

1,4-Additionen lithierter Bis(methylthio)methane an cyclische Enone^{1,2)}

Rainer Bürstinghaus und Dieter Seebach*

Institut für Organische Chemie, Fachbereich 14 Chemie, der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

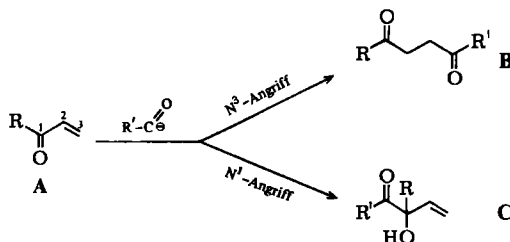
Eingegangen am 19. Mai 1976

Trimethylsilyl- bzw. triorganylstannylsubstituierte Lithiobis(methylthio)methane des Typs **1d** reagieren im Gegensatz zu entsprechenden 1,3-Dithianen mit cyclischen Enonen **5** unter Bildung der *Michael*-Addukte **7**. Die primär gebildeten Enolate **6** lassen sich direkt in der Reaktionslösung zu 2,3-disubstituierten Cyclanononen alkylieren.

1,4-Additions of Lithiated Bis(methylthio)methanes to Cyclic Enones^{1,2)}

In contrast to the corresponding 1,3-dithiane derivatives the trimethylsilyl- and triorganylstannyl-substituted lithiobis(methylthio)methanes **1d** react with cyclic enones **5** to give the *Michael*-adducts **7**. The primarily formed enolates **6** can be alkylated directly to form mixtures of 2,3-disubstituted cyclanonones.

Obwohl metallierte Thioacetale als nucleophile Acylierungsmittel weitläufige Anwendungsmöglichkeiten bieten³⁾, sind bisher nur wenige Spezialfälle bekannt, in denen sie zur Synthese von 1,4-Dicarbonylverbindungen nach dem Schema **A** → **B** eingesetzt werden^{4–7)}.



¹⁾ Diese Publikation enthält Teile der Dissertation von R. Bürstinghaus, Univ. Gießen 1975.

²⁾ Vorläufige Mitteil.: D. Seebach und R. Bürstinghaus, *Angew. Chem.* **87**, 37 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 57 (1975).

³⁾ D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17; D. Seebach, *Angew. Chem.* **81**, 690 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 639 (1969); D. Seebach und E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **40**, 231 (1975); D. Seebach und B.-Th. Gröbel, *Synthesis*, im Druck.

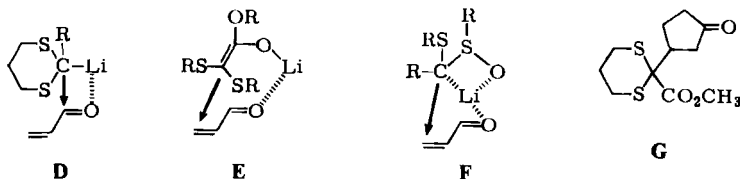
⁴⁾ T. Mukaiyama, K. Narasaka und M. Furusato, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8641 (1972).

⁵⁾ R. J. Cregge, J. L. Herrmann, J. E. Richman, R. F. Romanet und R. H. Schlessinger, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2595; J. L. Herrmann, J. E. Richman und R. H. Schlessinger, ebenda **1973**, 2599; R. J. Cregge, J. L. Herrmann und R. H. Schlessinger, ebenda **1973**, 2603.

⁶⁾ A.-R. B. Manas und R. A. J. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 216; W. D. Woessner, *Chem. Lett.* **1976**, 43; R. E. Damon und R. H. Schlessinger, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1561.

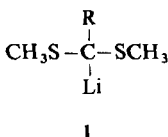
⁷⁾ F. E. Ziegler und J. A. Schwartz, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4643.

Mit andersartig maskierten Acyl-Anionen wurden derartige *Michael*-Additionen inzwischen beobachtet und die präparative Nützlichkeit demonstriert⁸⁾. Die für einfache 2-Lithio-1,3-dithiane als den gebräuchlichsten nucleophilen Acylierungsmitteln charakteristische Eigenschaft, sich mit Enonen notorisch unter 1,2-Addition an die Carbonylgruppe nach A → C umzusetzen, wurde kürzlich von *Stork*^{8a)} durch die Annahme erklärt, daß die räumliche Nähe des Lithiums zum Sauerstoff im Anfangsstadium der Reaktion die beobachtete 1,2-Addition nach D gewissermaßen



„erzwingt“. Im Einklang mit dieser Vorstellung ist nach dem bisher vorliegenden Beobachtungsmaterial der N³-Angriff eines metallierten Thioacetals nur dann möglich, wenn die elektronischen und sterischen Verhältnisse an dessen carbanionoidem Zentrum entweder durch die Art des Metalls (Thioacetalcuprate⁴⁾) oder durch spezifische Substituenteneinflüsse modifiziert sind, wie z. B. bei alkoxy-carbonyl-stabilisierten Lithiodithioacetalen⁵⁾, siehe E (z. B. Bildung von G, s. exp. Teil), oder bei lithiierten Thioacetalmonoxiden^{8f)}, siehe F.

Wir berichten hier über das Reaktionsverhalten der leicht zugänglichen^{3, 9-12)} Lithio-bis(methylthio)methane **1** mit unterschiedlichen Substituenten R gegenüber einigen α,β -ungesättigten Ketonen. Das wichtigste Resultat ist, daß sich die Silyl- und Stannylderivate **1d** – im Gegensatz zu den entsprechenden 1,3-Dithianen¹³⁾ – an cyclische Enone praktisch ausschließlich 1,4-addieren.



- a: R = H
 b: R = n-C₃H₇
 c: R = SCH₃
 d: R = MR₃
 M = Si, Sn
 R' = CH₃, n-C₄H₉, C₆H₅

⁸⁾ ^{8a)} H. Stetter und M. Schreckenberger, *Angew. Chem.* **85**, 89 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 81 (1973); *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1461; *Chem. Ber.* **107**, 210, 2453 (1974); H. Stetter und H. Kuhlmann, *Angew. Chem.* **86**, 589 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 539 (1974); *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4505; *Synthesis* **1975**, 379; H. Stetter und B. Rajh, *Chem. Ber.* **109**, 534 (1976). – ^{8b)} E. J. Corey und L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4926 (1969). – ^{8c)} W. Steglich, P. Gruber, G. Höfle und W. König, *Angew. Chem.* **83**, 725 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 653 (1971); W. Steglich und P. Gruber, *Angew. Chem.* **83**, 727 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 655 (1971). – ^{8d)} J. E. McMurry und J. Melton, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5309 (1971). – ^{8e)} E. Leete, M. R. Chedekel und G. Bodem, *J. Org. Chem.* **37**, 4465 (1972). – ^{8f)} J. L. Herrmann, G. R. Kieczkowski, R. F. Romanet, P. J. Wepplo und R. H. Schlessinger, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4711; R. E. Damon und R. H. Schlessinger, ebenda **1975**, 4551. – ^{8g)} G. Stork und L. Maldonado, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5272 (1974). – ^{8h)} R. K. Boeckman jr. und K. J. Bruza, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3365; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 519. – ⁸ⁱ⁾ L. G. Chandarian und C. H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3822 (1975).

⁹⁾ J. F. Arens, M. Fröling und A. Fröling, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **78**, 663 (1959); J. F. Arens und A. Fröling, ebenda **81**, 1009 (1962).

¹⁰⁾ M. Braun und D. Seebach, *Chem. Ber.* **109**, 669 (1976).

¹¹⁾ D. Seebach, B.-Th. Gröbel, A. K. Beck, M. Braun und K.-H. Geiß, *Angew. Chem.* **84**, 476 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 443 (1972).

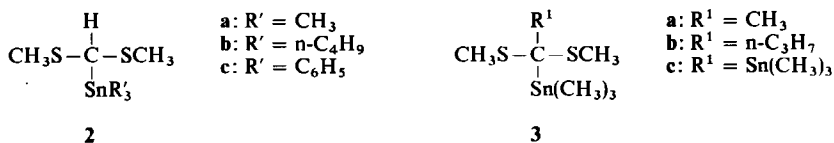
¹²⁾ D. Seebach, M. Kolb und B.-Th. Gröbel, *Chem. Ber.* **106**, 2277 (1973).

¹³⁾ B.-Th. Gröbel, Dissertation, Univ. Gießen 1974.

Da die Erzeugung von Verbindungen **1d**, $M = \text{Sn}$, bisher noch nicht beschrieben ist, sei im folgenden zunächst diese Reaktion und die Herstellung geeigneter Vorläufer erläutert.

A. Herstellung und Lithiierung von Bis(methylthio)(triorganylstannyl)methanen (**2**)

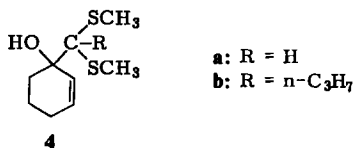
Analog zur Synthese silylierter Formaldehyd-thioacetale^{11,12}) lassen sich die stannylierten Verbindungen **2** durch Umsetzung von Lithiobis(methylthio)methan (**1a**)¹⁰) mit dem entsprechenden Chlorstannan herstellen. Die Reaktion läuft jeweils zu über 90% in der gewünschten Richtung ab, wenn man eine Lösung des Lithiumderivates bei -40°C zu einer äquimolaren Menge des Zinnchlorids in THF gibt. Die Verbindungen **2a–c**



können nach dem Aufarbeiten in Ausbeuten zwischen 69 und 85% isoliert werden. Die Deprotonierung der in THF gelösten Zinnderivate **2** erfolgt unter den gleichen Bedingungen, wie wir sie bereits bei analogen 1,3-Dithianverbindungen angewandt haben^{3,13}): Umsetzung des in einer THF-HMPTA-Mischung gelösten Thioacetals mit der äquimolaren Menge Lithiumdiisopropylamid (LDA) bei Temperaturen unterhalb von -40°C . Wie Deuterolyseexperimente zeigen, ist die Metallierung nach ca. 30 min quantitativ abgelaufen. Durch Reaktion des Lithiumderivates **1d** ($M = \text{Sn}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$) mit je einem 1.1-fachen Überschuß Iodmethan, 1-Iodpropan oder Chlortrimethylstannan als Elektrophilen lassen sich in hohen Ausbeuten die Verbindungen **3a–c** gewinnen; aus **3c** und Methylolithium erhält man aminfreie Lösungen von **1d**, $\text{R} = \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$.

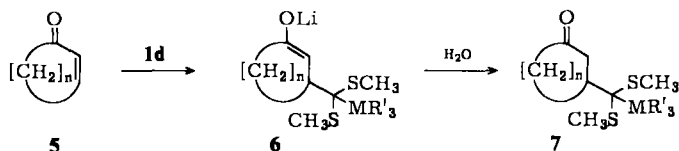
B. Umsetzung der Verbindungen **1a–d** mit α,β -ungesättigten Ketonen

Während sich die Thioacetale **1a** und **1b** mit 2-Cyclohexen-1-on (**5**, $n = 3$) vollständig unter Bildung entsprechender 1,2-Addukte umsetzen (\rightarrow **4a** bzw. **4b**)¹⁴), findet man mit **1c**



unter sonst gleichen Bedingungen neben dem ungesättigten Alkohol (**4**, $\text{R} = \text{SCH}_3$) etwa die gleiche Menge des entsprechenden *Michael*-Adduktes [**7**, $n = 3$, $\text{MR}_3 = \text{SCH}_3$; vgl. hierzu auch die *Michael*-Addition anderer lithierter Orthotrithio-ameisensäureester⁶]. Wesentlich stärker ausgeprägt ist die Tendenz zur 1,4-Addition bei den durch Trimethylsilyl- bzw. Triorganylstannyl-Gruppen substituierten Verbindungen **1d**, welche mit 2-Cyclohexen-1-on (**5**, $n = 3$) bereits bei -78°C nach 15 min vollständig die zugehörigen

¹⁴) J. Kuwajima, K. Sugimoto und T. Murotoshi, Chem. Lett. 1974, 625.

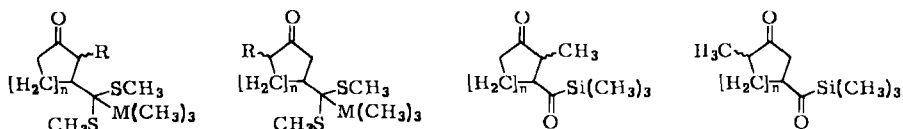


	M	n	R'	Ausb. (%) an 7
6,7 a	Si	2	CH ₃	73
b	Si	3	CH ₃	78
c	Si	4	CH ₃	57
d	Sn	2	CH ₃	82
e	Sn	3	CH ₃	81
f	Sn	3	n-C ₄ H ₉	64
g	Sn	3	C ₆ H ₅	79

Lithium-enolate **6** bilden. Offenbar ist diese Reaktion kinetisch gesteuert; gibt man nämlich das Enon bei einer Temperatur von -110°C zur Lithiumverbindung und hydrolysiert die resultierende Mischung bei der Reaktionstemperatur mit Methanol/Wasser, so kann man in dem erhaltenen Substanzgemisch weder 1,2-Addukte noch irgendwelche aus diesen entstandene Folgeprodukte nachweisen. Ähnlich gute Resultate lassen sich mit anderen cyclischen Enonen **5** erzielen. Im Rohprodukt von **7c** läßt sich als Nebenprodukt das aus 1,2-Addition und nachfolgender Silanolatabspaltung (*Peterson-Olefinierung*) entstandene Keten-thioacetal (vgl. Lit.^{1,2}) nachweisen. Derartige Olefinierungsprodukte bilden sich fast ausschließlich, wenn die lithiierten Thioacetale **1d** mit offenkettigen Enonen zur Reaktion gebracht werden.

C. Umsetzung der Primäraddukt-Enolate **6** mit Alkylhalogeniden

In Gegenwart von HMPTA setzen sich die Lithium-enolate **6** bei Temperaturen zwischen -78 und 0°C mit einem Äquivalent Alkylhalogenid zu Produktgemischen disubstituierter Cyclanone um. Unter diesen Bedingungen beträgt der Alkylierungsgrad über 95%, wenn man Iodmethan (\rightarrow **8**), 1-Iodpentan (\rightarrow **11**) oder 1-Iodheptan (\rightarrow **10**) als Elektrophile einsetzt. Am Beispiel der Methylierungsreaktion haben wir gezeigt, daß das Produkt-



	M	n	R	
8a (75%)	Si	1	CH ₃	8b (25%)
9a (95%)	Si	2	CH ₃	9b (5%)
10a	Si	1	n-C ₇ H ₁₅	10b
11a	Sn	1	n-C ₅ H ₁₁	11b

12a n = 1 **12b**
13a n = 2 **13b**

gemisch hauptsächlich aus den *cis-trans*-isomeren 2,3-disubstituierten Cyclanonon **8a** und **9a** besteht. Daneben findet man die aus Enolat-Äquibrierung bei Temperaturen oberhalb von -40°C resultierenden Verbindungen **8b** und **9b**¹⁵⁾. Nach Quecksilberhydrolyse¹⁷⁾ zu den flüchtigeren 1,4-Diketonen kann *trans*-**13a** gaschromatographisch abgetrennt werden (s. Experimenteller Teil).

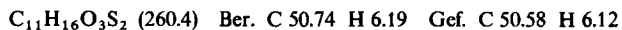
Wir danken Frau M. Kronenberger, Frau B. Reinshagen, Frau E. Sauerwein, Herrn W. Kreiling, Herrn W. Löwenstein und Herrn A. Schöнке für die Aufnahme von Spektren sowie die Durchführung der Elementaranalysen und gaschromatographischen Trennungen. Herrn Dr. M. S. Hoekstra gilt unser Dank für die Ausführung eines Versuches. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Vorhaben Se 158/6, 10) und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Der Firma Schering-Bergkamen danken wir für großzügig zur Verfügung gestellte Zinnverbindungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli Schmelzpunktbestimmungsapparat der Firma Büchi mit 50 C-Bereichsanschutzthermometer ($1/5^{\circ}\text{C}$ -Eichung). — Brechungsindices: Abbé-Refraktometer der Firma Zeiss. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 225 Infrarotgitterspektrometer oder Hilger und Watts Infragraph H 1200. — ¹H-NMR-Spektren: Varian T60- oder Jeol-Minimar 100-Gerät (TMS innerer Standard). — Säulenchromatographie: Wassergekühlte Säulen (Normag), Kieselgel der Firma Merck. — Präparative Gaschromatographie: Varian Aerograph 2700; Säulenmaterial: Silicongummi; Leitfähigkeitsdetektor.

Sämtliche Reaktionen metallierter Bis(methylthio)methane wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Einzelheiten über die Arbeitstechnik sowie über die Reinigung und Absolutierung der Lösungsmittel sind aus früheren Veröffentlichungen zu entnehmen^{3, 12, 17)}.

2-(3-Oxocyclopentyl)-1,3-dithian-2-carbonsäure-methylester (**G**): Zu einer Lösung von 5 mmol 2-Lithio-1,3-dithian-2-carbonsäure-methylester¹⁸⁾ gibt man bei -78°C Badtemp. 0.41 g (0.42 ml = 5.0 mmol) pures 2-Cyclopenten-1-on. Nach 1 stdg. Rühren bei der Zugabetemp. spritzt man 0.4 ml Methanol zu, läßt auf Raumtemp. kommen und gießt in 15 ml gesättigte wäbr. NH_4Cl -Lösung. Extraktion mit CH_2Cl_2 , Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels liefert ein Öl, das allmählich kristallisiert. Ausb. 1.25 g (96%); Schmp. $87.8-89.3^{\circ}\text{C}$ (aus CH_2Cl_2 /Ether/Pentan). — ¹H-NMR (CHCl_3): CO_2CH_3 $\delta = 3.80$, s (3H); CH_2 - und CH -Wasserstoffe 1.7 bis 3.6 ppm, m (13H). — IR (KI): 1740 und 1710 cm^{-1} (Carbonylgruppen).



Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAVI) für die Herstellung der Bis(methylthio) (triorganylstannyl)-methane **2a-c**: 10 mmol Bis(methylthio)methan werden in 20 ml THF gelöst und bei Temperaturen zwischen -60°C und 0°C mit 6.4 ml einer 1.60 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan metalliert¹⁰⁾. Die resultierende hellgelbe, auf -40°C abgekühlte Lösung fügt man mit einer Spritze rasch zu dem in einem Trockeneisbad heftig gerührten Chlorstannan (10 mmol in 10 ml THF).

¹⁵⁾ In Übereinstimmung mit Posner's Beobachtungen¹⁶⁾ bei der Alkylierung regiospezifisch erzeugter Enolate in Gegenwart von HMPTA ist der Anteil an diesen Produkten beim Fünfring merklich größer als beim Sechsring.

¹⁶⁾ G. H. Posner, Ch. E. Whitten, J. J. Sterling und P. J. Brunelle, Tetrahedron Lett. **1974**, 2591; G. H. Posner, J. J. Sterling, Ch. E. Whitten, C. M. Lentz und D. J. Brunelle, J. Am. Chem. Soc. **97**, 107 (1975), dort finden sich weitere Zitate über die Alkylierung regiospezifisch erzeugter Enolate; vgl. a. J. A. Noguez und L. A. Maldonado, Synth. Commun. **6**, 39 (1976).

¹⁷⁾ E. J. Corey, D. Seebach und R. Freedman, J. Am. Chem. Soc. **89**, 434 (1967).

¹⁸⁾ D. Seebach, H. F. Leitz und V. Ehrig, Chem. Ber. **108**, 1924 (1975).

Über Nacht läßt man das Reaktionsgemisch, aus dem sich ein Niederschlag abscheidet, auf Raumtemp. erwärmen, gießt in das fünffache Volumen Wasser und extrahiert dreimal mit je 30 ml Pentan. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt wird zur weiteren Reinigung entweder i. Vak. destilliert oder umkristallisiert.

Vorsicht: Das Arbeiten mit den Zinnorganylen **2a**–**c** muß in einem gut ziehenden Abzug erfolgen, da geringe Mengen eventuell eingatmeter Dämpfe nach kurzer Zeit heftige Kopfschmerzen und Übelkeit verursachen.

Bis(methylthio)(trimethylstannyl)methan (2a): Aus 12.4 g (126 mmol) Bis(methylthio)methan und 25.0 g (126 mmol) Chlortrimethylstannan erhält man 31.4 g rohes **2a**, welches durch Vakuumdestillation gereinigt wird. Ausb. 28.0 g (82%); Sdp. 93–95°C/7 Torr; farblose Flüssigkeit; n_D^{20} 1.5548.

¹H-NMR (CCl₄): (CH₃)₃Sn δ = 0.25, s¹⁹⁾; CH₃S 2.05, s; Methin-H 3.15 ppm s; Intensitätsverhältnis 9:6:1. – IR (ohne Lösungsmittel): 2980, 2915, 2850, 2825, 2350, 1717, 1693, 1650, 1432, 1420, 1305, 1188, 1175, 1032, 955, 945, 770, 695, 530, 510 cm⁻¹.

C₆H₁₆S₂Sn (271.0) Ber. C 26.60 H 5.96 Gef. C 26.56 H 5.73

Bis(methylthio)(tributylstannyl)methan (2b): 3.25 g (30 mmol) Bis(methylthio)methan und 9.81 g (30 mmol) Tributylchlorstannan ergeben nach AAV1 11.62 g eines hellgelben Öles, welches i. Vak. fraktioniert wird. Ausb. 8.12 g (69%); Sdp. 99–105°C/0.002 Torr; n_D^{20} 1.5228.

¹H-NMR (CCl₄): (n-C₄H₉)₃Sn δ = 0.4–2.0, m, scharf strukturiert mit degeneriertem Triplett bei 0.95; CH₃S 2.05, s; Methin-H 3.20 ppm, s. – IR (ohne Lösungsmittel): 2960, 2930, 2910, 2870, 2850, 1461, 1452, 1447, 1441, 1431, 1417, 1374, 1352, 1339, 1300, 1289, 1257, 1190, 1175, 1148, 1075, 1070, 1045, 1020, 999, 957, 940, 872, 863, 840, 768, 745, 685, 662, 595 cm⁻¹.

C₁₅H₃₄S₂Sn (397.3) Ber. C 45.35 H 8.63 Gef. C 45.41 H 8.65

Bis(methylthio)(triphenylstannyl)methan (2c): Aus 45 mmol **1a**¹⁰⁾ [aus 4.86 g Bis(methylthio)methan] und 17.40 g (45 mmol) Chlortriphenylstannan gewinnt man 22.29 g eines harzigen Rohproduktes, das nach 24 h weitgehend durchkristallisiert und aus Petrolether (50–70°C) umkristallisiert wird. Ausb. 17.40 g (85%); Schmp. 50.5–51.5°C; farblose Kristalle.

¹H-NMR (CCl₄): SCH₃ δ = 2.05, s; Methin-H 3.85, s; (C₆H₅)₃Sn 7.05–8.20, m, zusammengesetzt aus 3 Multipletts um 7.3, 7.6 bzw. 8.0 ppm; Intensitätsverhältnis 6:1:15. – IR (Film): 3115, 3070, 3060, 3040, 3010, 2980, 2970, 2910, 2840, 2810, 1955, 1877, 1814, 1635, 1572, 1479, 1425, 1370, 1330, 1302, 1254, 1190, 1179, 1159, 1070, 1059, 1020, 993, 950, 725, 692, 657, 540 cm⁻¹.

C₂₁H₂₂S₂Sn (457.2) Ber. C 55.17 H 4.85 Gef. C 55.11 H 4.76

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 2) zur Herstellung von Lösungen der Verbindungen 1d (M = Sn): Eine Lösung von 10 mmol Lithiumdiisopropylamid in einem Gemisch aus 20 ml THF, 6 ml Hexan und 5 ml HMPA wird auf –78°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur fügt man langsam unter Rühren 10 mmol **2** (unverdünnt oder in wenig THF gelöst) hinzu, wobei sich die Reaktionsmischung gelblich färbt und etwa 30 min später bei Temperaturen um –40°C einen braunen Farbton annimmt.

Deuterolysebeispiel: Dem Reaktionskolben werden 1.5 ml einer Lösung von **1d** (M = Sn, R' = CH₃) entnommen und in 1 ml D₂O gespritzt. Die Aufarbeitung erfolgt mit Pentan nach AAV 1. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes ist das Singulett des Methin-Protons von **2a** bei δ = 3.15 ppm vollständig verschwunden; der Metallierungsgrad muß daher mindestens 95% betragen haben.

¹⁹⁾ Das Signal der (CH₃)₃Sn-Protonen ist jeweils von zwei Dubletts im Abstand von 53 Hz und 57 Hz flankiert (¹¹⁷Sn–H- bzw. ¹¹⁹Sn–H-Kopplung). Sie werden hier und im folgenden nicht mit aufgeführt, sind aber bei der Integration berücksichtigt.

1,1-Bis(methylthio)-1-(trimethylstannyl)ethan (3a): Eine Lösung von 11 mmol **1d** ($M = \text{Sn}$, $R' = \text{CH}_3$) in 24 ml THF wird bei -78°C mit 1.85 g (13 mmol) Iodmethan versetzt, wobei sich die Mischung unter exothermer Reaktion (heftiges Gasen des Methanol/Trockeneis-Bades) fast vollständig entfärbt. Nach dem Aufarbeiten mit Pentan isoliert man 3.01 g einer gelben Flüssigkeit, welche i. Vak. fraktioniert wird. Ausb. 2.12 g (67%); Sdp. $94-96^\circ\text{C}/5$ Torr; da die Substanz mitunter geringfügige Verunreinigungen an **2a** enthält, wird eine analysenreine Probe durch präparative GC gewonnen (Säule: SE 30, beschichtet mit 3% Silicon SE 30 auf Varaport, Säulenlänge: 1.80 m; Säulentemp.: 140°C ; Trägergas: Helium; Strömungsgeschwindigkeit: 30 ml/min; Retentionszeit: 3.9 min).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ $\delta = 0.25$, s; CCH_3 1.65, s; SCH_3 2.00 ppm, s; Intensitätsverhältnis 3:1:2. — IR (ohne Lösungsmittel): 2980, 2965, 2930, 2920, 2880, 2850, 2825, 1452, 1439, 1420, 1365, 1310, 1300, 1187, 1078, 1061, 1018, 953, 942, 770, 688, 660, 525, 509 cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{S}_2\text{Sn}$ (285.0) Ber. C 29.50 H 6.37 Gef. C 29.39 H 6.35

1,1-Bis(methylthio)-1-(trimethylstannyl)butan (3b): 20 mmol **1d** ($M = \text{Sn}$, $R' = \text{CH}_3$) ergeben mit 3.70 g (22 mmol) 1-Iodpropan 6.15 g eines öligen Rohproduktes; Reinausb. nach Vakuumdestillation: 3.82 g (61%); Sdp. $93-96^\circ\text{C}/1$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ $\delta = 0.25$, s; endständige CH_3 0.95, degeneriertes Triplett; CH_2 -Gruppen 1.1–2.0, m; SCH_3 2.0 ppm, s. — IR (ohne Lösungsmittel): 2960, 2915, 2870, 2840, 1462, 1455, 1431, 1419, 1386, 1187, 1097, 1011, 952, 945, 770, 725, 712, 670, 525, 505 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{S}_2\text{Sn}$ (313.1) Ber. C 34.53 H 7.08 Gef. C 34.87 H 7.14

Bis(methylthio)bis(trimethylstannyl)methan (3c): Zu 37 mmol **1d** ($M = \text{Sn}$, $R' = \text{CH}_3$) addiert man bei -78°C 7.40 g (37 mmol) Chlortrimethylstannan (in 10 ml THF gelöst). Der nach dem Aufarbeiten mit Pentan gewonnene Feststoff wird in einer Kurzwegdestillationsapparatur i. Vak. destilliert ($100-105^\circ\text{C}/7$ Torr, Luftkühlung). Ausb. 14.4 g (90%); farblose, derbe Kristalle; Schmp. $91-92^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ $\delta = 0.25$, s; SCH_3 2.05 ppm, s; Intensitätsverhältnis 3:1. — IR (KI): 3500, 2975, 2905, 2820, 1441, 1420, 1301, 1188, 960, 942, 770, 720, 640, 526, 505 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{S}_2\text{Sn}_2$ (433.8) Ber. C 24.95 H 5.59 Gef. C 25.21 H 5.56

1-[Bis(methylthio)methyl]-2-cyclohexen-1-ol (4a): Eine Lösung von 15 mmol **1a** in 30 ml THF wird bei -78°C mit 1.44 g (15 mmol) 2-Cyclohexen-1-on versetzt. Man läßt die Mischung über Nacht auf Raumtemp. erwärmen, arbeitet mit Pentan/Wasser auf und destilliert das Rohprodukt i. Vak. Ausb. 2.56 g (84%); Sdp. $72-75^\circ\text{C}/0.002$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 4-, 5- und 6- CH_2 $\delta = 1.5-2.1$, m; SCH_3 2.15, s; OH 2.7, s; Methin-H 3.5, s; vinyliche H 5.5–6.0 ppm, m. — IR (ohne Lösungsmittel): 3460, 3020, 2970, 2930, 2915, 2865, 2830, 1709, 1642, 1450, 1434, 1426, 1420, 1397, 1352, 1315, 1248, 1220, 1172, 1080, 1049, 1016, 978, 975, 959, 850, 796, 755, 732, 720, 675, 652, 570 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OS}_2$ (204.4) Ber. C 52.90 H 7.89 Gef. C 52.90 H 7.87

1-[1,1-Bis(methylthio)butyl]-2-cyclohexen-1-ol (4b): Zu 10 mmol **3b** in THF spritzt man bei -78°C 6.6 ml einer 1.60 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan, läßt noch ca. 20 min bei dieser Temp. rühren und tropft 0.96 g (10 mmol) 2-Cyclohexen-1-on in die Reaktionslösung. Nach dem Aufarbeiten werden 3.84 g eines gelblichen Öles isoliert, welches i. Vak. fraktioniert wird. Ausb. 1.67 g (68%); Sdp. $92-95^\circ\text{C}/0.003$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Endständige CH_3 $\delta = 0.85$, degeneriertes t; CH_2 -Gruppen 1.1–2.3, m; SCH_3 2.15, zwei um 2 Hz getrennte s; OH 2.40, s; vinyliche H 5.5–6.0 ppm, m. — IR (ohne Lösungsmittel): 3470, 3020, 2950, 2920, 2910, 2860, 2820, 1708, 1639, 1465, 1448, 1430, 1412, 1390,

1370, 1345, 1310, 1280, 1250, 1227, 1190, 1163, 1106, 1082, 1060, 1030, 1013, 965, 939, 892, 853, 778, 760, 732 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{OS}_2$ (246.4) Ber. C 57.39 H 9.00 Gef. C 57.14 H 9.00

Umsetzung von 2-Cyclohexen-1-on mit Tris(methylthio)methylithium (1c), Bildung von 1-[Tris(methylthio)methyl]-2-cyclohexen-1-ol (4, R = SCH₃) und 3-[Tris(methylthio)methyl]-1-cyclohexanon (7, n = 3, MR₃ = SCH₃): 2.40 g (15 mmol) Tris(methylthio)methan werden in 30 ml THF bei -78°C für 2 h mit n-Butyllithium zu 1c²⁰⁾ metalliert. Nach Zugabe von 1.44 g (15 mmol) 2-Cyclohexen-1-on läßt man über Nacht auf Raumtemp. kommen und arbeitet mit Pentan auf. Man erhält 3.51 g eines farblosen Öls, das lt. Spektren zu etwa gleichen Teilen aus (CH₃)₃CH (Enolatisierung des Ketons), 4, R = SCH₃ (1,2-Addition an das Keton), und 7, n = 3, MR₃ = SCH₃ (1,4-Addition an das Enon), besteht.

¹H-NMR des Gemisches (CCl₄): Vinylische H δ = 5.9, m; (RS)₃CH 4.6 s; 1.6–2.8 ppm, m, darin 3 um je 0.03 ppm getrennte Singulets von SCH₃-Gruppen, etwa im Verhältnis 1:1:1. – IR (Film): 3490 (OH), 1710 cm^{-1} („gesättigte“ 6-Ring-Carbonylgruppe).

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 3) für die 1,4-Addition von 1d an 5: 15 mmol einer 0.5 M Lösung von 1d in THF (siehe AAV 2) werden bei -78°C tropfenweise mit der äquivalenten Menge des frisch dest. Enons 5 versetzt; man läßt den Kolbeninhalt in 5 h auf Raumtemp. erwärmen, schüttet ihn in das vierfache Volumen Wasser und extrahiert viermal mit je 30 ml Pentan. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrfach mit Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden hellgelben Harze bestehen häufig zu über 90% aus 7 und werden entweder säulenchromatographisch oder durch Destillation bei Drucken um 10⁻³ Torr gereinigt.

3-[Bis(methylthio)(trimethylsilyl)methyl]-1-cyclopentanon (7a): Aus jeweils 15 mmol 1d (M = Si, R' = CH₃) und 2-Cyclopenten-1-on gewinnt man 4.18 g eines viskosen Öles. Reinigung durch Destillation ergibt 2.86 g (73%); farbloser Sirup; Sdp. 103–105°C/0.002 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): Si(CH₃)₃ δ = 0.25, s; CH₂- und CH-Gruppen 1.8–2.5, m; SCH₃ 2.1 ppm, s. – IR (ohne Lösungsmittel): 2970, 2915, 2895, 1743, 1455, 1435, 1422, 1403, 1360, 1350, 1270, 1255, 1240, 965, 860, 840, 740 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{OS}_2\text{Si}$ (262.5) Ber. C 50.33 H 8.45 Gef. C 50.34 H 8.54

3-[Bis(methylthio)(trimethylsilyl)methyl]-1-cyclohexanon (7b): Bei einem 45-mmol-Ansatz erhält man 11.8 g eines gelben Harzes als Rohprodukt. Eine Probe von etwa 0.2 g wird durch Verreiben mit wenig Methanol/Wasser (1:1) bei -20°C kristallin erhalten und zum Animpfen bei der Umkristallisation des restlichen Materials benutzt. Ausb. 9.67 g (78%); farblose, perlmuttartig glänzende Plättchen; Schmp. 55–56°C.

¹H-NMR (CCl₄): Si(CH₃)₃ δ = 0.25, s; CH₂- und CH-Gruppen 1.4–2.8, m; diastereotope CH₃S-Gruppen 2.1 ppm, zwei um 2 Hz getrennte s. – IR (KBr): 2960, 2920, 2900, 2865, 1712, 1450, 1421, 1346, 1313, 1250, 1225, 1186, 1053, 967, 940, 907, 840, 757, 727, 687, 630 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{OS}_2\text{Si}$ (276.5) Ber. C 52.12 H 8.75 Gef. C 52.22 H 8.81

3-[Bis(methylthio)(trimethylsilyl)methyl]-1-cycloheptanon (7c): 28 mmol 1d (M = Si, R' = CH₃) und 3.05 g (28 mmol) 2-Cyclohepten-1-on ergeben 7.28 g eines gelblichen Öles, welches i. Vak. fraktioniert wird.

²⁰⁾ D. Seebach, *Angew. Chem.* **79**, 468 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 442 (1967); D. Seebach, K.-H. Geiß, A. K. Beck, B. Graf und H. Daum, *Chem. Ber.* **105**, 3280 (1972); D. Seebach und A. K. Beck, ebenda **105**, 3892 (1972); D. Seebach, H. F. Leitz und V. Ehrig, ebenda **108**, 1924 (1975).

Fraktion 1: 0.63 g, Sdp. 85–93°C/0.003 Torr 3-[Bis(methylthio)methylen]-1-cyclohepten; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_2 -Gruppen $\delta = 1.3\text{--}3.2$, m; SCH_3 2.2, zwei um 4 Hz getrennte s; vinyliche H 5.7, td, und 6.6 ppm, td).

Fraktion 2: 1.02 g, Sdp. 100–120°C/0.003 Torr (Mischfraktion).

Fraktion 3: 5.29 g, Sdp. 125–130°C/0.003 Torr (überwiegend 7c); Säulenchromatographie (Normag-Säule, 70 × 3 cm; Kieselgel 60, 70–230 mesh ASTM mit 10% Wasser desaktiviert; Laufmittel: Chloroform) liefert 4.62 g (57%) 7c als gelbliches, zähes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 0.25$, s; CH_2 - und CH -Gruppen 1.1–2.7, m; SCH_3 2.1 ppm, zwei um 4 Hz getrennte s. – IR (ohne Lösungsmittel): 2965, 2940, 2910, 2850, 1697, 1455, 1440, 1430, 1415, 1342, 1315, 1245, 1195, 1157, 1130, 960, 926, 850, 837, 750, 730, 698, 682, 632 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{OS}_2\text{Si}$ (290.6) Ber. C 53.73 H 9.02 Gef. C 53.51 H 8.89

3-[Bis(methylthio)(trimethylstanny)methyl]-1-cyclopentanon (7d): Aus einem 10-mmol-Ansatz gewinnt man 2.90 g (82%) reines 7d; Sdp. 114–118°C/0.002 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 0.3$, s; CH_2 - und CH -Gruppen 1.7–2.7, m; SCH_3 2.05 ppm, s. – IR (ohne Lösungsmittel): 2950, 2910, 2855, 1710, 1445, 1420, 1346, 1312, 1255, 1222, 1184, 1095, 1052, 955, 940, 902, 865, 823, 808, 770, 713 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{OS}_2\text{Sn}$ (353.1) Ber. C 37.42 H 6.28 Gef. C 37.82 H 6.36

3-[Bis(methylthio)(trimethylstanny)methyl]-1-cyclohexanon (7e): Nach Destillation des Rohproduktes erhält man aus je 10 mmol 1d ($\text{M} = \text{Sn}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$) und 2-Cyclohexen-1-on 2.96 g (81%) reines 7e. Sdp. 118–124°C/0.002 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ $\delta = 0.3$, s; CH_2 - und CH -Gruppen 1.3–2.8, m; SCH_3 2.05 ppm, zwei um 3 Hz getrennte Singulets. – IR (ohne Lösungsmittel): 3460, 2965, 2905, 1740, 1450, 1428, 1417, 1395, 1330, 1302, 1279, 1260, 1230, 1182, 1161, 1150, 1138, 1060, 978, 953, 822, 770, 715, 504 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{OS}_2\text{Sn}$ (367.1) Ber. C 39.26 H 6.59 Gef. C 39.72 H 6.53

3-[Bis(methylthio)(tributylstanny)methyl]-1-cyclohexanon (7f): Entsprechend AAV 3 erhält man durch Addition von 10 mmol 1d ($\text{M} = \text{Sn}$, $\text{R}' = n\text{-C}_4\text{H}_9$) an die äquivalente Menge 2-Cyclohexen-1-on 5.07 g rohes 7f, aus dem man bei 80–100°C/10 $^{-3}$ Torr das unumgesetzte Ausgangsmaterial weitgehend abdestilliert. Der Rückstand (3.16 g) läßt sich säulenchromatographisch [70 × 3 cm-Normag-Säule; Kieselgel 60, 70–230 mesh ASTM mit 10% Wasser desaktiviert; Laufmittel: Pentan/ CCl_4 (2:1)] reinigen. Ausb. 3.15 g (64%); farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $n\text{-C}_4\text{H}_9$ $\delta = 0.7\text{--}1.8$, m mit degeneriertem Triplett bei 0.95; CH_2 - und CH -Gruppen am Ring 1.8–2.8, m; SCH_3 2.05 ppm, zwei um 2 Hz getrennte Singulets. – IR (ohne Lösungsmittel): 2950, 2920, 2865, 2845, 1710, 1512, 1460, 1450, 1445, 1413, 1372, 1341, 1310, 1288, 1242, 1220, 1178, 1150, 1093, 1068, 1046, 1017, 997, 955, 935, 870, 862, 765, 680, 660, 590, 509 cm^{-1} .

$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{OS}_2\text{Sn}$ (493.4) Ber. C 51.12 H 8.60 Gef. C 51.40 H 8.82

3-[Bis(methylthio)(triphenylstanny)methyl]-1-cyclohexanon (7g): Das bei einem 10-mmol-Ansatz aus 4.57 g 2c und 0.96 g 2-Cyclohexen-1-on erhaltene Material (4.88 g) wird säulenchromatographisch gereinigt (Normag-Säule, 20 × 4 cm; Kieselgel 60, 70–230 mesh ASTM mit 11% Wasser desaktiviert; Laufmittel: Chloroform). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer bleibt ein farbloses Harz zurück, welches sich bei 50°C/10 $^{-4}$ Torr in 24 h von Lösungsmittelresten befreien läßt. Ausb. 4.37 g (79%).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_2 - und CH -Gruppen $\delta = 1.3\text{--}3.0$, m; SCH_3 2.0, zwei um 1 Hz getrennte Singulets; Aryl-H 7.0–8.2, m, zusammengesetzt aus 3 Multipletts bei 7.3, 7.7 und 8.1 ppm. – IR (Film): 3400, 3120, 3060, 3040, 3010, 2975, 2940, 2905, 2875, 1950, 1875, 1812, 1705, 1672, 1478,

1440, 1423, 1342, 1328, 1310, 1251, 1220, 1185, 1150, 1090, 1066, 1058, 1018, 992, 951, 935, 900, 862, 770, 722, 693, 591 cm^{-1} .

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{OS}_2\text{Sn}$ (553.4) Ber. C 58.60 H 5.46 Gef. C 58.71 H 5.10

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 4) für die Alkylierung der Lithium-enolate 6 zu Produkten vom Typ 8 und 9: Eine durch Michael-Addition nach AAV 3 hergestellte Lösung von 15 mmol **6** in 30 ml THF-HMPTA (5:1) wird bei -78°C tropfenweise mit 1.0–1.1 Äquivalenten des betreffenden Alkylhalogenids versetzt (vor der Zugabe des Halogenids darf die Lösung – abweichend von AAV 3 – nicht aufgewärmt werden), wobei sich die Reaktionsmischung unter exothermer Reaktion merklich aufhellt. Man läßt in 12 h auf Raumtemp. erwärmen und arbeitet, wie in AAV 3 beschrieben, auf.

3-[Bis(methylthio)(trimethylsilyl)methyl]-2-methyl (bzw. -5-methyl)-1-cyclopentanon (8a, b) (als Isomerengemisch): Bei einem 15-mmol-Ansatz erhält man 4.07 g eines gelblichen Öles als Rohprodukt, welches i. Vak. fraktioniert wird. Ausb. an methylierten Produkten **8**: 3.62 g (87%); Sdp. $102-105^\circ\text{C}/0.003\text{ Torr}$; farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 0.25$, s; $5-\text{CH}_3$ 1.05, d ($J = 7\text{ Hz}$)²¹; $2-\text{CH}_3$ (cis und trans) 1.20, d ($J = 6\text{ Hz}$), und 1.30, d ($J = 6\text{ Hz}$); SCH_3 2.1, zwei um 1 Hz getrennte s; CH_2 - und CH -Gruppen 1.8–2.5 ppm, m. – IR (ohne Lösungsmittel): 2960, 2920, 2895, 1741, 1455, 1450, 1435, 1420, 1405, 1260, 1250, 1170, 1154, 1140, 965, 950, 860, 840, 755, 740, 700, 687 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{OS}_2\text{Si}$ (276.5) Ber. C 52.12 H 8.75 Gef. C 52.09 H 8.93

3-[Bis(methylthio)(trimethylsilyl)methyl]-2-methyl (bzw. -6-methyl)-1-cyclohexanon (9a, b) (als Isomerengemisch): Aus je 15 mmol **1d** ($\text{M} = \text{Si}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$), 2-Cyclohexen-1-on und Iodmethan lassen sich 4.22 g eines farblosen Sirups gewinnen, welcher destilliert wird. Sdp. $105-110^\circ\text{C}/0.002\text{ Torr}$; Ausb. 3.84 g (88%).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 0.2$, zwei um 2 Hz getrennte s, Intensitätsverhältnis: 2.5:2.0; $2-\text{CH}_3$ (cis und trans) 1.25, d ($J = 8\text{ Hz}$); CH_2 - und CH -Gruppen 1.5–2.9, m; SCH_3 2.1 ppm, zwei um 2 Hz getrennte s, Intensitätsverhältnis: 5:1. – IR (ohne Lösungsmittel): 2955, 2920, 2900, 2870, 1710, 1640, 1540, 1469, 1450, 1435, 1420, 1370, 1350, 1312, 1260, 1255, 1248, 1183, 1140, 1118, 1098, 1052, 1025, 992, 962, 915, 887, 840, 755, 735, 696, 622 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{OS}_2\text{Si}$ (290.6) Ber. C 53.73 H 9.02 Gef. C 53.58 H 9.18

3-[Bis(methylthio)(trimethylsilyl)methyl]-2-heptyl (bzw. -5-heptyl)-1-cyclopentanon (10a, b) (als Isomerengemisch): In einem 25-mmol-Ansatz entsprechend AAV 4 erhält man aus **5**, $n = 2$, **1d**, $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und 1-Iodheptan 8.89 g eines hochviskosen, rotbraunen Öles. Ausb. an alkylierten Produkten nach der Destillation: 5.74 g (64%); Sdp. $120-125^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{OS}_2\text{Si}$ (360.7) Ber. C 59.94 H 10.06 Gef. C 60.09 H 10.06

3-[Bis(methylthio)(trimethylstannyl)methyl]-2-pentyl (bzw. -5-pentyl)-1-cyclopentanon (11a, b) (als Isomerengemisch): Bei einem Ansatz von 20 mmol isoliert man 8.3 g eines rotbraunen Öles, aus dem man bei $50-115^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$ das Ausgangsmaterial weitgehend abdestilliert. Der Rückstand wird in wenig Chloroform gelöst und an einer $20 \times 4\text{ cm}$ -Normag-Säule über Kieselgel 60 (70–230 mesh ASTM, mit 10% Wasser deaktiviert) filtriert. Ausb. an alkylierten Produkten: 5.68 g (67%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{OS}_2\text{Sn}$ (423.3) Ber. C 45.94 H 7.62 Gef. C 46.21 H 7.56

Hydrolyse der Produktgemische 8 und 9 zu 12 und 13: Die „neutrale“ Hg^{2+} -Hydrolyse der Cyclanone **8** und **9** wurde nach Literaturangaben¹⁷⁾ durchgeführt; da die entstehenden Silylketone lichtempfindlich sind, wurden die Reaktionskolben mit Aluminiumfolie umwickelt.

²¹⁾ Alkyliert man unter sonst gleichen Bedingungen 12 h bei -78°C , so ist dieses Dublett im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des erhaltenen Produktgemisches nicht mehr vorhanden.

2-Methyl (bzw. 5-Methyl)-3-[(trimethylsilyl)carbonyl]-1-cyclopentanon (**12a, b**): Aus 5.4 g (20.6 mmol) **8a, b**, 12.2 g (45 mmol) HgCl_2 und 6.0 g (28 mmol) HgO erhält man 3.53 g einer gelbgrünen Flüssigkeit, welche i. Vak. fraktioniert wird. Ausb. 2.83 g (69%); Sdp. $56-60^\circ\text{C}/0.04$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 0.25$, s; 2- und 5- CH_3 0.92, d ($J = 7$ Hz), 1.02, d ($J = 7$ Hz) und 1.06, d ($J = 7$ Hz), Intensitätsverhältnis der drei Dubletts: 9.2:0.45:0.35; CH_2 - und CH -Gruppen 1.4–2.6, m, bzw. 3.1–3.4 ppm, m. – IR (ohne Lösungsmittel): 2960, 2925, 2900, 2875, 1740, 1637, 1457, 1408, 1372, 1347, 1262, 1250, 1227, 1165, 1147, 1040, 872, 845, 795, 756, 700, 623 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$ (198.3) Ber. C 60.57 H 9.15 Gef. C 60.38 H 9.27

2-Methyl (bzw. 6-Methyl)-3-[(trimethylsilyl)carbonyl]-1-cyclohexanon (**13a, b**): Bei einem 20.6-mmol-Ansatz werden 3.72 g rohes Silylketon isoliert. Nach der Vakuumdestillation erhält man 2.88 g (66%) eines hellgelben Öles; Sdp. $60-65^\circ\text{C}/0.04$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 0.25$, s; 2- CH_3 (*trans*) 0.73, d ($J = 7$ Hz), 2- CH_3 (*cis*) und 6- CH_3 (*cis* und *trans*) 0.85, d ($J = 6.5$ Hz) und 0.90, d ($J = 6.5$ Hz), Intensitätsverhältnis der 3 Dubletts 8.3:1.1:0.6; CH_2 - und CH -Gruppen 1.1–2.5, m, 2.6–2.9, m, bzw. 3.0–3.3 ppm, m. – IR (ohne Lösungsmittel): 2955, 2930, 2895, 2860, 1710, 1635, 1455, 1445, 1422, 1372, 1340, 1320, 1248, 1222, 1172, 1138, 1000, 962, 845, 806, 745, 700, 620, 572 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$ (212.4) Ber. C 62.21 H 9.49 Gef. C 59.94 H 9.12

Durch präparative GC läßt sich das *trans*-Isomere **13a** abtrennen [Säule SE 30, beschichtet mit 3% Silicon SE 30 auf Varaport; Säulenlänge 1.80 m; Temperaturprogramm ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) von $120-150^\circ\text{C}$. Trägergas: Helium, Strömungsgeschwindigkeit: 30 ml/min; Retentionszeit: 21 min].

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 0.25$, s; 2- CH_3 0.73, d ($J = 6.5$ Hz); 4-, 5- und 6- CH_2 1.2–2.4, m; 2- und 3- CH 2.5–3.1 ppm, m. Beim Einstrahlen der Resonanzfrequenz des 2- CH_3 -Dubletts bei 0.73 ppm vereinfacht sich das Multiplett bei 2.5–3.1 in folgender Weise: 2- CH 2.7, d ($J_{2,3} = 12$ Hz); 3- CH 3.0 ppm, td ($J_{2,3} = 12$ Hz, $J_{3,4\text{cis}} = 3$ Hz).

[239/76]