 (12), 115 (42), 113 (4), 101 (42), 99 (14), 89 (16), 85 (20), 75 (100), 73 (14), 61 (24), 59 (41), 55 (20), 47 (21), 45 (29), 44 (20), 43 (35), 41 (32), 40 (37), 39 (12).

8b: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 3,89, 3,76 (*AB* von *ABX*, *J*_{AB} = 11,2, *J*_{AX} = 2,9, *J*_{BX} = 2,3, CH₂(6)); 1,84–1,72 (m, H–C(5)); 1,71–1,59 (m, H–C(4)); 1,43–1,14 (m, CH₂(1'), CH₂(2'), CH₂(3')); 0,91 (d, *J* = 7,2, Me–C(5)); 0,90 (t, *J* = 7,4, Me(4')); 0,53, 0,47 (*AB* von *ABX*, *J*_{AB} = 14,5, *J*_{AX} = 11,5, *J*_{BX} = 5,1, CH₂(3)); 0,16, 0,13 (2s Me₂Si). ¹³C-NMR (75,5 MHz, CDCl₃): 70,4 (C(3)); 37,5, 35,9 (C(4), C(5)); 37,3 (C(1')); 29,4 (C(2')); 22,9 (C(3')); 15,3 (C(6)); 14,2 (Me–C(4)); 10,0 (C(4')); –0,3, –2,2 (Me₂Si). GC/MS (SE-54): 201 (0,2), 200 (1, M⁺),

186 (0,4), 185 (3, [M – Me]⁺), 171 (< 1), 168 (< 1), 157 (< 1), 144 (5), 143 (8, [M – Bu]⁺), 129 (2), 115 (8), 113 (2), 101 (6), 99 (5), 90 (9), 89 (100), 88 (34), 85 (5), 75 (28), 73 (4), 61 (7), 59 (22), 58 (15), 55 (7), 45 (8), 43 (12), 41 (10).

(±)-(2RS,3RS)- und (±)-(2RS,3SR)-2-Butyl-3-methylbutan-1,4-diol (**9a** bzw. **9b**). Zu einer Lsg. von 70 mg (0,35 mmol) **8a/8b** in 2 ml THF und 2 ml MeOH wurden 212 mg (2,0 mmol) Na₂CO₃ und 1,2 ml (6,9 mmol) 30% H₂O₂-Lsg. gegeben und dann 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurden zum Zerstören von verbleibendem Peroxid 0,75 ml ges. Na₂SO₃-Lsg. zugegeben und 5 min gerührt. Nach Eindampfen wurde der Rückstand in 5 ml H₂O aufgenommen und 6× mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft: 47,1 mg (84%) **9a/9b**. Farbloses Öl. R_f 0,32 (Et₂O/Pentan 4:1). GC (SE-54, 40–250°, 3°/min): 33% **9a** (t_R 28,6) und 67% **9b** (t_R 28,1). Präp. GC: keine Trennung auf 5% XE-60 (isotherm 60° oder isotherm 80°) oder auf 5% Carbowax 4000 (isotherm 60° oder isotherm 80°). Zur Analyse gelangte das Gemisch der Fraktion mit R_f 0,32.

9a: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 3,58–3,47 (m, CH₂(1), CH₂(4)); 3,22 (br. s, 2 OH); 1,95–1,83 (m, H–C(3)); 1,69–1,58 (m, H–C(2)); 1,42–1,12 (m, CH₂(1'), CH₂(2'), CH₂(3')); 0,90 (t, J = 6,3, Me(4')); 0,89 (d, J = 7,1, Me–C(3)). ¹³C-NMR (75,5 MHz, CDCl₃): 66,3 (C(4)); 63,2 (C(1)); 43,9 (C(2)); 38,0 (C(3)); 30,0, 27,8 (C(1'), C(2')); 23,0 (C(3')); 14,1 (Me–C(3)); 12,7 (C(4')). GC/MS (SE-54): 140 (3), 131 (< 1), 113 (2), 112 (7), 111 (3), 100 (7), 97 (12), 95 (6), 85 (22), 84 (11), 83 (37), 82 (9), 79 (6), 71 (12), 70 (34), 69 (39), 68 (11), 67 (18), 58 (12), 57 (24), 56 (48), 55 (100), 53 (11), 43 (42), 42 (24), 41 (100), 39 (34), 36 (8).

9b: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 3,63–3,47 (m, CH₂(1), CH₂(4)); 3,22 (br. s, 2 OH); 1,82–1,72 (m, H–C(3)); 1,49–1,39 (m, H–C(2)); 1,42–1,12 (m, CH₂(1'), CH₂(2'), CH₂(3')); 0,98 (d, J = 7,1, Me–C(3)); 0,90 (t, J = 6,3, Me(4')). ¹³C-NMR (75,5 MHz, CDCl₃): 64,9 (C(4)); 62,1 (C(1)); 43,8 (C(2)); 37,2 (C(3)); 29,9, 28,8 (C(1'), C(2')); 23,0 (C(3')); 15,2 (Me–C(3)); 12,7 (C(4')). GC/MS (SE-54): 112 (5), 100 (8), 97 (8), 95 (6), 85 (21), 84 (11), 83 (29), 82 (8), 81 (12), 71 (8), 70 (31), 69 (70), 68 (8), 67 (18), 58 (10), 57 (26), 56 (58), 55 (100), 54 (8), 53 (15), 43 (42), 42 (27), 41 (97), 39 (35), 36 (10).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Übersichten: A. L. J. Beckwith, C. M. Schiesser, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3925; D. C. Spellmeyer, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 959.
 [2] J. W. Wilt, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3979.
 [3] E. R. Lee, I. Lakomy, P. Bigler, R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 146.
 [4] H. Nishiyama, T. Kitajima, M. Matsumoto, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2298.
 [5] R. Gleiter, K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 823.
 [6] E. J. Reist, J. G. Junga, B. R. Baker, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1673.
 [7] C. Cahiez, A. Alexakis, J. F. Normant, *Synthesis* **1978**, 528.
 [8] W. P. Neumann, *Synthesis* **1987**, 665.
 [9] J. W. Wilt, F. G. Belmonte, P. A. Zieske, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5665.
 [10] K. Tamao, N. Ishida, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2120.
 [11] G. H. Posner, Ch. E. Whitten, J. J. Sterling, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7788.