

Trimethylsilylcyanid als Umpolungsreagens, III¹⁾

Nucleophile Acylierung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen unter Steuerung der 1,2-/1,4-Addition durch Solvenseffekte

Siegfried Hünig* und Gregor Wehner²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 11. April 1979

Das Anion **7** des aus Benzaldehyd zugänglichen *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrins **6** greift zahlreiche α -Enone in Ether ausschließlich unter 1,4-Addition an, auch wenn C-3 alkyliert ist. In THF und DME entsteht vorwiegend 1,2-Addukt, bei Zusatz von HMPT oder 12-Krone-4 ausschließlich. Beide Additionen verlaufen kinetisch kontrolliert. Aus den erzielten Ergebnissen und aus dem Vergleich mit Literaturdaten wird gezeigt, daß die drastischen Solvenseffekte von $7^{\ominus} Li^{\oplus}$ als Kontaktionenpaar (Ether) bzw. solvensgetrenntem Ionenpaar (THF, DME) ausgehen, modifiziert durch den α -Enon- Li^{\oplus} -Komplex. Entsprechende Effekte treten bei der Reaktion von **7** mit Benzoylchlorid auf. Erwartungsgemäß addiert sich **7** nur an C-3 von α,β -ungesättigten Estern, die primären 1,4-Addukte an α -Enone können als Trimethylsilylenolether (**64**–**66**) abgefangen werden.

Trimethylsilyl Cyanide – A Reagent for Umpolung, III¹⁾

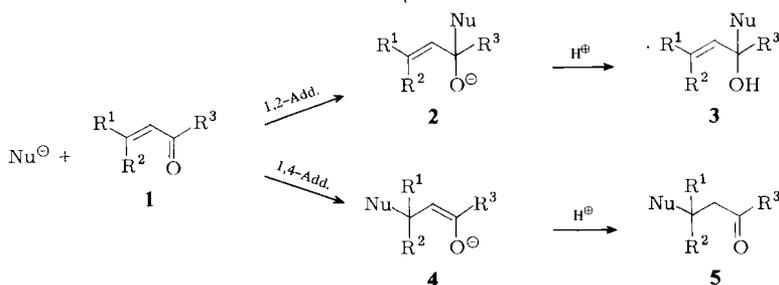
Nucleophilic Acylation of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds with directed 1,2/1,4-Additions by Solvent Effects

The anion **7** of *O*-(trimethylsilyl)cyanohydrine **6**, derived from benzaldehyde, attacks numerous α -enones in ether exclusively by 1,4-addition, even if C-3 is alkyl-substituted. In THF and DME the 1,2-adduct is formed predominantly; on addition of HMPT or 12-crown-4, exclusively. Both additions are kinetically controlled. From the presented results and by comparison with literature data it is demonstrated that the drastic effects of solvents originate from $7^{\ominus} Li^{\oplus}$ existing as contact ion pair (ether) or solvent-separated ion pair (THF, DME), modified by the α -enone- Li^{\oplus} complex. Corresponding effects are observed in the reaction of **7** with benzoyl chloride. As expected α,β -unsaturated esters add **7** at C-3. The primary 1,4-adducts of α -enones can be trapped as trimethylsilyl enol ethers (**64**–**66**).

1. Problematik der 1,2-/1,4-Addition an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen

Bekanntlich verhalten sich α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen **1** gegenüber anionischen Nucleophilen als ambidente Elektrophile. Wird die Carbonylfunktion von einer Aldehydfunktion gestellt, so addiert sich das Nucleophil vorwiegend an dieser zu

2 („1,2-Addition“)³); handelt es sich um ein Carbonsäurederivate, so beobachtet man fast ausschließlich Addition an die C=C-Bindung zu 4 („1,4-Addition“)⁴). Protonierung führt schließlich zu den Allylalkoholen 3 bzw. Carbonylderivaten 5.



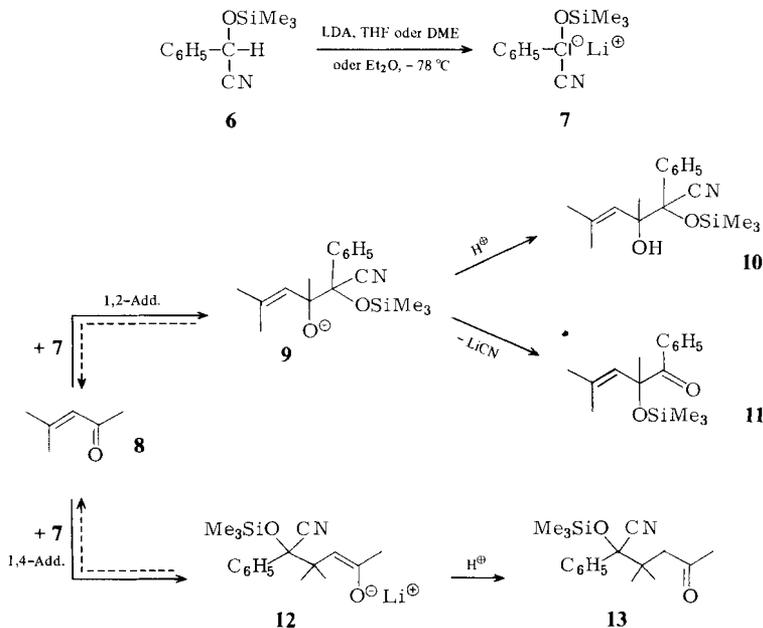
Für α,β -ungesättigte Ketone variiert das Verhältnis **2**:**4** bzw. **3**:**5** außerordentlich stark in Abhängigkeit vom Nucleophil, von den Substituenten an **1**, den anwesenden Kationen und dem Solvens sowie komplexierenden Zusätzen. Schließlich entscheiden häufig die Reaktionsbedingungen über kinetische oder thermodynamische Produktkontrolle und damit über das Verhältnis der isolierten Addukte **3** und **5**. Diese z. T. gegenläufigen Faktoren⁵) beeinflussen das Reaktionsgeschehen in so unübersichtlicher Weise, daß sich bisher nur in wenigen Fällen allgemeine Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen. Diese und die folgende Abhandlung⁶) beschreiben neuartige Beispiele, bei denen allein durch Variation des Solvens sowie durch Substituenteneffekte am Nucleophil die Skala von ausschließlicher 1,2-Addition zu ausschließlicher 1,4-Addition durchlaufen wird. Mechanistische Studien und deren Vergleich mit Literaturergebnissen erlauben in diesem Falle eine weitgehend gesicherte Interpretation.

2. Nucleophile Acylierung konjugierter Enone mit *O*-(Trimethylsilyl)-benzaldehyd-cyanhydrin (**6**)

2.1. Präparative Ergebnisse

Wie schon berichtet, reagiert das aus **6** erzeugte Anion **7** glatt mit Alkylhalogeniden und -tosylaten sowie Dialkylsulfaten unter nucleophiler Acylierung⁷). **7** addiert sich auch glatt an Aldehyde und Ketone, wobei unter Silylgruppenwanderung Trimethylsilylether von Acyloinen entstehen^{1,8}).

Dementsprechend isoliert man aus **7** und Mesityloxid (**8**) in Tetrahydrofuran (THF) oder 1,2-Dimethoxyethan (DME) als 1,2-Addukt den Acyloinether **11**, allerdings im Gemisch mit dem 1,4-Addukt **13**, bei dem die Silylgruppenwanderung unterbleibt (**11**:**13** = 78:22). Die Konstitutionen von **11** und **13** sind durch ihre ¹H-NMR-, IR- und Massenspektren gesichert. Führt man die gleiche Reaktion in Ether durch, in dem **7** nicht als gelbbraune Lösung, sondern als hellgelber Niederschlag vorliegt, so besteht das Produkt nur noch aus dem 1,4-Addukt **13**. Dieser unerwartet starke Solvenseffekt ist allgemein. **7** addiert sich an die Enone **8** und **14** – **20** (Tab. 1) in Ether ausschließlich an C-3, so daß nach Hydrolyse der zugehörigen *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrine vom Typ **13** die zugehörigen 1,4-Diketone **26** – **33** in guten Ausbeuten rein anfallen – eine



bequeme Synthese für derartige Verbindungen. Eine solche Reaktionslenkung zur 1,4-Addition scheint bisher nur mit Cupraten⁹⁾ möglich zu sein. Es ist bemerkenswert, daß auch diese ein möglichst unpolares Solvens benötigen, weil sonst Enolatbildung oder gar 1,2-Addition in den Vordergrund treten^{10b)}. Daß Ether als Solvens allgemein für die Unterdrückung der 1,2-Addition verantwortlich ist, zeigt die Umsetzung von **7** mit dem Enon **15** in THF oder DME: Neben 75% 1,4-Addukt entstehen noch 25% 1,2-Addukt.

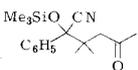
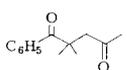
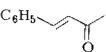
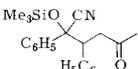
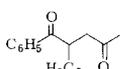
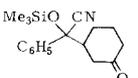
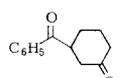
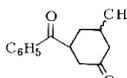
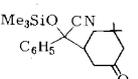
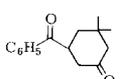
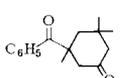
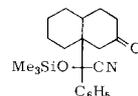
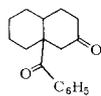
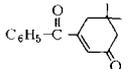
Bemerkenswert ist die geringe Empfindlichkeit dieser 1,4-Addition gegen sterische Einflüsse. Erst bei Isophoron (**18**), in dem das C-Atom 3 der Enoneinheit stark abgeschirmt ist, sinkt unter den Standardbedingungen die Ausbeute an 1,4-Diketon **31** auf 45%, wobei auch hier im Rahmen der getesteten NMR-Nachweisgrenze von 3% kein 1,2-Addukt zu beobachten ist.

Mit Organokupferverbindungen fallen die Adduktausbeuten bereits beim Einsatz von Mesityloxid (**8**) und anderen an C-3 doppelt substituierten Enonen weit unter die hier erzielten ab⁹⁾.

Erwartungsgemäß liefert **16** ein Gemisch der beiden Stereoisomeren von **29**, und zwar im Verhältnis 1:1. Dagegen verwandelt Lithium-dimethylcuprat **16** mit 98% Stereoselektivität in *trans*-3,5-Dimethylcyclohexanon⁹⁾. Wahrscheinlich ist dafür die Reaktion im engen Kontakt mit dem Metallcluster⁹⁻¹²⁾ verantwortlich zu machen, eventuell mit vorgelagertem Elektronentransfer¹⁰⁾.

Unerwartet reaktionsträge erwiesen sich die halogen- bzw. ethoxysubstituierten Enone **20a-c** und **21**, deren Reaktionen als vinyloge Säurechloride bzw. -ester mit *starken* Nucleophilen wohlbekannt sind¹³⁾. Die Edukte (bei **21** nach vierfach verlängerter Reaktionszeit) werden unzersetzt zurückgewonnen.

Tab. 1. Nucleophile Acylierung von konjugierten Enonen mit **7** in Ether zu 1,4-Addukten und den zugehörigen 1,4-Diketonen

Enon	1,4-Addukt	Ausb. %	1,4-Diketon ^{a)}	Ausb. % ^{b)}	
8 		13	84		26 77
14 		22	87		27 65
15 		23	96		28 81
16 					29 83
17 		24	95		30 83
18 					31 45
19 		25	95		32 77
20 	a: X = Br b: X = Cl c: X = OC ₂ H ₅				33 40 10 20
21 				keine Reaktion	

a) 1,2-Addukt auch im Rohprodukt nicht nachweisbar (IR, ¹H-NMR). – b) Gesamtausbeute an destilliertem bzw. umkristallisiertem Reinprodukt.

2.2. Untersuchung des Solvenneffektes

Für den ungewöhnlich starken Einfluß von THF bzw. Ether auf die Produktverteilung könnten folgende Ursachen verantwortlich sein:

Unterschiedlich rasche Silylgruppenwanderung im kinetisch kontrollierten 1,2-Addukt **9**.

Unterschiedlicher Solvatationszustand des anionischen Nucleophils **7**, besonders gegenüber Lithium-Ionen.

Unterschiedliche Komplexierung des Enon-carbonyls durch Lithium-Ionen.

2.2.1. Kinetische oder thermodynamische Produktkontrolle?

Wie bei gesättigten Ketonen^{1,8)} ist zu erwarten, daß sich **7** zunächst rasch und reversibel mit **8** zum 1,2-Addukt **9** verbindet, das unter Silylgruppenwanderung Lithiumcyanid abstößt und in das isolierbare 1,2-Addukt **11** übergeht. Nimmt man an, daß der Schritt **9** → **11** in THF oder DME relativ rasch, in Ether jedoch sehr langsam erfolgt, so könnte schließlich mit thermodynamischer Produktkontrolle aus **7** + **8** unter 1,4-Addition **12** (Abfangprodukte vgl. 5.) entstehen, wahrscheinlich irreversibel.

Dieser Weg wird durch die folgenden Befunde ausgeschlossen (Tab. 2):

1. **7** und **8** reagieren in THF außerordentlich rasch. Bereits nach 2 Minuten bei -78°C sind keine Edukte mehr vorhanden, und das Verhältnis von 1,2-/1,4-Addukt liegt bereits beim Endwert (Vers. 1). Außerdem hat sich das primäre 1,2-Addukt **9** bereits zu 60% zum Acyloinether **11** umgelagert, der nach 30 Minuten ausschließlich vorliegt (Vers. 1, 2). Diese rasche Umlagerung bremst zusätzlich eine mögliche Rückreaktion. Da auch beim Erwärmen der Anteil an 1,4-Addukt konstant bleibt (Vers. 3), verlaufen in THF sowohl 1,2- als auch 1,4-Addition irreversibel unter kinetischer Kontrolle.

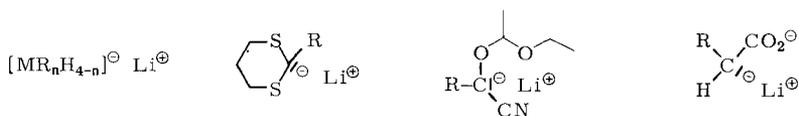
2. Die Zeitabhängigkeit der Reaktion von **7** mit **8** in Ether zeigt, daß die Umsetzung deutlich langsamer verläuft (Vers. 4–6). Aber auch bei -78°C taucht von Anfang an nur 1,4-Addukt auf (Vers. 4). Da kein 1,2-Addukt nachweisbar ist, muß die Addition an C-3 mindestens 30mal rascher verlaufen. Damit vollzieht sich in Ether die 1,4-Addition ebenfalls unter kinetischer Kontrolle.

Tab. 2. Zeitabhängigkeit der Anteile ($\pm 3\%$) der 1,2-Addukte **10** und **11** sowie des 1,4-Addukts **13** bei der Reaktion von **7** mit **8** in Tetrahydrofuran (THF) und in Ether (E)

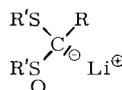
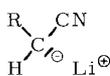
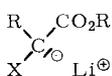
Vers. Nr.	Solvens	min (Temp. °C)	1,2-Add.		1,4-Add.	Edukte (%)
			10 (%)	11 (%)	13 (%)	
1	THF	2 (-78)	30	45	25	–
2	THF	30 (-78)	–	78	22	–
3	THF	30 (-78), dann 30 (0)	–	78	22	–
4	E	2 (-78)	–	–	75	25
5	E	7 (-78)	–	–	75	25
6	E	40 (-78)	–	–	86	14
7	E	55 (15 min bei 25°C)	–	–	100	–

Dieses Ergebnis ist keineswegs selbstverständlich. Die starken Nucleophile **34**¹⁴⁾, **35**¹⁴⁾, **36**¹⁵⁾, **37**¹⁶⁾, **38**¹⁷⁾, **40**¹⁸⁾, **42**⁵⁾, **43**¹⁹⁾, **44**¹⁹⁾, **45**¹⁹⁾, **46**²⁰⁾ und **48**²⁰⁾ addieren sich in

THF oder DME an α,β -ungesättigte Ketone schon bei tiefer Temperatur rascher an die Carbonylgruppe als an die Doppelbindung.

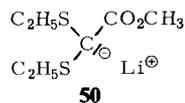


	M		R		R		R
34	B	36	CH ₃	38	CH ₃	40	H
35	Al	37	C ₆ H ₅	39	CH ₃ CH=CH-	41	C(CH ₃) ₃



49

	R	X		R
42	H	SeC ₆ H ₅	46	H
43	CH ₃	SC ₆ H ₅ , SCH ₃	47	(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)
44	CH ₃	OC ₆ H ₅ , OCH ₃	48	C ₆ H ₅
45	CH ₃	CH ₃		



50

Es werden nur Lithiumsalze anionischer Nucleophile diskutiert, da Li[⊕] im Vergleich zu Na[⊕] und K[⊕] ein viel stärkerer Ligandacceptor ist (vgl. Lit.^{21,22}). Dabei werden neben den Hydrid-Ionen aus **34** und **35** nur die stark basischen („harten“) Nucleophile **36**, **38**, **40** und **46** irreversibel festgehalten. Beim Erhöhen der Temperatur wandern **37**, **42**, **43**, **44**, **45** und **48** an das C-Atom 3 ab, zum thermodynamisch stabilsten Produkt. **47**²³ und **48**²⁰ addieren sich in Abhängigkeit vom Enon kinetisch kontrolliert auch an C-3. Von **39**¹⁷, **49**²⁴ und **50**²⁵ sowie den Anionen der klassischen reaktiven Methyleneverbindungen²⁶ und dem Cyanid-Ion²⁶ sind nur 1,4-Additionen bekannt, wobei durchaus eine reversible 1,2-Addition vorgelagert sein kann. Die irreversible 1,4-Addition des Nucleophils **41** ist nur durch große Substituenten neben der Carbonylgruppe zu erzwingen¹⁸; ähnliches gilt für Lithiumorganyle²⁷.

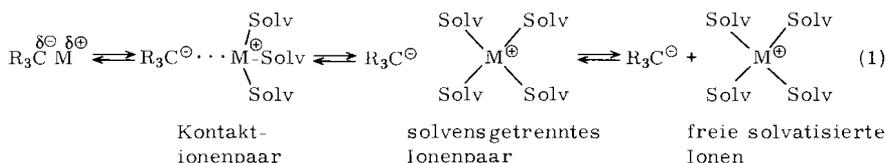
Die irreversible 1,2-Addition von **47** beruht auch auf der rasch nachfolgenden Eliminierung (Horner-Wittig-Reaktion)²³. In unserem Falle gilt ähnliches (**9** → **11**).

Es ist bemerkenswert, daß von den **7** am nächsten stehenden Nucleophilen, nämlich **39**, **47** und **48**, sich **47** nur an die Carbonylgruppe des Enons addiert, wenn C-3 zweifach alkyliert ist²³. Dagegen greifen in THF **39**¹⁷ und **48**²⁰ am C-Atom 3 an. Allerdings ist in diesen Fällen – im Gegensatz zu **7** – thermodynamische Produktkontrolle wahrscheinlich. Das hier besprochene Nucleophil **7** vereinigt in sich die Fähigkeit zur irreversiblen 1,2- und 1,4-Addition an sehr unterschiedliche Enone mit der starken Abstimbarkeit des Additionsverhältnisses durch Solvenseffekte, die durch Substituenten im Arylrest von **7**⁶ noch gesteigert wird.

2.2.2. Zur Frage der Solvation des Nucleophils **7**, der Enone und Produkte

2.2.2.1. Allgemeines

Die Solvation von Organometallverbindungen erstreckt sich hauptsächlich auf das Metall und umfaßt die in (1) angegebenen Gleichgewichte²⁸⁾.



Nucleophile vom Typ **7** und **34–50** liegen in der Regel als Kontaktionenpaare oder solvensgetrennte Ionenpaare vor. Dabei zeigt sich, daß Lithium-Ionen mit nicht zu hartem Gegenion schon bei -55°C in THF mit einer kompletten Solvenshülle umgeben sind²⁹⁾. Außerdem verhalten sich verschiedene Salze in THF und DME sehr ähnlich^{28,30,31)}. In THF und DME dürfte also **7** als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegen.

Ether dagegen solvatisiert Lithium-Ionen nur schwach³²⁾. Damit wird verständlich, daß **7**, wie schon erwähnt, in Ether als hellgelber, schwerlöslicher Niederschlag vorliegt. In THF dagegen bildet **7** weitgehend und in DME vollständig braungelbe Lösungen. Die Farbvertiefung spricht ebenfalls für die Trennung des Kontaktionenpaares durch diese Solventien²⁸⁾. Es muß deshalb angenommen werden, daß **7** in Ether als Kontaktionenpaar oder -aggregat vorliegt.

Der Einfluß unterschiedlicher Ionensolvatation auf die Produktverteilung ist bei nucleophilen ambidenten Komponenten, besonders bei Enolat-Ionen, wohlbekannt und ausführlich untersucht³³⁾. Hingegen scheinen diese Solvenseffekte an anionischen Nucleophilen mit nur einem Reaktionszentrum beim Angriff auf elektrophile ambidente Partner nicht beschrieben zu sein. Falls die beobachtete Reaktionslenkung hier auf Solvationsunterschieden von **7** beruht, so muß die Produktverteilung durch komplexierende Zusätze für das Kation entscheidend zu beeinflussen sein.

2.2.2.2. Einfluß komplexierender Solvenszusätze

Um die Wirkung der mit **7** eingebrachten Lithium-Ionen kennenzulernen, wurde die Addition an **8** sowohl in Gegenwart von Komplexliganden als auch zusätzlichen Lithium-Ionen studiert. Tab. 3 informiert über die erzielten Ergebnisse.

N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), ein in Kohlenwasserstoffen hochwirksamer Ligand (vgl. Lit.³⁴⁾) kann offenbar nicht mit der Donatorwirkung des Solvens DME konkurrieren (Tab. 3, Vers. 2). Dagegen erhöht ein Zusatz von HMPT, dem Solvens mit der höchsten „Donor Number (DN)“³⁴⁾, dessen Aktivierung von lithiumorganischen Verbindungen bekannt ist³⁵⁾, den Anteil an 1,2-Addukt schließlich bis auf 100% (Tab. 3, Vers. 3 und 4). Im Versuch 4 dürfte wegen des hohen Überschusses an HMPT die stark gesteigerte Polarität des Solvens (HMPT: DK = 29.6) für die eindeutige 1,2-Addition mitverantwortlich sein.

Daß dieser Zusatzeffekt entbehrt werden kann, zeigen die Versuche 5 und 6 der Tab. 3 mit äquimolaren Mengen 12-Krone-4 als besonders starkem Li^{\oplus} -Komplexliganden³⁶⁾: In DME wird nur 1,2-Addition beobachtet, und selbst in Ether treten noch 76% 1,2-Addukt auf. Die Effekte zugesetzter Salze sind wenig ausgeprägt. Während Lithiumbromid und -perchlorat in DME das Produktverhältnis kaum verändern, überwiegt mit Magnesiumbromid in THF der Anteil an 1,4-Addukt.

Tab. 3. Einfluß von Lösungsmittelzusätzen auf die Produktverteilung von **11** und **13** bei der Reaktion von **7** (aus **6**) mit **8**

Vers. Nr.	mmol 6	Solvens (ml)	Zusatz (mmol)	Produktanteile (%)		Gesamtausbeute
				1,2-Add. 11	1,4-Add. 13	
1	10.0	DME (12)	—	78	22	98
2	10.0	DME (15)	TMEDA (11.0)	80	20	98
3	10.0	DME (15)	HMPT (11.0)	90	10	100
4	10.0	DME (15)	HMPT (30.0)	100	—	98
5	5.00	DME (7)	12-Krone-4 (5.00)	100	—	88
6	5.00	Ether (7)	12-Krone-4 (5.00)	76	24	90
7	5.00	DME (7)	LiBr^{a} (ges. Lös.)	72	28	93
8	5.00	DME (7)	$\text{LiClO}_4^{\text{a}}$ (ges. Lös.)	74	26	91
9	5.00	THF (25)	MgBr_2 (2.50)	42	58	97

a) Im Gemisch DME/n-Hexan (2:1) sind bei -78°C 190 mg $\text{LiBr}/100$ ml bzw. 2.15 g $\text{LiClO}_4/100$ ml löslich.

Durch Einsatz entsprechender Solventien und komplexierender Zusätze ist damit zugleich eine präparative Methode zur Hand, nach der sich das nucleophile Acylierungsmittel **7** an Mesityloxid wahlweise eindeutig zu 1,2- oder 1,4-Addukten umsetzen läßt. Eine Übertragung der gezielten 1,2- oder 1,4-Addition mit **7** auf andere Enone ist zweifellos möglich.

3. Zur Deutung der Ergebnisse

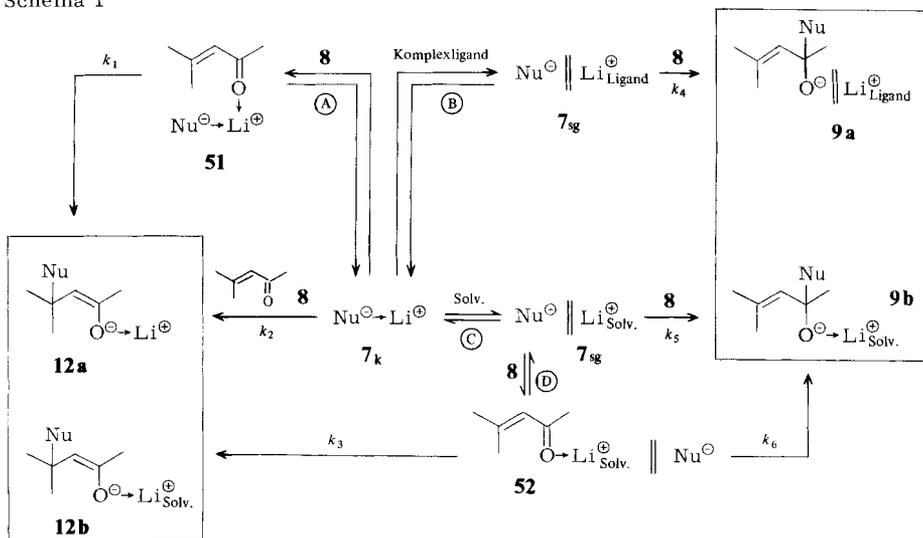
3.1. Voraussetzungen

Da die notwendige Voraussetzung für eine Deutung der konkurrierenden Additionen, nämlich kinetische Produktkontrolle, erfüllt ist, soll versucht werden, die besprochenen Befunde zu interpretieren und mit Literaturergebnissen zu vergleichen. Diese sind allerdings erst in den letzten Jahren, vornehmlich an **46**–**48** und verschiedenen

Enonen^{20,23}), systematisch erarbeitet und in einer erst kürzlich erschienenen Zusammenschau kritisch diskutiert worden³⁷⁾.

Die hier erzielten Ergebnisse lassen sich anhand von Schema 1 verstehen. Dieses setzt voraus, daß sich die Solvatationsgleichgewichte **A** – **D** des Nucleophils **7** (als Kontaktionenpaar) mit den verschiedenen Solvatationspartnern für das Lithium-Ion rasch einstellen im Vergleich zu den irreversiblen Folgereaktionen k_1 – k_6 . Die in Schema 1 angegebenen Reaktionswege scheinen verwirklicht zu sein.

Schema 1



3.2. Die beiden Grenzfälle

1. Im DME (oder THF) reagiert das Nucleophil im solvensgetrennten Ionenpaar **7_{sg}** bei Anwesenheit von Kronenether (evtl. HMPT) mit dem Enon **8** ausschließlich zum 1,2-Addukt **9a**, ohne daß das Lithium-Ion mitwirkt und seine Ligandenhülle angegriffen wird. Der Umsatz über k_4 erfolgt sehr rasch (Tab. 3, Vers. 4, 5).

2. Im schwach solvatisierenden Ether liegt das Kontaktionenpaar **7_k** vor, das mit **8** entweder direkt oder über den Zwischenkomplex **51** ausschließlich zum 1,4-Addukt **12a** reagiert, in dem das entstandene Enolat-Ion ebenfalls als Kontaktionenpaar³³⁾ vorliegt und somit eine mögliche Rückreaktion gebremst ist. Die Gesamtreaktion verläuft wesentlich langsamer als in THF, aber die Wege k_1 , k_2 sind relativ die schnellsten (Tab. 2, Vers. 4 – 7).

Auf Zusatz des Enons **8** geht der hellgelbe Niederschlag von **7_k** sofort in Lösung, während er selbst im fünffachen Ethervolumen ungelöst bleibt. Damit wird eine rasche Verdrängung von Ether aus der Hülle des Kontaktionenpaares wahrscheinlich, ohne daß das Kontaktionenpaar gelöst wird, wie dies Formel **51** andeutet. Die Reaktion läuft daher noch so langsam ab, daß selbst nach 40 Minuten bei -78°C nur 86% umgesetzt sind (Tab. 2, Vers. 6).

Da in Gegenwart von Kronenether (Tab. 3, Vers. 6) in Ether immer noch 24% 1,4-Addukt entstehen, dürften hier, im Gegensatz zu DME, die bekannten schwachen Wechselwirkungen zwischen dem komplexierten Lithium-Ion³⁸⁾ und dem nucleophilen Anion (oder Enon, s. u.) noch wirksam sein.

Diese Beschreibung der beiden Grenzfälle läßt sich am besten mit *Klopman's* Theorie³⁹⁾ verstehen, die bereits zur Deutung von 1,2-/1,4-Produktverhältnissen herangezogen wurde^{23,40,41)}. Danach ist an Enone ladungskontrollierte C-1-Addition zu erwarten („hart-hart“) und orbitalkontrollierte C-3-Addition („weich-weich“; hohes HOMO im Nucleophil, niedriges LUMO im Elektrophil). Im Kontaktionenpaar **7_k** ist die Nucleophilie zweifach verringert: durch „Neutralisierung“ der negativen Ladung⁴²⁾ und, wie an anderen Beispielen berechnet⁴³⁾, durch Absenken des HOMO. Offenbar ist im vorliegenden Falle der erste Effekt so stark, daß die Geschwindigkeit der 1,2-Addition stark gebremst wird und damit trotz Absenkung des HOMO im Nucleophil eine Orbitalkontrollierte C-3-Addition zum Zuge kommt. Ihr Übergangszustand muß wesentlich früher liegen als der der ladungsgesteuerten C-1-Addition, die damit auch sterisch die empfindlichere sein muß. Andere nitrilaktivierte Nucleophile, in denen die Ladung in einem weniger sperrigen Ion stärker konzentriert ist, greifen daher ausschließlich (**46**)²⁰⁾ oder vorwiegend (**47**)²³⁾ Enone am C-Atom 1 an. Aber auch **7** durchläuft in Abhängigkeit vom *p*-Substituenten, ohne auf Ionenpaarbildung angewiesen zu sein, die gesamte Skala von reiner 1,2- zu reiner 1,4-Addition⁶⁾.

3.3. Zur Wirkung der Lithium-Ionen in DME oder THF

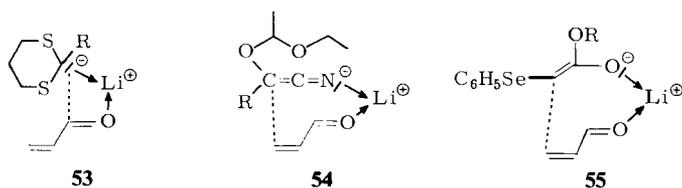
Der Anteil von 22% 1,4-Addukt **12** bei der Reaktion von **7** in DME oder THF (Tab. 3, Vers. 1) muß unter Mitwirkung der Lithium-Ionen zustande kommen. Die Annahme, daß ein Teil von **7** als Kontaktionenpaar **7_k** vorliegt und damit über k_1 oder k_2 reagiert, ist aus den oben genannten Gründen unwahrscheinlich, zumal die Reaktion *wesentlich rascher* als in Ether erfolgt. Es ist aber damit zu rechnen, daß das Enon **8** in die Solvenshülle von **7_{sg}** eindringt, so daß **52** entsteht. Die große Affinität des Lithium-Ions gegen Sauerstoffliganden spiegelt sich auch in der berechneten hohen Komplexbildungsenergie mit Acrolein (1:1) von 358 kJ/mol³⁷⁾ wider. Damit wird die Elektrophilie³⁷⁾, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert, wie an anderen Enonen mit **35**¹⁴⁾ und **47**²³⁾ erwiesen.

Allerdings zeigt die Berechnung, daß, ähnlich wie bei der Protonierung des Acroleins^{44,45)}, sich nicht nur der δ^+ -Charakter an C-1 und C-3 verstärkt, sondern zugleich der Atomkoeffizient des LUMO an C-1 über den an C-3 hinauswächst. Damit wäre für das komplexierte Acrolein ladungs- und orbitalkontrollierter C-1-Angriff zu erwarten. Für einige Enone sind dafür Beispiele zu erbringen³⁷⁾. Dagegen werden verschiedene Enone von den Nucleophilen **47**²³⁾ und **48**²⁰⁾ verstärkt am C-Atom 3 angegriffen. Die beobachteten Effekte zugesetzter Lithiumsalze sprechen ebenfalls gegen Kontaktionenpaare, da sich das Verhältnis von 1,2- zu 1,4-Addukt $\approx 3:1$ nicht ändert (Tab. 3, Vers. 7, 8). Man hätte hier eine höhere Konzentration an Kontaktionenpaaren und damit einen erhöhten Anteil an 1,4-Addukt erwarten müssen. Wahrscheinlicher ist es daher, daß in DME der Enon-Li⁺-Komplex **52** das Reaktionsgeschehen mit dem freien anionischen Nucleophil bereits ohne zusätzliches Lithiumsalz *allein* bestimmt

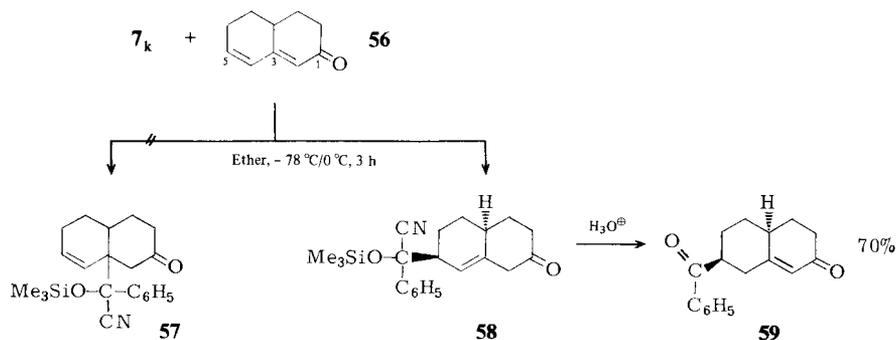
und die Produktverteilung **12b**:**9b** lediglich des Verhältnis $k_3:k_6 \approx 1:3$ widerspiegelt. Dieses Argument wurde für die durch gleichionigen Zusatz nicht beeinflusste Reduktion des Enons **15** mit **34** und **35** benutzt¹⁴⁾.

Ob für Magnesium-Ionen das gleiche gilt (Tab. 3, Vers. 9), oder ob hier tatsächlich Kontaktionenpaare im Spiele sind, sei dahingestellt.

Es fehlt nicht an Versuchen, für die Orientierungseffekte lediglich die Geometrie von durch Lithium-Ionen zusammengehaltenen Vorkomplexen verantwortlich zu machen. Auf diese Weise wird für **36** und **37** (\rightarrow **53**) das Ergebnis richtig wiedergegeben¹⁷⁾, nicht aber für **38** (C-1-Angriff) und vor allem nicht für **42**, das über **55** C-3-Angriff erwarten läßt. Dabei ist es fraglich, inwieweit bei den in THF durchgeführten Additionen Kontaktionenpaare vorliegen bzw. als langsam reagierende Partner das Reaktionsgeschehen bestimmen.



Tatsächlich läßt sich wenigstens für **7_k** nachweisen, daß das Lithium-Ion nicht als Anker für die konjugierte Addition an Enone wirken muß: Das einzige Additionsprodukt aus **7_k** und dem Dienon **56**, das sich in Ether nachweisen läßt, ist das 1,6-Addukt **58**⁴⁶⁾ bzw. **59** und nicht das „1,4-Addukt“ **57**.



In **56**, an das sich auch kupferorganische Verbindungen^{9,47)} an C-5 und nicht an C-3 addieren, ist das am Sauerstoffatom verankerte Lithium-Ion viel zu weit entfernt, um komplexiertes Nucleophil nach C-5 zu dirigieren. Die 3-Position in **56** ist zwar sterisch deutlich benachteiligt, sie wird aber bei Fehlen der zweiten Doppelbindung ohne Schwierigkeiten angegriffen, wie die glatte Reaktion des Octalons **19** zum „1,4-Addukt“ **25** bzw. **32** zeigt (Tab. 1). Konkurrierende 1,2-Addition von **7_k** wird in Ether weder bei **19** noch bei **56** beobachtet.

Diese Ergebnisse unterstützen nochmals die vorgetragene Interpretation, daß durch die Kontaktionenpaarbildung die vorwiegend polare 1,2-Addition zugunsten einer orbitalkontrollierten 1,4(1,6)-Addition unterdrückt wird. Ob letztere sogar unter vorgela-

gerter Elektronenübertragung radikalisch erfolgt, wie für einige Additionen von kupferorganischen Verbindungen vermutet⁴⁷⁾, ist mit dem vorliegenden Material nicht zu entscheiden, jedoch mit einigen zusätzlichen Reaktionen⁶⁾.

3.4. Gültigkeitsbereich der Steuerung und ihre Deutung

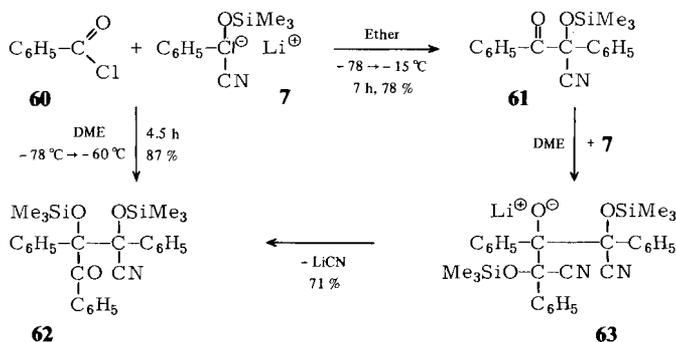
Während die vorgelegte Interpretation dem Sachverhalt gerecht werden dürfte und sich einige Literaturbefunde entsprechend deuten lassen (**48** + **18**²⁰⁾, **47** + **15**²³⁾), weisen andere Ergebnisse gerade in die entgegengesetzte Richtung. Die Nucleophile **37**¹⁶⁾ und **48**²⁰⁾ bevorzugen selbst bei -78°C im weniger polaren Solvens den Angriff an C-1. Daß bei Erhöhung der Solvenspolarität (Hexan/THF \rightarrow THF¹⁶⁾; THF \rightarrow HMPT^{20,47)} der Anteil an 1,4-Addukt wächst, dürfte auf gesteigerter Reversibilität des Angriffs an C-1 beruhen. Allerdings wird soeben beschrieben, daß sich auch Carbanionen, die nur durch Thioalkyl(aryl)-^{48a,b,c)}, Selenoalkyl-^{48b)} oder Cyangruppe^{48c)} stabilisiert sind, in THF/HMPT bei -78°C kinetisch kontrolliert an C-3 von **15** und anderen Enonen addieren⁴⁸⁾.

Merkwürdigerweise ändert sich bei der Reaktion des mit **7** verwandten **48** mit Benzylidenaceton das Verhältnis C-1/C-3-Angriff beim Wechsel von THF zu Ether nicht²⁰⁾.

Das hier eingesetzte Nucleophil **7** scheint ein besonders günstiges Beispiel zu sein, das unter geeigneten Bedingungen aus den vielseitigen konkurrierenden Reaktionsmöglichkeiten definierte Wege auswählt, die sich gut verstehen lassen. Die z. T. konträren Literaturergebnisse mit anderen Nucleophilen zeigen aber, daß man sich hüten sollte, allgemeine Regeln³⁷⁾ aufzustellen.

4. Solvenseffekte bei der nucleophilen Acylierung von Benzoylchlorid

Läßt man Benzoylchlorid (**60**) mit dem Nucleophil **7** in Ether reagieren, so entsteht relativ langsam das erwartete 1:1-Produkt **61**. Führt man die gleiche Reaktion in DME durch, so isoliert man nach kurzer Zeit nur das 2:1-Produkt **62**. Bei dieser Reaktion ist **61** Zwischenstufe, denn **61** reagiert mit **7** in DME zum gleichen 2:1-Produkt **62**. Dieser Weg verläuft zweifellos über **63**, das Addukt von **7** an die Carbonylgruppe von **61**, das die oben erwähnte 1,4-,O-Silylgruppenwanderung¹⁾ erleidet und unter Lithiumcyanid-Abspaltung in **62** übergeht.



In Ether unterbleibt der Schritt **61** → **63** trotz höherer Temperatur und verlängerter Reaktionszeit.

Dieser Befund entspricht ebenfalls der unterschiedlichen Ionensolvatation von **7**.

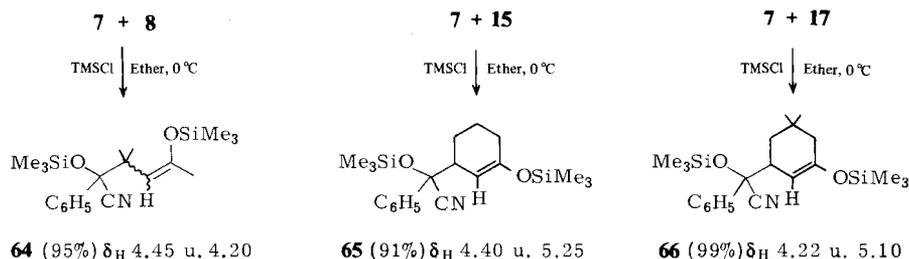
Nur bei genügend wirksamer Ladung des Nucleophils **7**, also in DME, kann dieses zur stark abgeschirmten CO-Gruppe in **61** vorstoßen. In Ether, der Kontaktionenpaare erzwingt, unterbleibt also die ladungskontrollierte CO-Addition genauso wie bei den Enonen der Tab. 1.

Damit unterstreichen diese Ergebnisse die Bedeutung des Solvatationszustandes am Nucleophil **7**.

5. Trimethylsilylether der 1,4-Addukte

Wie aus dem Beispiel **7** + **8** → **9** ersichtlich, entstehen bei der Addition von Nucleophilen an konjugierte Enone zunächst regiospezifisch Enolate, die sich durch Elektrophile abfangen lassen. In bekannten Fällen verläuft die *O*-Silylierung wesentlich glatter als die *C*-Alkylierung^{33,49}. Diese Erfahrung gilt für die vorliegenden Beispiele in verstärktem Maße, so daß nur über die Umsetzung der Enolate mit Trimethylsilylchlorid (TMSCl) berichtet wird.

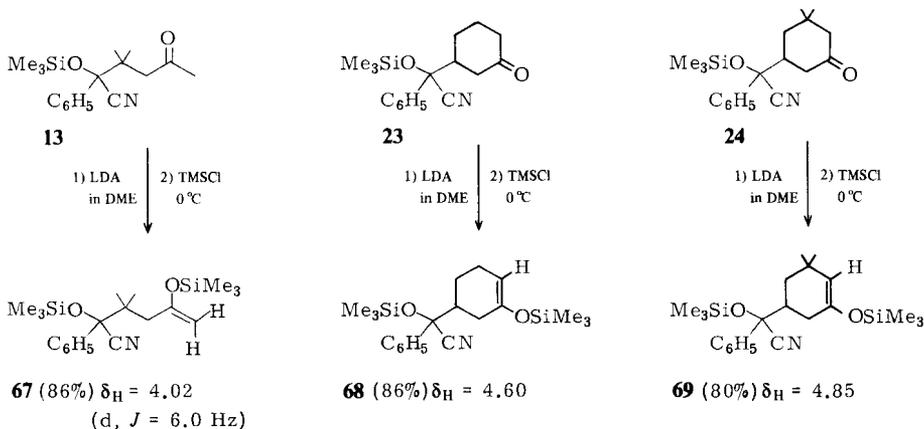
Die aus **7** mit den Enonen **8**, **15** und **17** in Ether entstehenden Enolate reagieren bei 0°C mit überschüssigem TMSCl regiospezifisch und praktisch quantitativ zu den Enolsilylethern **64**, **65** und **66**. Alle drei Verbindungen zeigen zwei NMR-Signale für die vinylicen Protonen. **64** liegt als *E,Z*-Isomerengemisch (40:60) vor. Die Zuordnung der Signale ist verwandten Silylenolethern entnommen, bei denen das Signal des Vinylprotons des *Z*-Isomeren stets bei höherem Feld erscheint⁵⁰.



Die gleichstarken Protonensignale in **65** und **66** sind durch die beiden verschiedenen Chiralitätszentren in der Nachbarschaft bedingt. Die für Diastereomerenpaare unerwartet große Differenz der δ -Werte von etwa 0.8 ppm erklärt sich aus ihrem räumlichen Bau: An Molekülmodellen wird ersichtlich, daß in einem der beiden Diastereomeren das olefinische Proton in den Bereich des äußeren Ringstroms des Phenylkernes gerät, womit sich seine Absorption zu tieferem Feld verschiebt.

Ein zusätzlicher Konstitutionsbeweis für **64** – **66** läßt sich durch Vergleich mit den isomeren Silylenolethern **67** – **69** erzielen. Diese Isomeren entstehen ebenfalls regiospezifisch aus den isolierten 1,4-Addukten **13**, **23** und **24**. Bei ihrer Reaktion mit LDA tritt regiospezifisch das am wenigsten abgeschirmte Proton aus, so daß bei der nachträglichen Silylierung die zu **64** – **66** isomeren Silylether **67**, **68** und **69** entstehen. In den bei-

den letzteren zeigt sich das olefinische Proton als Singulett mit normaler chemischer Verschiebung, während die endständigen Protonen in **67** als Dublett erscheinen.

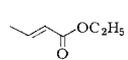
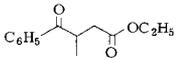
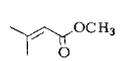
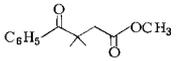
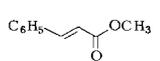
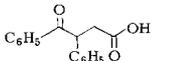


Da inzwischen mehrere Wege zur Funktionalisierung von C=C-Bindungen an Silylenolethern bekannt sind⁵¹⁾, könnte den über nucleophile Acylierung von Enonen zugänglichen isomeren Enolethern einige Bedeutung zukommen, zumal sie noch über eine geschützte Carbonylfunktion verfügen.

6. Nucleophile Acylierung α,β -ungesättigter Ester mit *O*-(Trimethylsilyl)-benzaldehyd-cyanhydrin (**6**)

Erwartungsgemäß bereitet die nucleophile Acylierung α,β -ungesättigter Ester, wie z. B. **70** – **72**, mit dem aus **6** erzeugten Anion **7** keinerlei Schwierigkeiten. Wie Tab. 4 zeigt, reagieren die klassischen Michael-Acceptoren glatt zu den 1,4-Addukten **73** – **75**, und zwar sowohl in THF als auch in Ether.

Tab. 4. Nucleophile Acylierung α,β -ungesättigter Ester mit *O*-(Trimethylsilyl)benzaldehyd-cyanhydrin (**6**)

Ester	1,4-Dicarbonylverbindung	Ausb. (%) ^{a)}
 <p>70</p>	 <p>73</p>	65
 <p>71</p>	 <p>74</p>	81
 <p>72</p>	 <p>75</p>	75

a) Ausbeute an destilliertem bzw. umkristallisiertem Reinprodukt.

Für größere Ansätze mit leicht zugänglichen α,β -ungesättigten Estern dürfte sich die elegante Reaktion von Benzaldehyd unter Cyanidkatalyse empfehlen, wengleich die Ausbeuten mit Methyl- und Ethylestern unter 50% bleiben⁵²).

Wir danken Frau R. Scheblein für ihre geschickte experimentelle Mitarbeit. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, danken wir für die Förderung dieses Projektes.

Experimenteller Teil

In Lit.^{7c}) finden sich Geräte, Reagentien sowie Arbeitsbedingungen, außerdem die allgemeine Arbeitsvorschrift zur Erzeugung des Anions **7** aus **6** (AAV2), zur Isolierung der Addukte (AAV4) sowie zur Spaltung der Addukte zum Keton (AAV5).

Bei Bildung von Produktgemischen (z. B. 1,2-/1,4-Addukt) wird die Zusammensetzung des Gemischs durch Integration geeigneter Signale im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt. Die Genauigkeit dieser Bestimmung beträgt $\pm 3\%$, wie gaschromatographische Analysen der Produktgemische zeigen.

Reaktion von O-(Trimethylsilyl)benzaldehydcyanhydrin (6) mit Mesityloxid (8) in THF und DME zu 11/13: 2.05 g (10.0 mmol) **6** werden nach AAV2^{7c}) mit Lithium-diisopropylamid in 1,2-Dimethoxyethan (DME) in das Anion **7** verwandelt und bei -78°C mit 0.98 g (10.0 mmol) **8** in 2 ml DME versetzt. Es entsteht sofort eine klare Lösung, aus der nach wenigen min ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach Auftauen bis -20°C (5 h) wird nach AAV4^{7c}) aufgearbeitet. 3.10 g hellgelbe Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.20-8.05$ (m), 7.60–7.25 (m), 5.55 (m), 2.50 (s), 2.15 (s), 1.65 (m), 1.52 (m), 1.25 (s), 1.10 (s), 0.15 (s), 0.02 (s). – IR (Film): 1710 (C=O), 1680 (ArC=O), 1610 (C=C), 1595, 1575 cm^{-1} , keine OH-Bande. – Über das Intensitätsverhältnis der Silylsignale bei 0.15 und 0.02 ppm wird der prozentuale Anteil des 1,2-Addukts **11** am Produktgemisch auf 78% berechnet.

Bei Durchführung in der gleichen Menge THF bleibt das Ergebnis unverändert.

Reaktion von 6 mit 2-Cyclohexen-1-on (15) in THF und DME: 2.05 g (10.0 mmol) **6** werden nach AAV2^{7c}) in THF metalliert und bei -78°C mit 0.96 g (10.0 mmol) **15** in 2 ml THF versetzt, wobei sofort eine klare Lösung entsteht, aus der nach wenigen min etwas farbloser Niederschlag ausfällt. Nach Auftauen bis -20°C (6 h) wird nach AAV4^{7c}) aufgearbeitet. 2.67 g gelbes Öl (90%, bez. auf 1,4-Addukt). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.22-7.30$ (m), 6.05 (m), 2.80–1.15 (m), 0.12 (s), 0.10 (s). – IR (Film): 1710 (C=O), 1680 (ArC=O) cm^{-1} , keine OH-Bande. – Aus dem Intensitätsverhältnis der Silylsignale bei 0.12 und 0.10 ppm wird der prozentuale Anteil des 1,4-Addukts **23** am Produktgemisch auf 75% berechnet.

Bei Durchführung des Versuchs im gleichen Volumen DME gleiches Ergebnis.

Reaktion von 6 mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen in Ether

Allgemeine Vorschrift: 2.05 g (10.0 mmol) **6** werden in 10 ml Ether bei -78°C nach AAV2^{7c}) in das Anion **7** übergeführt, dabei fällt nach wenigen min ein hellgelber Niederschlag aus. Nach Zugabe von 10.0 mmol Carbonylverbindung in 1 ml Ether (Feststoffe werden in 5 ml Ether gelöst) läßt man innerhalb 4–6 h auf etwa 0°C auftauen und arbeitet nach AAV4^{7c}) auf. Das Rohprodukt wird entweder durch Kugelrohrdestillation gereinigt oder direkt mit 2 N HCl zur 1,4-Dicarbonylverbindung hydrolysiert. Ausbeuten, physikalische und analytische Daten der Produkte sind in den Tab. 5 und 6 enthalten.

Zeitabhängigkeit der Anteile der Addukte 10, 11 und 13 bei der Reaktion von 6 mit Mesityloxid (8) in THF und Ether (Tab. 2): 2.05 g (10.0 mmol) **6** werden nach AAV2^{7c}) in 12 ml THF in das Anion **7** übergeführt und bei -78°C mit 0.98 g (10.0 mmol) **8** in 2 ml THF versetzt, wobei sofort

eine klare Lösung entsteht. 2 min später wird mit einer Spritze ein Drittel der Lösung entnommen, mit gesätt. NH_4Cl -Lösung hydrolysiert und nach AAV4^{7c)} aufgearbeitet. Das zweite Drittel der Lösung wird nach 30 min bei -78°C entnommen, der Rest noch 30 min bei 0°C gerührt und dann mit gesätt. NH_4Cl -Lösung aufgearbeitet. Die Proben werden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen und die Produktzusammensetzungen durch Integration der Silylsignale von **10**, **11** und **13** bestimmt (Vers. 1–3, Tab. 2).

Tab. 5. 1,4-Addukte (**13**, **22**–**25**) und 1,4-Dicarbonylverbindungen (**26**–**33**) aus **7** und konjugierten Enonen

Carbonylverbindung	Produkt	Ausb. (%) ^{a)}	a) Sdp.($^\circ\text{C}/\text{Torr}^b$) b) Schmp.($^\circ\text{C}$)
4-Methyl-3-penten-2-on (8)	3,3-Dimethyl-5-oxo-2-phenyl-2-(trimethylsiloxy)hexannitril (13)	84	a) 110/0.01
	2,2-Dimethyl-1-phenyl-1,4-pentandion (26)	77	a) 100/0.01
4-Phenyl-3-buten-2-on (14)	5-Oxo-2,3-diphenyl-2-(trimethylsiloxy)hexannitril (22)	87	
	1,2-Diphenyl-1,4-pentandion (27)	65	b) 61–62 (Ethanol)
2-Cyclohexen-1-on (15)	α -(3-Oxocyclohexyl)- α -(trimethylsiloxy)benzolacetonitril (23)	96	a) 140/0.05
	3-Benzoyl-1-cyclohexanon (28)	81	a) 130/0.01
5-Methyl-2-cyclohexen-1-on ⁵³⁾ (16)	3-Benzoyl-5-methyl-1-cyclohexanon (29)	83	a) 140/0.02
5,5-Dimethyl-2-cyclohexen-1-on (17)	α -(3,3-Dimethyl-5-oxocyclohexyl)- α -(trimethylsiloxy)benzolacetonitril (24)	95	
	5-Benzoyl-3,3-dimethyl-1-cyclohexanon (30)	83	a) 140/0.02
3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on (18)	3-Benzoyl-3,5,5-trimethyl-1-cyclohexanon (31)	45	b) 67 (Ethanol)
4,4a,5,6,7,8-Hexahydro-2(3H)-naphthalinon ⁵⁴⁾ (19)	Decahydro-3-oxo- α -phenyl- α -(trimethylsiloxy)-4a-naphthalinacetonitril (25)	95	b) 173–175
	8a-Benzoyl-3,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-2(1H)-naphthalinon (32)		
3-Brom-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on ⁵⁵⁾ (20a)	3-Benzoyl-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (33)	40	b) 122 (Ethanol)
3-Chlor-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on ⁵⁶⁾ (20b)	33	10	b) 121 (Ethanol)
3-Ethoxy-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (20c) ⁵⁷⁾	33	20	b) 122 (Ethanol)
4-Chlor-3-penten-2-on ⁵⁵⁾ (21)	keine Reaktion		

a) Gesamtausbeute, bezogen auf **6**. – b) Temperatur des Kugelrohrfens.

Tab. 6. Analytische und spektroskopische Daten der Verbindungen 13, 22–33

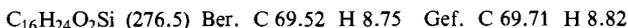
	Summenformel (Molmasse)	Analyse			IR-Spektrum (Solvens) cm^{-1}	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Solvens) δ
		C	H	N		
13	$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Si}$ (303.5)	Ber. 67.28 Gef. 67.37	8.30 8.34	4.62 4.86	(Film) 2230 (CN), 1710 (CO)	(CDCl_3) 7.60–7.40 (m; 5H), 2.65 (s; 2H), 2.25 (s; 3H), 1.30 (s; 3H), 1.20 (s; 3H), 0.22 (s; 9H)
22					(Film) 2220 (CN), 1715 (CO)	(CDCl_3) 7.35–6.85 (m; 10H), 3.80–2.62 (m; 3H); 1.95 und 1.82 (2s; 3H), 0.05 und 0.00 (2s; 9H)
23					(Film) 2230 (CN), 1705 (CO)	(CDCl_3) 7.52 (m; 5H), 2.50–1.32 (m; 9H), 0.13 (s; 9H)
24					(Film) 2230 (CN) 1710 (CO)	(CCl_4) 7.60–7.15 (m; 5H), 2.61–0.65 (m; 13H), 0.20 und 0.18 (2s; 9H)
25	$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{Si}$ (355.5)	Ber. 70.94 Gef. 70.57	8.22 8.23	3.94 3.85	(Film) 1700 (CO)	(CDCl_3) 7.70–7.30 (m; 5H), 2.75–2.10 (m; 4H), 1.95–0.95 (m; 11H), 0.02 (s; 9H)
26	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (204.3)	Ber. 76.44 Gef. 76.12	7.89 8.16		(Film) 1710 und 1675 (CO)	(CDCl_3) 7.75–7.22 (m; 5H), 2.85 (s; 2H), 2.05 (s; 3H), 1.35 (s; 6H)
27	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (252.3)	Ber. 80.92 Gef. 81.32	6.39 6.57		(Film) 1705 und 1670 (CO)	(CDCl_3) 8.10–7.05 (m; 10H), ABX-System (CHCH ₂): $\delta_A = 3.65$ (J_{AB} = 18.0 Hz), $\delta_B = 2.80$ ($J_{AX} = 10.2$ Hz), $\delta_X =$ 5.15 ($J_{BX} = 3.8$ Hz), 2.19 (s; 3H)
28	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (202.2)	Ber. 77.20 Gef. 77.12	6.92 6.73		(Film) 1710 und 1680 (CO)	(CDCl_3) 8.25–7.30 (m; 5H), 4.15–3.60 (m; 1H), 2.80–1.45 (m; 8H)
29	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (216.3)	Ber. 77.75 Gef. 77.75	7.46 7.61		(Film) 1705 und 1670 (CO)	(CDCl_3) 8.05–7.30 (m; 5H), 4.10–3.55 (m; 1H), 2.80–1.41 (m; 7H), 1.10 und 1.00 (2 gleich intensive d, $J = 6.5$ Hz; 3H)
30	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.3)	Ber. 78.23 Gef. 77.99	7.88 8.08		(Film) 1710 und 1670 (CO)	(CDCl_3) 8.05–7.35 (m; 5H), 4.20–3.64 (m; 1H), 3.05–1.65 (m; 6H), 1.15 (s; 3H), 1.11 (s; 3H)
31	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (244.3)	Ber. 78.65 Gef. 78.56	8.25 8.46		(KBr) 1710 und 1670 (CO)	(CDCl_3) 7.78–7.20 (m; 5H), 3.18–1.61 (m; 6H), 1.45 (s; 3H), 1.05 (s; 3H), 0.80 (s; 3H)
32	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (256.3)	Ber. 79.65 Gef. 78.81	7.86 7.91		(KBr) 1700 und 1665 (CO)	(CDCl_3) 7.80–7.24 (m; 5H), 2.78–1.35 (m; 15H)
33	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (228.3)	Ber. 78.92 Gef. 78.62	7.06 7.15		(CCl_4) 1690 (CO) 1645 (C=C)	(CCl_4) 7.88–7.40 (m; 5H), 6.15 (m; 1H), 2.55 (d, $J =$ 1.6 Hz; 2H), 2.30 (s; 2H), 1.18 (s; 6H)

2.05 g (10.0 mmol) **6** werden nach AAV2^{7c)} in 12 ml Ether in das Anion **7** übergeführt und bei -78°C mit 0.98 g (10.0 mmol) **8** in 2 ml Ether versetzt, wobei sofort eine klare Lösung entsteht. Nach 2, 7 und 40 min bei -78°C wird jeweils ein Viertel der Lösung mit einer Spritze entnommen und nach AAV4^{7c)} aufgearbeitet. Der Rest wird noch 15 min bei Raumtemp. gerührt und dann aufgearbeitet. Die Produktzusammensetzung der Proben wird ¹H-NMR-spektroskopisch über die Silylsignale von **13** und **6** bestimmt (Vers. 4–7, Tab. 2).

Reaktion von 6 mit Mesityloxid (8) unter Zusatz von TMEDA, HMPT und Kronenether (Tab. 3): 2.05 g (10.0 mmol) **6** werden nach AAV2^{7c)} in 12 ml THF in **7** übergeführt. Nach Zusatz von 1.8 ml (11.0 mmol) TMEDA in 2 ml THF werden nach weiteren 30 min 0.98 g (10.0 mmol) **8** in 2 ml THF zugesetzt. Nach Auftauen bis -20°C wird nach AAV4^{7c)} aufgearbeitet. Ausb. 2.86 g (98%, bez. auf 1,2-Addukt **11**). – ¹H-NMR: Gemisch aus 80% **11** und 20% **13** (Vers. 2, Tab. 3).

2.05 g (10.0 mmol) **6** werden in 12 ml DME bei -78°C metalliert. Nach 1 h gibt man ein Gemisch von 1.97 g (11.0 mmol) HMPT in 2 ml DME zu und danach sofort 0.98 g (10.0 mmol) **8** in 1 ml DME. Nach weiteren 4 h bei -78°C wird nach AAV4^{7c)} aufgearbeitet. Ausb. 2.90 g (100%, bez. auf 1,2-Addukt **11**). – ¹H-NMR: 90% **11** und 10% **13** (Vers. 3, Tab. 3).

2.05 g (10.0 mmol) **6** werden nach AAV2^{7c)} in 15 ml DME bei -78°C metalliert. Nach 1 h gibt man bei -78°C 0.98 g (10.0 mmol) **8** in 5.40 g (30.0 mmol) HMPT zu und arbeitet nach weiteren 2 h bei -78°C nach AAV4^{7c)} auf. Ausb. 2.71 g (98%, bez. auf **11**). Nach zweimaliger Kugelrohrdestillation bei $60^{\circ}\text{C}/0.01$ werden 1.90 g (70%) **11** erhalten (Vers. 4, Tab. 3). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 8.15 - 7.20$ (m; 5H), 5.52 (m; 1H), 1.65 (d, $J = 4$ Hz; 3H), 1.55 (s; 3H), 1.45 (d, $J = 1.2$ Hz; 3H), 0.00 (s; 9H). – IR (Film): 1680 (CO), 1610 (C=C) cm^{-1} .



1.03 g (5.00 mmol) **6** werden nach AAV2^{7c)} in 6 ml DME bei -78°C metalliert und mit 0.88 g (5.00 mmol) 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan („12-Krone-4“) versetzt. Nach 30 min werden 0.49 g (5.00 mmol) **8** in 1 ml DME zugegeben und der Ansatz nach Auftauen bis 0°C (4 h) nach AAV4^{7c)} aufgearbeitet. Ausb. 1.21 g (88%) 1,2-Addukt **11** (Vers. 5, Tab. 3). – ¹H-NMR- und IR-Daten siehe Vers. 4.

1.03 g (5.00 mmol) **6** werden in 6 ml Ether bei -78°C nach AAV2^{7c)} metalliert. Nach Zugabe von 0.88 g (5.00 mmol) 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan („12-Krone-4“) wird noch 30 min bei -78°C gerührt, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Es werden 0.49 g (5.00 mmol) **8** in 1 ml Ether zugegeben und nach Auftauen bis 0°C (4 h) nach AAV4^{7c)} aufgearbeitet. 1.25 g (90%, bez. auf 1,2-Addukt **11**). – ¹H-NMR (CDCl₃): Gemisch aus 76% **11** und 24% **13** (Vers. 6, Tab. 3).

1.03 g (5.00 mmol) **6** werden nach AAV2^{7c)} in 7 ml DME (mit LiBr gesättigt)⁵⁸⁾ bei -78°C metalliert. Zu der gelben Suspension gibt man nach 45 min 0.49 g (5.00 mmol) **8**; dabei entfärbt sich das Reaktionsgemisch sofort. Nach Auftauen über Nacht bis aus 0°C wird nach AAV4^{7c)} aufgearbeitet. Ausb. 1.40 g (93%, bez. auf 1,2-Addukt **11**). – ¹H-NMR: 72% **11** und 28% **13** (Vers. 7, Tab. 3).

Bei Wiederholung in mit LiClO₄ gesättigtem DME⁵⁸⁾ werden 1.37 g (91%, bez. auf **11**) isoliert. – ¹H-NMR: 74% **11** und 26% **13** (Vers. 8, Tab. 3).

1.03 g (5.00 mmol) **6** werden in 10 ml THF nach AAV2^{7c)} bei -78°C metalliert. Nach Zugabe von 0.23 g (2.50 mmol) wasserfreiem MgBr₂⁵⁹⁾ wird mit 15 ml THF nachgespült und das Reaktionsgemisch bei 0°C gerührt, bis eine klare, orangefarbene Lösung entsteht (15 min). Es wird wieder auf -78°C gekühlt, die Lösung von 0.49 g (5.00 mmol) **8** in 1 ml THF zugegeben und nach Auftauen bis -10°C (17 h) nach AAV4^{7c)} aufgearbeitet. 1.34 g hellgelbe Flüssigkeit (97%, bez. auf 1,2-Addukt **11**). – ¹H-NMR: 58% 1,4-Addukt **13** und 42% 1,2-Addukt **11** (Vers. 9, Tab. 3).

Reaktion von 6 mit 4,4a,5,6-Tetrahydro-2(3H)-naphthalinon (56) zu 7-Benzoyl-4,4a,5,6,7,8-hexahydro-2(3H)-naphthalinon (59): 2.05 g (10.0 mmol) **6** in 12 ml Ether werden nach AAV2^{7c)} bei -78°C metalliert und mit 1.48 g (10.0 mmol) **56** in 2 ml Ether versetzt; dabei entsteht schnell eine klare gelbe Lösung. Nach 1 h Rühren bei -78°C und 2 h bei 0°C wird nach AAV4^{7c)} aufgearbeitet. 3.43 g **58** (95%) als gelbes Öl. – IR (Film): 1715 (C=O), 1615 (C=C) cm^{-1} .

Das Rohprodukt wird in THF gelöst und nach AAV5^{7c)} über Nacht hydrolysiert. 2.65 g gelbes Öl, aus dem durch Anreiben 720 mg hellgelbe Kristalle isoliert werden. Aus dem öligen Rückstand werden nach Filtrieren über 100 g Al_2O_3 (Aktivitätsstufe III, basisch; Elutionsmittel Ether) weitere 1.06 g (Gesamtausb. an **59** 1.78 g, 70%) farblose Kristalle gewonnen. Die vereinigten Feststoffe zeigen den Schmp. $79-84^{\circ}\text{C}$, nach Umkristallisieren aus Petrolether ($50-70^{\circ}\text{C}$) $85-86^{\circ}\text{C}$. – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 8.10-7.85$ (m; 2H), $7.65-7.30$ (m; 3H), 5.90 (m; 1H), $3.65-3.25$ (m; 1H), $2.80-1.40$ (m; 11H). – IR (KBr): 1665 (C=O), 1615 (C=C) cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 254$ (M^+ , 14%), 149 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, 63), 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, 100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (254.3) Ber. C 80.28 H 7.13 Gef. C 79.89 H 7.15

Reaktion von 6 mit Benzoylchlorid

a) *Reaktion in Ether zu 3-Oxo-2,3-diphenyl-2-(trimethylsilyloxy)propannitril (61):* 2.05 g (10.0 mmol) **6** werden nach AAV2^{7c)} in 12 ml Ether metalliert und mit 1.41 g (10.0 mmol) Benzoylchlorid (frisch dest.) versetzt; das Reaktionsgemisch entfärbt sich nur zögernd unter Bildung eines farblosen Niederschlags. Nach Auftauen bis -15°C (7 h) wird nach AAV4^{7c)} aufgearbeitet. 2.84 g gelber Feststoff, der aus Cyclohexan umkristallisiert wird. 2.40 g farblose Kristalle (78%) vom Schmp. 106°C . – ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 8.15-7.35$ (m; 10H), 0.35 (s; 9H). – IR (CCl_4): 1685 (ArC=O), 1250 (Si-C) cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 309$ (5%, M^+), 294 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Si}$ (309.4) Ber. C 69.87 H 6.19 N 4.53 Gef. C 69.64 H 6.28 N 5.04

b) *Reaktion in DME zu 4-Oxo-2,3,4-triphenyl-2,3-bis(trimethylsilyloxy)butannitril (62):* 2.05 g (10.0 mmol) **6** werden nach AAV2^{7c)} in 12 ml DME metalliert und mit 1.41 g (10.0 mmol) Benzoylchlorid versetzt; dabei entfärbt sich das Reaktionsgemisch sofort unter Bildung eines farblosen Niederschlags. Nach 4.5 h wird bei -60°C nach AAV4^{7c)} aufgearbeitet. 3.07 g gelbes Öl, das langsam zu einem Kristallbrei erstarrt. Die Kristalle werden mit Pentan durchgearbeitet und abgessaugt. 2.10 g farblose Kristalle (87%) vom Schmp. $132-133^{\circ}\text{C}$. – ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 7.65-6.70$ (m; 15H), 0.17 (s; 9H), 0.11 (s; 9H). – IR (CCl_4): 3060, 1690 (ArC=O), 1595 (C=C-Aromat) cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 472$ (7%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 382 (68, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$), 356 (52), 283 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{Si}_2$ (487.7) Ber. C 68.95 H 6.82 N 2.87 Gef. C 68.77 H 6.80 N 3.08

Umsetzung von 6 mit 61 in DME zu 62: 0.37 g (1.80 mmol) **6** werden in 5 ml DME nach AAV2^{7c)} bei -78°C metalliert und mit 0.55 g (1.80 mmol) **61** in 3 ml DME versetzt. Nach Auftauen bis -65°C (6 h) wird nach AAV4^{7c)} aufgearbeitet. 0.76 g gelber Feststoff, der aus Pentan umkristallisiert wird. 0.62 g (71%) **62**, farblose Kristalle vom Schmp. $132-133^{\circ}\text{C}$.

Silylierung der Enolate aus 7 und den Enonen 8, 15 und 17: 2.05 g (10.0 mmol) **6** werden nach AAV2^{7c)} bei -78°C metalliert und mit je 10.0 mmol **8**, 2-Cyclohexen-1-on (**15**) bzw. 5,5-Dimethyl-2-cyclohexen-1-on (**17**) umgesetzt. Nach 1 h bei -78°C werden bei 0°C 2.20 g (20.0 mmol) Trimethylchlorsilan zugegeben. Die Reaktion wird nach weiteren 2 h bei Raumtemp. durch Zugabe von gesätt. NaHCO_3 -Lösung unterbrochen. Nach Zusatz von 20 ml Ether wird noch zweimal mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung geschüttelt, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Solvens abgezogen. Ergebnisse siehe Tab. 7.

Darstellung der Silylenolether 67 – 69: Die Ketone **13**, **23** und **24** werden in THF bei -78°C mit LDA (10% Überschuß) 1 h metalliert. Bei 0°C wird die doppelt äquivalente Menge Trimethyl-

Tab. 7. Silylierung der Enolate aus **7** und den Enonen **8**, **15** und **17**

Enolat aus 7 und	Produkt	Ausb. (%)	IR-Spektrum (Film) cm^{-1}	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ
8	3,3-Dimethyl-2-phenyl-2,5-bis-(trimethylsiloxy)-4-hexennitril (64)	95	2220 (CN) 1660 (C=C)	7.50–7.12 (m; 5 H), 4.45 und 4.20 (2s; 1 H), 1.78 (s), 1.48 (s), 1.10 (s), 0.15 (3s; 18 H)
15	α -(Trimethylsiloxy)- α -[3-(trimethylsiloxy)-2-cyclohexen-1-yl]benzolacetonitril (65)	91	2240 (CN) 1660 (C=C)	7.60–7.25 (m; 5 H), 5.25 und 4.40 (2m; 1 H), 3.05–1.07 (m; 7 H), 0.15 (3s; 18 H)
17	α -[5,5-Dimethyl-3-(trimethylsiloxy)-2-cyclohexen-1-yl]- α -(trimethylsiloxy)benzolacetonitril (66)	99	2230 (CN) 1660 (C=C)	7.65–7.20 (m; 5 H), 5.10 und 4.22 (2m; 1 H), 2.92–0.55 (m; 11 H), 0.28 und 0.12 (3s; 18 H)

Tab. 8. Darstellung der Silylenolether **67**–**69** aus den Ketonen **13**, **23** und **24**

Keton (mmol)	Produkt	Ausb. (%)	IR (Film) cm^{-1}	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ
13 (3.33)	3,3-Dimethyl-2-phenyl-2,5-bis(trimethylsiloxy)-5-hexennitril (67)	86	2230 (CN) 1665 (C=C)	7.50–7.22 (m; 5 H), 4.02 (d, $J = 6.0$ Hz; 2 H), 2.10 (s; 2 H), 1.05 (d; 3 H), 0.20 und 0.12 (2s; 18 H)
23 (5.00)	α -(Trimethylsiloxy)- α -[3-(trimethylsiloxy)-3-cyclohexen-1-yl]benzolacetonitril (68)	86	2230 (CN) 1660 (C=C)	7.58–7.30 (m; 5 H), 4.65 (m; 1 H), 2.80–0.75 (m; 11 H), 0.17 (2s; 18 H)
24 (4.00)	α -[5,5-Dimethyl-3-(trimethylsiloxy)-3-cyclohexen-1-yl]- α -(trimethylsiloxy)benzolacetonitril (69)	80	2230 (CN) 1665 (C=C)	7.65–7.25 (m; 5 H), 4.85 (m; 1 H), 2.30–0.88 (m; 11 H), 0.20 und 0.13 (2s; 18 H)

Tab. 9. Nucleophile Acylierung der Ester **70**–**72** mit **7** aus **6**

Ester	Produkt	Ausb. (%)	a) Sdp. $^{\circ}\text{C}^{\text{a}}$ b) Schmp.
2-Butensäure-ethylester (70)	3-Methyl-4-oxo-4-phenylbutansäure-ethylester (73)	65	a) 160/0.1 (Lit. ⁶⁰) 100/0.02 Torr)
3-Methyl-2-butensäuremethylester (71)	3,3-Dimethyl-4-oxo-4-phenylbutansäuremethylester (74)	81	b) 100 ^b) (Lit. ⁶¹) 100–102)
3-Phenylpropensäuremethylester (72)	4-Oxo-3,4-diphenylbutansäure (75)	75	b) 160 ^b) (Lit. ⁶²) 161)

a) Temp. des Kugelrohrfens. – b) Schmp. der Säure.

chlorsilan zugegeben und nach weiteren 2 h bei 0 °C mit gesätt. NaHCO₃-Lösung aufgearbeitet (Ergebnisse siehe Tab. 8).

Nucleophile Acylierung der α,β -ungesättigten Ester 70–72 mit 6

Analog zu den Umsetzungen von 6 mit den Enonen 14–19 wird 6 an die Ester 70–72 addiert (Tab. 9).

Literatur

- 1) II. Mitteil.: S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **112**, 2062 (1979).
- 2) Aus der Dissertation G. Wehner, Univ. Würzburg 1978.
- 3) Vgl. z. B. H. O. House in Modern Synthetic Reactions, 2. Aufl., S. 387–396, W. A. Benjamin Inc., New York 1972; TH. Eicher in The Chemistry of the Carbonyl Group (Herausgeber S. Patai), Interscience, London 1966.
- 4) Vgl. z. B. Tse-Lok Ho, Chem. Rev. **75** 1 (1975).
- 5) Vgl. V. Gold und D. Bethell in Adv. Phys. Org. Chem. **15**, 153 (1977); J. Luchetti und A. Krief, Tetrahedron Lett. **1978**, 2697.
- 6) IV. Mitteil.: S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **113**, 324 (1980), nachstehend.
- 7) ^{7a)} K. Deuchert, U. Hertenstein und S. Hünig, Synthesis **1973**, 777. – ^{7b)} S. Hünig und G. Wehner, ebenda **1975**, 180. – ^{7c)} I. Mitteil.: K. Deuchert, U. Hertenstein, S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **112**, 2045 (1979).
- 8) S. Hünig und G. Wehner, Synthesis **1975**, 391.
- 9) G. H. Posner, Org. React. **19**, 1 (1972).
- 10) ^{10a)} H. O. House, Acc. Chem. Res. **9**, 59 (1976). – ^{10b)} H. D. House und J. M. Wilkins, J. Org. Chem. **43**, 2443 (1978).
- 11) H. O. House und W. F. Fischer jr., J. Org. Chem. **33**, 949 (1968).
- 12) J. F. Normant, Synthesis **1972**, 63.
- 13) E. J. Corey und D. Crouse, J. Org. Chem. **33**, 298 (1968).
- 14) H. Handel und J. L. Pierre, Tetrahedron **31**, 2799 (1975).
- 15) D. Seebach, Synthesis **1969**, 17.
- 16) P. C. Ostrowski und V. V. Kane, Tetrahedron Lett. **1977**, 3549.
- 17) G. Storck und L. Maldonado, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5272 (1974).
- 18) J. Mulzer, G. Hartz, U. Kühl und G. Brüntrup, Tetrahedron Lett. **1978**, 2949.
- 19) A. G. Schultz und Y. K. Yee, J. Org. Chem. **41**, 4044 (1976).
- 20) R. Sauvetre, M.-C. Roux-Schmitt und J. Seyden-Penne, Tetrahedron **34**, 2135 (1978).
- 21) R. M. Moravie, J. Corset, M. L. Josien, G. Nee, G. Le Ny und B. Tchoubar, Tetrahedron **32**, 693 (1976).
- 22) A. Regis und J. Corset, Can. J. Chem. **51**, 3577 (1973).
- 23) B. Deschamps und J. Seyden-Penne, Tetrahedron **3**, 413 (1977); B. Deschamps, ebenda **34**, 2009 (1978).
- 24) J. L. Herrmann, J. E. Richmann und R. M. Schlesinger, Tetrahedron Lett. **1973**, 3271. Die 1,4-Addition von 49 scheint sich nur auf Cyclopentenon zu erstrecken: Vgl. K. Ogura, M. Yamashita und G. Tsuchihashi, Tetrahedron Lett. **1978**, 1303.
- 25) J. L. Herman, J. E. Richman und R. H. Schlesinger, Tetrahedron Lett. **1973**, 2595, 2599.
- 26) Vgl. H. O. House, Modern Synthetic Reactions, 2. Aufl., Benjamin Inc., New York 1972.
- 27) Vgl. J. E. Ellis, J. S. Dutcher und C. H. Heathcock, J. Org. Chem. **41**, 2670 (1976).
- 28) M. Schlosser, Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1973.
- 29) H. C. Wang, G. Levin und M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5056 (1977).
- 30) G. Levin und M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4211 (1976).
- 31) M. Szwarc, Acc. Chem. Res. **2**, 87 (1969).
- 32) C. Carvajal, V. J. Tölle, I. Smid und M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5548 (1965).
- 33) Übersicht: L. M. Jackman und B. C. Lange, Tetrahedron **33**, 2737 (1977).
- 34) ^{34a)} U. Mayer, V. Gutmann und W. Gerger, Monatsh. Chem. **106**, 1235 (1975). – ^{34b)} C. Agami, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 1619.
- 35) Übersicht: H. Normant, Angew. Chem. **79**, 1029 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 1046 (1967).
- 36) R. A. Bartsch, Acc. Chem. Res. **8**, 239 (1975).
- 37) J.-M. Lefour und A. Loupy, Tetrahedron **34**, 2597 (1978).

- 38) C. Riche, C. Pascard-Billy, C. Cambillan und G. Bram, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 183.
- 39) G. Klopman in Chemical Reactivity and Reaction Paths (Herausgeber G. Klopman), J. Wiley & Sons, London, New York 1974.
- 40) J. Bottin, O. Eisenstein, C. Minot und Nguyen Trong Anh, Tetrahedron Lett. **1972**, 3015.
- 41) J. Juraud, Nguyen Trong Anh und J. Huet, Tetrahedron Lett. **1974**, 2397.
- 42) Vgl. hierzu J. M. Lefour, P. Sarthou, G. Bram, F. Guibé, A. Loupy und J. Seyden-Penne, Tetrahedron Lett. **1978**, 3831.
- 43) C. Minot und Nguyen Trong Anh, Tetrahedron Lett. **1975**, 3905.
- 44) K. N. Houk und R. W. Strozier, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4094 (1973).
- 45) H. Fujimoto und R. Hoffmann, J. Phys. Chem. **78**, 1879 (1974).
- 46) Die angegebene Konfiguration wurde **58** und **59** in Analogie zu anderen 1,6-Addukten zugeschrieben: J. A. Marshall und H. Roebke, J. Org. Chem. **31**, 3109 (1966).
- 47) W. C. Still und A. Mitra, Tetrahedron Lett. **1978**, 2659.
- 48) 48a) Ch. A. Brown und A. Yamaichi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 100. – 48b) J. Lucchetti, W. Dumont und A. Krief, Tetrahedron Lett., im Druck. – 48c) L. Wartski, M. El Bouz, J. Seyden-Penne, W. Dumont und A. Krief, Tetrahedron Lett., im Druck.
- 49) J. d'Angelo, Tetrahedron **32**, 2979 (1976); T. Tanaka und S. Kurozumi, Tetrahedron Lett. **1975**, 1535.
- 50) H. O. House, M. Gall und H. D. Olmstead, J. Org. Chem. **36**, 2361 (1971).
- 51) Übersicht: J. K. Rasmussen, Synthesis **1977**, 91; J. M. Conia, Pure Appl. Chem. **43**, 317 (1975).
- 52) Übersicht: H. Stetter, Angew. Chem. **88**, 695 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 639 (1976).
- 53) J. P. Blanchard und H. L. Goering, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5863 (1951).
- 54) G. Stork, A. Brizzolara, H. Laudesman, J. Szmuskovicz und R. Terrell, J. Am. Chem. Soc. **85**, 207 (1963).
- 55) R. D. Clark und C. H. Heathcock, Synthesis **1974**, 47.
- 56) L. Gruber, I. Tömösközi und L. Radics, Synthesis **1975**, 708.
- 57) P. L. Frank und H. K. Hall, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1647 (1950).
- 58) Im Gemisch DME/n-Hexan (2:1) sind bei -78°C 190 mg LiBr/100 ml bzw. 2.15 g LiClO₄/100 ml löslich.
- 59) 59a) U. Krüerke, Chem. Ber. **95**, 174 (1962). – 59b) H. O. House und M. L. Lusch, J. Org. Chem. **42**, 183 (1977).
- 60) H. Stetter, M. Schreckenberger und K. Wiemann, Chem. Ber. **109**, 541 (1976).
- 61) E. Rothstein und M. A. Saboor, J. Chem. Soc. **1943**, 425.
- 62) E. Erlenmeyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**, 2586 (1896).