

Trimethylsilylcyanid als Umpolungsreagens, IV<sup>1)</sup>

## Substituenteneffekte am acylierenden Nucleophil zur Steuerung der 1,2-/1,4-Addition an $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone

Siegfried Hünig\* und Gregor Wehner<sup>2)</sup>

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

Eingegangen am 11. April 1979

Die nucleophilen Anionen **5a–f** greifen Mesityloxid (**6**) in DME in C-1- und/oder C-3-Position an, wobei in Abhängigkeit vom *p*-Substituenten in **5** die gesamte Skala von 100% 1,2-Addukt **7** (mit **5a**, X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) zu 100% 1,4-Addukt **9** (mit **5f**, X = CN) durchlaufen wird. In Ether erhöht sich der Anteil an **9** erheblich. Die Steuerung muß der unterschiedlichen „Härte“ von **5a–f** zugeschrieben werden, da eine mögliche Ionenpaarbildung gegenläufig wirkt. Die Oxidationspotentiale von **5** und das Reduktionspotential von **6** schließen in DME eine vorgelagerte Elektronenübertragung bei 1,4-Addition aus, während das leicht reduzierbare Dienon **14** mit **5c** radikalisch reagiert.

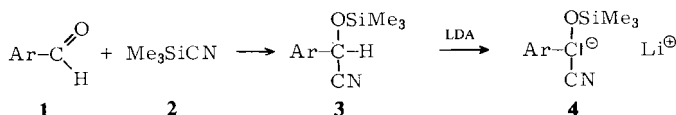
### Trimethylsilyl Cyanide – A Reagent for Umpolung, IV<sup>1)</sup>

#### Substituent Effects in the Acylating Nucleophile for Directing 1,2-/1,4-Addition to $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones

Mesityl oxide (**6**) is attacked by nucleophilic anions **5a–f** in DME at the C-1 and/or C-3 position. Depending on the *p*-substituent in **5** the whole scale from 100% 1,2-adduct **7** (with **5a**, X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) to 100% 1,4-adduct **9** (with **5f**, X = CN) is covered. In ether the amount of **9** is strongly enhanced. The control of regioselectivity has to be ascribed to differing “hardness” of **5a–f**, since possible ion pairing produces opposite effects. The oxidation potentials of **5** and the reduction potential of **6** in DME exclude electron transfer before 1,4-addition. The easily reducible dienone **14**, however, reacts with **5c** via radicals.

## 1. Einführung und Zielsetzung

Trimethylsilylcyanid (**2**), das sich glatt an (hetero)aromatische Aldehyde (**1**) zu den *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrinen (**3**) addiert<sup>3)</sup>, eignet sich als ein wirkungsvolles Umpolungsreagens<sup>4)</sup>. Starke Basen, wie Lithium-diisopropylamid (LDA), erzeugen aus **3** quantitativ die nucleophilen Acylierungsmittel **4**, die sich glatt mit Alkylhalogeniden und -tosylaten<sup>5)</sup> sowie mit Aldehyden und Ketonen unter *O,O*-1,4-Silylgruppenwanderung umsetzen<sup>6)</sup>.

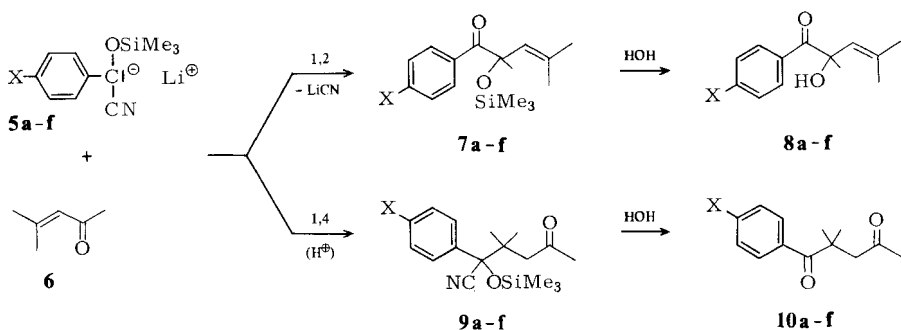


In der voranstehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß für die relativen Geschwindigkeiten der kinetisch kontrollierten 1,2- und 1,4-Addition des Nucleophils **5c** an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone dessen Solvatationszustand von entscheidender Bedeutung ist. In THF und in Gegenwart zusätzlicher Lithium-Komplexliganden beobachtet man gegenüber Mesityloxid (**6**) ausschließlich 1,2-Addition, während in Ether nur 1,4-Addition eintritt. Dieses Verhalten wurde als ladungskontrollierte<sup>7)</sup> („hart-hart“<sup>8)</sup>) Umsetzung durch das weitgehend freie Anion in **5c** an der C=O-Gruppe und als orbitalkontrollierte<sup>7)</sup> („weich-weich“<sup>8)</sup>) Reaktion zwischen dem Kontaktionenpaar **5c** und der C=C-Doppelbindung interpretiert.

Damit stellt sich die Frage, ob diese Steuerung der Regioselektivität auch dann zu beobachten ist, wenn **5** wenigstens als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt, aber das nucleophile Anion durch Substituenten abgestimmt ist.

## 2. Reaktion der substituierten Nucleophile **5** mit Mesityloxid (**6**)

Die Ladungsverteilung im Nucleophil **5** sowie seine „Härte“ lassen sich bequem durch *p*-Substituenten abstimmen, ohne die sterischen Verhältnisse am Reaktionszentrum zu ändern. Bei der Reaktion mit **6** sind die 1,2- und 1,4-Addukte **7** und **9** zu erwarten, die sich schließlich zu  $\alpha$ -Hydroxyketonen **8** und den 1,4-Diketonen **10** hydrolysieren lassen. Wie man sieht, setzen sich alle *p*-substituierten Anionen **5a–f** praktisch quantitativ mit **6** um. Das Produktverhältnis schwankt jedoch zwischen den Extrem-



Tab. 1. Einfluß der *p*-Substituenten in **5** auf die Produktverteilung von **7** und **9** in DME und Ether

Solvens	<b>5</b> X	<b>a</b> NMe <sub>2</sub>	<b>b</b> CH <sub>3</sub> O	<b>c</b> <sup>a)</sup> H	<b>d</b> Cl	<b>e</b> CF <sub>3</sub>	<b>f</b> CN
DME	Gesamt-Ausb. %	96	95	92	100	100	95
	<b>7</b> (1,2-Add.)	100	95	78	62	28	0
	<b>9</b> (1,4-Add.)	0	5	22	38	72	100
Ether	Gesamt-Ausb. %	99	91	84	98	92	96
	<b>7</b> (1,2-Add.)	86	30	0	0	0	0
	<b>9</b> (1,4-Add.)	14	70	100	100	100	100

a) Vgl. Lit. 1).

werten: Während mit **5a** ( $X = \text{NMe}_2$ ) in DME 100% 1,2-Addukt entstehen, resultieren mit **5f** ( $X = \text{CN}$ ) 100% 1,4-Addukt. Die restlichen Substituenten gruppieren sich zwischen diesen Grenzwerten. Die Substituenteneffekte lassen zwischen den Hammettschen  $\sigma_p$ -Konstanten und dem Anteil an 1,4- (oder 1,2-)Addukt eine gute lineare Korrelation erkennen (Abb. 1).

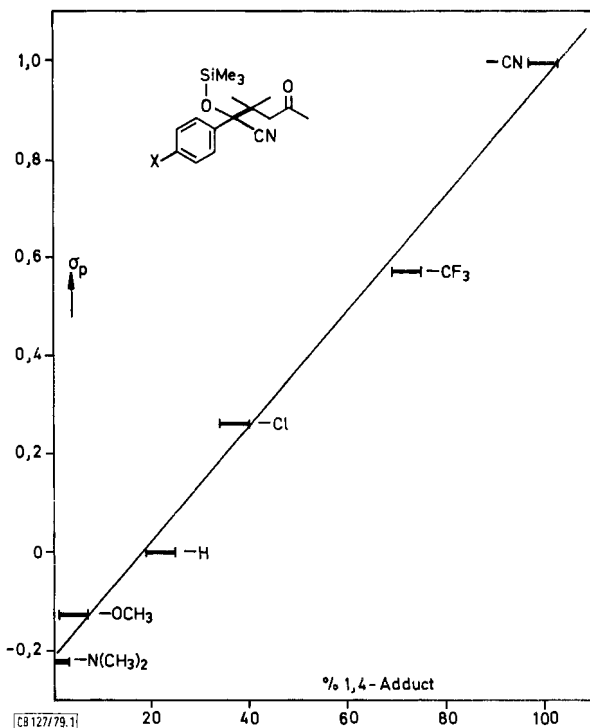


Abb. 1. Korrelation der Produktzusammensetzung bei der Addition der Anionen **5a–f** an Mesityloxid (**6**) in DME mit den Substituentenkonstanten

Diese Ergebnisse entsprechen voll der Erwartung, die auf Grund der Solvenseffekte bei **5c** ( $X = \text{H}$ ) ausgesprochen wurde<sup>1)</sup>: In **5a** ( $X = \text{NMe}_2$ ) liegt zwar das HOMO am höchsten, so daß die relativ rascheste orbitalkontrollierte C-3-Addition zu erwarten ist. Zugleich ist aber die negative Ladung am stärksten im Reaktionszentrum konzentriert. Dies ist die beste Voraussetzung für eine C-1-Addition unter Ladungskontrolle, die offenbar das Reaktionsgeschehen völlig beherrscht, so daß nur **7a** entsteht.

In **5f** ( $X = \text{CN}$ ) hingegen ist die Ladung am stärksten lokalisiert, zugleich aber das HOMO am stärksten abgesenkt. Dennoch dominiert hier die orbitalkontrollierte C-3-Addition vollkommen, weil die Geschwindigkeit der ladungskontrollierten C-1-Addition offensichtlich noch viel stärker reduziert worden ist, so daß nur das 1,4-Addukt **9f** auftritt. Die übrigen *p*-Substituenten können keinem der beiden Effekte zu alleiniger Wirkung verhelfen, so daß beide konkurrierenden Additionsrichtungen zum Zuge kommen.

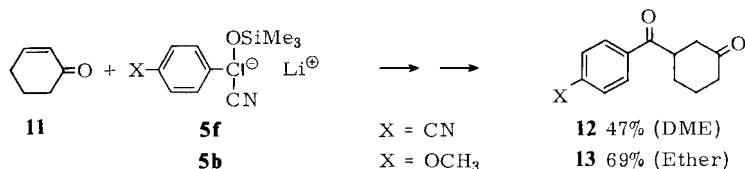
Wegen der stark unterschiedlichen Ladungsverteilung in **5a–f** ist grundsätzlich auch mit einem unterschiedlichen Solvatationszustand zu rechnen. Kontakt-Ionen sollten am stärksten beim härtesten Anion, also bei **5a** ( $X = \text{NMe}_2$ ) beteiligt sein und am schwächsten beim weichsten Anion, also **5f** ( $X = \text{CN}$ ). Unter diesem Gesichtspunkt ist daher mit **5a** vorwiegend 1,4-Addukt und mit **5f** vorwiegend 1,2-Addukt zu erwarten<sup>1)</sup>. Tatsächlich ist aber das Gegenteil der Fall. *Damit muß der beobachtete Substituenteneffekt der Ladungsverteilung in den Anionen 5a–f zugeschrieben werden.* Sollten substituentenabhängige Konzentrationen an Kontaktionenpaaren vorliegen, so bedeutet dies lediglich, daß die tatsächlichen Substituenteneffekte noch stärker sind als die beobachteten. Dagegen ist es wahrscheinlich, daß, wie schon erläutert<sup>1)</sup>, nicht das Enon selbst, sondern der elektrophilere Komplex mit Lithium-Ionen als alleiniger Reaktionspartner auftritt. Für die Substituenteneffekte im Nucleophil **5** ändert das nichts.

Diese Deutung bestätigt das Verhalten von **5a–f** beim Übergang von DME zu Ether (Tab. 1). Der Trend der Substituentenwirkung bleibt trotz Übergang zu Kontaktionenpaaren<sup>1)</sup> der gleiche, nur sind die Produktanteile erwartungsgemäß stark zu den 1,4-Addukten **9a–f** verschoben. Immerhin erzwingt **5a** ( $X = \text{NMe}_2$ ) selbst unter diesen Bedingungen noch 86% ladungskontrollierte 1,2-Addition. Aus den in Ether entstandenen isomerenfreien 1,4-Addukten **9c–f** setzt saure Hydrolyse die 1,4-Diketone **10c–f** mit 80% Ausbeute frei.

Sowohl der Solvens- als auch der Substituenteneffekt sind auch gegenüber anderen  $\alpha$ -Enonen wirksam, wobei das 1,2-/1,4-Verhältnis der Addukte von der Konstitution des  $\alpha$ -Enons abhängt.

So kehrt sich das mit **5c** gegenüber **6** beobachtete Verhältnis von 1,2- zu 1,4-Addition (78:22) gegenüber 2-Cyclohexen-1-on (**11**) in 25:75 um<sup>1)</sup>.

Erwartungsgemäß liefert daher **5f** mit **11** ausschließlich das 1,4-Addukt **12**. Entsprechend addiert sich selbst **5b** ( $X = \text{OCH}_3$ ) an **11** nur in der 3-Position zu **13**, wenn man die zusätzliche dirigierende Wirkung des Ethers ausnützt.



Diese Abstimmung der „Härte“ und der Ladungsdelokalisation eines Nucleophils mit nur einem Reaktionszentrum durch Substituenten bei der Reaktion mit einem ambidenten Elektrophil ist offenbar bisher nicht untersucht worden. Dagegen sind unterschiedliche Nucleophile unter diesem Gesichtspunkt mit mehreren Enonen umgesetzt worden<sup>9)</sup>. Die Umkehrung der vorliegenden Reaktandenkombination, nämlich die Reaktion eines Alkylierungsmittels mit durch Substituenten abgestimmten ambidenten Enolat-Ionen, ist dagegen bekannt<sup>10)</sup>.

### 3. Orbitalkontrolle der Elektronenübertragung bei der 1,4-Addition?

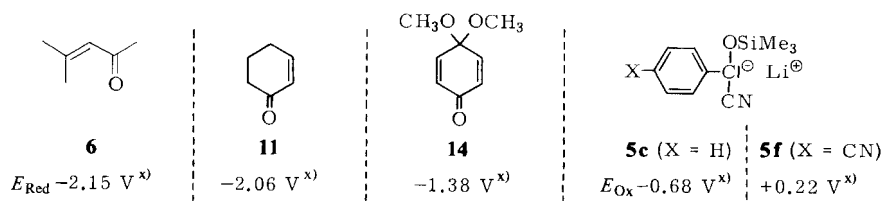
Die regiospezifische 1,4-Addition von Organokupferverbindungen an konjugierte Enone läßt sich gut als orbitalkontrollierte Reaktion beschreiben<sup>8)</sup>.

Eine Reihe von Experimenten sprechen aber deutlich für die vorgelagerte Übertragung eines Elektrons aus dem Kupratcluster auf das Enon. Nach House<sup>11)</sup> darf dafür das Reduktionspotential des Enons, oder allgemein des Michael-Acceptors, nicht negativer als  $-2.4 \text{ V}^{12)}$  liegen und das Oxidationspotential des Nucleophils nicht negativer als  $-2.0 \text{ V}^{12)}$ . Nur dann ist die Triebkraft für den Redoxschritt nach  $E_{\text{red}} - E_{\text{ox}} \cong -0.4 \text{ V}$  genügend groß. Allerdings entzog sich das kritische Oxidationspotential für Methylithiumcuprat ( $\text{Me}_4\text{Cu}_2\text{Li}_2$ ) der Messung, so daß es zu  $E_{\text{ox}} = -1.9 \text{ V}$  geschätzt werden mußte. Bei größeren Potentialdifferenzen bleibt die Reaktion aus, woraus der Schluß gezogen wird, daß die 1,4-Addition von Kupferorganyleen an Enone über intermediäre Radikale erfolgt.

Diese Argumentation wurde sogar auf *tert*-Butyllithium übertragen, das sich an 2-Cyclohexen-1-on in Ether kinetisch kontrolliert an C-1 addiert, in THF/HMPT hingegen kinetisch kontrolliert an C-3 (ebenso Trimethylsilyllithium)<sup>13)</sup>. Da sich dieses Verhalten nicht mit dem Prinzip der harten und weichen Nucleophile<sup>7)</sup> deuten läßt, nehmen die Autoren an, daß in ihrem Falle der 1,4-Addition ein Elektronentransfer vorgeht.

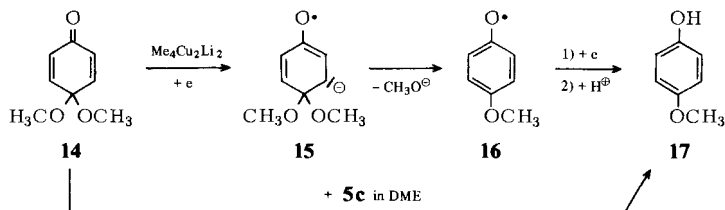
Diese wie einige andere Literaturbefunde<sup>14)</sup> stehen im Gegensatz zu den hier und in der vorangegangenen Mitteilung diskutierten Ergebnissen.

Es ist deshalb angebracht, auch die vorliegende 1,4-Addition von **5** in DME auf einen vorgelagerten Elektronentransfer zu prüfen. Wie die Differenz  $E_{\text{red}}(\mathbf{6}) - E_{\text{ox}}(\mathbf{5c}) = -1.47 \text{ V}$  zeigt<sup>15)</sup>, ist dieser Wert für einen Elektronentransfer viel zu hoch, obwohl mit **5c** bereits 22% 1,4-Addukt **9** entstehen. Wesentlich gravierender ist aber der Befund, daß **5f** erwartungsgemäß viel schwerer oxidiert wird und  $E_{\text{red}}(\mathbf{6}) - E_{\text{ox}}(\mathbf{5f})$  auf  $-2.37 \text{ V}$  ansteigt, obwohl gerade diese Kombination 100% 1,4-Addukt liefert. Damit ist, zumindest in DME, ein vorgelagerter Elektronentransfer ausgeschlossen und der orbital-kontrollierte Angriff des ausreichend „weichen“ Nucleophils wahrscheinlich gemacht. Man darf in Ether ähnliche Verhältnisse vermuten, jedoch sind stark veränderte Oxidationspotentiale im Kontaktenpaar **5** nicht auszuschließen. Da das Reduktionspotential von 2-Cyclohexen-1-on (**11**) dem von **6** fast gleichkommt, sind auch die 1,4-Additionen an **11** zu **12** und **13** in diesem Sinne zu deuten.



<sup>x)</sup> Irreversibles Potential.

Dagegen wird das Dienon **14** wesentlich leichter oxidiert, so daß es sich als Modell für Enone<sup>11)</sup> nicht eignet. Dementsprechend sollte die Reaktion mit Methylithiumcuprat<sup>16)</sup> ( $\Delta E = -1.38 - (-1.90) = +0.52$ ) sofort zum Elektronentransfer führen. Tatsächlich beobachtet man, wahrscheinlich unterstützt durch die sperrigen geminalen Substituenten, keinerlei Addition. Vielmehr isoliert man das Reduktionsprodukt **17**, das über **15** und **16** entstanden sein dürfte<sup>16)</sup>.



Aber selbst mit **5c** beobachtet man kein 1,4-Addukt an **14**, sondern wiederum **17**, das mit zwei Äquivalenten **5c** in hoher Ausbeute entsteht. Dieser Versuch zeigt, daß selbst bei  $\Delta E = -1.38 - (-0.68) = -0.70$  V noch Elektronentransfer stattfindet, so daß die Grenze von  $\Delta E \leq -0.4$  Volt<sup>11)</sup> offenbar nur für eine bestimmte Reaktandengruppe gilt.

Am Rande sei vermerkt, daß **14** mit genügend „harten“ Nucleophilen, wie dem Lithiumenolat des  $\alpha$ -(Trimethylsilyl)essigsäure-ethylesters, glatt unter Addition an der Carbonylgruppe reagiert<sup>17)</sup>.

Wir danken Dr. G. Lohaus, Hoechst AG, für die freundliche Überlassung des Dienons **14**, Dr. M. Öller für die Überarbeitung einiger Experimente und Dr. H. Berneth für die voltammetrischen Messungen. Dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, danken wir für die Förderung dieses Projektes.

## Experimenteller Teil

Geräte, Lösungsmittel usw. vgl. Lit.<sup>11)</sup>

*Darstellung der O-(Trimethylsilyl)cyanhydrine 5a–f* (H statt Li)

*Allgemeine Vorschrift:* Zu der Mischung von 0.11 mol Trimethylsilylcyano und einer Mikrospatelspitze wasserfreien  $\text{ZnI}_2$  werden bei Raumtemp. 0.10 mol frisch destillierter Aldehyd gepufft; feste Aldehyde werden bei 50–70°C in Trimethylsilylcyano gelöst. Es wird auf 90–100°C erwärmt, bis eine Probe im IR-Spektrum keine Carbonylbande mehr zeigt (2–8 h), und dann im Ölpumpenvakuum destilliert<sup>1)</sup>. Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten siehe Tab. 2.

*Reaktionen von 5a–f mit Mesityloxid (6) in DME und Ether* (Tab. 1)

*Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV):* 10.0 mmol **5a–f** (H statt Li) werden nach AAV 2<sup>5)</sup> in DME bzw. Ether mit 11 mmol LDA metalliert. Nach Zugabe von 10.0 mmol Mesityloxid wird die in Tab. 3 angegebene Zeit gerührt, dann nach AAV 4<sup>5)</sup> aufgearbeitet und das Rohprodukt <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch vermessen. Die Bestimmung der Produktzusammensetzung erfolgt über die Intensitäten der Silylsignale der beiden Additionsprodukte (7/9). Die Genauigkeit dieser Bestimmung wurde an 4 Testgemischen von **7c/9c** über <sup>1</sup>H-NMR und Gaschromatographie geprüft. Die maximale Abweichung beträgt  $\pm 3\%$ . Die Überführung der Produkte **7** bzw. **9** in die Acyloine **8** bzw. 1,4-Diketone **10** erfolgt nach AAV 5<sup>5)</sup>.

*Physikalische und spektroskopische Daten der (Trimethylsilyloxy)ketone 7a und b*

*1-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2,4-dimethyl-2-(trimethylsilyloxy)-3-penten-1-on (7a):* Der nach Kugelrohrdestillation bei 150°C/0.03 Torr anfallende Feststoff wird mit wenig kaltem Petroläther gewaschen. Ausb. 2.81 g (85%), Schmp. 76–77°C. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.28$ – $7.92$  (m; 2H), 6.75–6.50 (m; 2H), 5.60 (m; 1H), 3.03 (s; 6H), 1.68 (s; 3H), 1.60 (s; 3H), 1.55 (s; 3H), 0.05 (s; 9H). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1660 (CO), 1590 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{Si}$  (319.5) Ber. C 67.66 H 9.15 N 4.38 Gef. C 67.16 H 9.03 N 4.59

Tab. 2. *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrine **5a–f** (H statt Li)

Verbindung		Ausb. (%)	a) Sdp. °C/Torr b) Schmp. °C	
<b>5a</b>	4-(Dimethylamino)- $\alpha$ -(trimethylsiloxy)-benzolacetonitril	76	a) 120/0.03 b) 67	
<b>5b</b>	4-Methoxy- $\alpha$ -(trimethylsiloxy)-benzolacetonitril	82	a) 107/0.2	
<b>5d</b>	4-Chlor- $\alpha$ -(trimethylsiloxy)-benzolacetonitril	89	a) 92–94/0.03	
<b>5e</b>	4-(Trifluormethyl)- $\alpha$ -(trimethylsiloxy)-benzolacetonitril	83	a) 74–76/0.03	
<b>5f</b>	4-Cyan- $\alpha$ -(trimethylsiloxy)-benzolacetonitril	78	a) 115–117/0.5	

	Summenformel (Molmasse)		Analyse			<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum in CDCl <sub>3</sub> $\delta$
			C	H	N	
<b>5a</b>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> OSi (248.4)	Ber.	62.85	8.11	11.28	7.4–7.25 (m; 2H), 6.8–6.65 (m; 2H); 5.4 (s; 1H), 3.0 (s; 6H), 0.25 (s; 9H)
		Gef.	63.03	7.74	11.80	
<b>5b</b>	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> Si (235.4)	Ber.	61.24	7.28	5.95	7.35–6.62 (m; 4H), 5.25 (s; 1H), 3.7 (s; 3H), 0.15 (s; 9H)
		Gef.	61.23	7.33	6.11	
<b>5d</b>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClNOSi (239.8)	Ber.	55.10	5.88	5.84	7.25 (m; 4H), 5.25 (s; 1H), 0.15 (s; 9H)
		Gef.	55.10	6.10	5.81	
<b>5e</b>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> NOSi (273.3)	Ber.	52.73	5.16	5.12	7.7–7.35 (m; 4H), 5.4 (s; 1H), 0.25 (s; 9H)
		Gef.	52.85	5.08	5.21	
<b>5f</b>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OSi (230.3)	Ber.	62.57	6.13	12.16	7.8–7.45 (m; 4H), 5.55 (s; 1H), 0.23 (s; 9H)
		Gef.	62.55	6.21	12.93	

*1*-(4-Methoxyphenyl)-2,4-dimethyl-2-(trimethylsiloxy)-3-penten-1-on (**7b**): Nach Kugelrohrdestillation bei 130°C/0.04 Torr Ausb. 2.50 g (82%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.15–8.00 (m; 2H), 6.88–6.71 (m; 2H), 5.55 (m; 1H), 3.85 (s; 3H), 1.70 (s; 3H), 1.61 (s; 3H), 1.48 (s; 3H), 0.05 (s; 9H). – IR (Film): 1670 (CO), 1590 (C=C) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>Si (306.5) Ber. C 66.62 H 8.55 Gef. C 66.40 H 8.78

*1,4*-Diketone **10c–f**: Die 1,4-Addukte **9c–f** werden mit 2 N HCl (AAV 5<sup>5</sup>) hydrolysiert. Die 1,4-Diketone werden durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Die Daten von **9c** und **10c** finden sich in Lit.<sup>1)</sup>.

*1*-(4-Chlorphenyl)-2,2-dimethyl-1,4-pentandion (**10d**): Ausb. 0.96 g (81%), Sdp. 140°C/0.05 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.70–7.25 (m; 4H), 2.95 (s; 2H), 2.10 (s; 3H), 1.35 (s; 3H), 1.35 (s; 3H). – IR (Film): 1705 (CO), 1680 (CO) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>2</sub> (238.7) Ber. C 65.41 H 6.33 Gef. C 65.11 H 6.11

2,2-Dimethyl-1-[4-(trifluormethyl)phenyl]-1,4-pentandion (**10e**): Ausb. 1.07 g (79%), Sdp. 140°C/0.02 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.60 (s; 4H), 3.05 (s; 2H), 2.15 (s; 3H), 1.35 (s; 6H). – IR (Film): 1710 (CO), 1680 (CO) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (272.3) Ber. C 61.76 H 5.55 Gef. C 61.51 H 5.69

Tab. 3. Reaktionen der Anionen **5a–f** mit Mesityloxid in DME und Ether

Verb.	Solvens	Temp. °C (Zeit in h)	Produkt (%)	% <b>9</b>	% <b>7</b>
1) <b>5a</b> , X = NMe <sub>2</sub>	DME	-78/0 (18)	96	–	100
2) <b>5b</b> , X = CH <sub>3</sub> O	DME	-78/40 (4)	95	5	95
3) <b>5d</b> , X = Cl	DME	-78/-30 (5)	100	38	62
4) <b>5e</b> , X = CF <sub>3</sub>	DME	-78/-30 (5)	100	72	28
5) <b>5f</b> , X = CN	DME	-78/-10 (6)	95	100	–
6) <b>5a</b> , X = NMe <sub>2</sub>	Ether	-78/0 (16)	99	14	86
7) <b>5b</b> , X = CH <sub>3</sub> O	Ether	-78/-20 (18)	91	70	30
8) <b>5d</b> , X = Cl	Ether	-78/-20 (6)	98	100	–
9) <b>5e</b> , X = CF <sub>3</sub>	Ether	-78/-30 (5)	92	100	–
10) <b>5f</b> , X = CN	Ether	-78/-30 (6)	96	100	–

*4-(2,2-Dimethyl-1,4-dioxopentyl)benzonnitril (10f)*: Ausb. 1.86 g (81%), Sdp. 130°C/0.05 Torr, Schmp. 65–66°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.75 (s; 4H), 3.02 (s; 2H), 2.15 (s; 3H), 1.30 (s; 6H). – IR (Film): 2230 (CN), 1705 (CO), 1680 (CO) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (229.3) Ber. C 73.34 H 6.59 N 6.11 Gef. C 72.92 H 6.76 N 6.12

*4-(3-Oxocyclohexylcarbonyl)benzonnitril (12)*: 1.15 g (5.00 mmol) **5f** (H statt Li) werden nach AAV 2<sup>5</sup>) in DME mit 5.50 mmol LDA zu **5f** metalliert. Nach Zugabe von 0.58 g (5.00 mmol) **11** wird innerhalb von 3 h auf 0°C erwärmt und nach AAV 4<sup>5</sup>) aufgearbeitet. Das Rohprodukt zeigt im NMR-Spektrum nur ein Si(Me)<sub>3</sub>-Signal. Durch Hydrolyse nach AAV 6<sup>5</sup>) erhält man 0.80 g (71%) eines braunen Öls. Nach Lösen in Aceton werden mit Ligroin 0.53 g (47%) **12** als farblose, nadelförmige Kristalle mit Schmp. 119–120°C gefällt. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.20–7.63 (m; 4H), 4.76 (m; 1H), 2.73–1.45 (m; 8H). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 2238 (CN), 1710 (CO), 1785 cm<sup>-1</sup> (ArCO), keine OH-Bande.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (227.3) Ber. C 73.99 H 5.76 N 6.16 Gef. C 74.08 H 6.13 N 6.11

*3-(4-Methoxybenzoyl)cyclohexanon (13)*: 2.35 g (10.0 mmol) **5b** (H statt Li) werden nach AAV 2<sup>5</sup>) in Ether mit 11.0 mmol LDA zu **5b** metalliert. Nach Zugabe von 0.96 g (10.0 mmol) **11** wird auf 0°C erwärmt und nach AAV 4<sup>5</sup>) aufgearbeitet. Das Rohprodukt zeigt im NMR-Spektrum nur ein Si(Me)<sub>3</sub>-Signal. Durch Hydrolyse nach AAV 6<sup>5</sup>) und Filtrieren des Rohprodukts über eine 2-cm-Schicht Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bas., Akt. III, mit Ether werden 1.60 g (69%) **13** als gelbes Öl erhalten, das langsam kristallisiert. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.10–7.83 (m; 2H), 7.03–6.87 (m; 2H), 3.86 (s; 3H), 3.20–1.62 (m; 9H). – IR (Film): 1705 (C=O), 1667 (ArC=O); keine OH-Bande. – MS (70 eV): *m/e* = 232 (M<sup>+</sup>, 5.4%), 135 (CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, 100).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (232.3) Ber. C 72.39 H 6.94 Gef. C 71.88 H 7.05



Umsetzung von **5c** mit 4,4-Dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-on (**14**): 2.06 g (10.0 mmol) **5c** (H statt Li) werden nach AAV 2<sup>5)</sup> mit 11.0 mmol LDA in Ether zu **5c** metalliert. Nach Zugabe von 0.77 g (5.00 mmol) **14** wird auf Raumtemp. erwärmt und nach AAV 4<sup>5)</sup> aufgearbeitet. Das erhaltene Öl wird in Ether gelöst und die Lösung zweimal mit einer wäßr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt. Ansäuern und Ausschütteln der wäßr. Phase mit Ether ergibt 0.19 g rohes 4-Methoxyphenol (**17**). Weitere 0.15 g werden durch Ansäuern der vereinigten wäßrigen NH<sub>4</sub>Cl-Phasen gewonnen. Gesamtausb. 0.30 g (48%), farblose Plättchen, Schmp. 52–53 °C.

## Literatur

- 1) III. Mitteil.: S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **113**, 302 (1980), vorstehend.
- 2) Aus der Dissertation G. Wehner, Univ. Würzburg 1978.
- 3) K. Deuchert, U. Hertenstein und S. Hünig, Synthesis **1973**, 777.
- 4) Zum Begriff „Umpolung“ vgl. D. Seebach und M. Kolb, Chem. Ind. (London) **1974**, 687.
- 5) I. Mitteil.: K. Deuchert, U. Hertenstein, S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **112**, 2045 (1979).
- 6) II. Mitteil.: S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **112**, 2062 (1979).
- 7) G. Klopman (Herausgeber), Chemical Reactivity and Reaction Paths, J. Wiley & Sons. London, New York 1974.
- 8) R. G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsboung, Penn. 1973.
- 9) Vgl. z. B. R. Sauvetre, M.-C. Roux-Schmitt und J. Seyden-Penne, Tetrahedron **34**, 2135 (1978); B. Deschamps, ebenda **34**, 2009 (1978).
- 10) R. Gompper und H.-H. Wagner, Angew. Chem. **88**, 389 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 321 (1976).
- 11) H. O. House, Acc. Chem. Res. **9**, 59 (1976), dort weitere Literatur.
- 12) In aprotischen Solventien gegen gesätt. wäßrige Kalomelektrode.
- 13) W. C. Still und A. Mitra, Tetrahedron Lett. **1978**, 2659.
- 14) Diskutiert in Lit.<sup>1)</sup>.
- 15) Messungen von Dr. H. Berneth. Cyclische Voltammetrie (200 mV/s) in DME gegen Ag/AgCl in Acetonitril. Diese Werte liegen 70 mV positiver als die nach Lit.<sup>12)</sup> erhaltenen.
- 16) A. Nilsson und A. Ronlan, Tetrahedron Lett. **1975**, 1107.
- 17) E. C. Taylor und G. E. Jagdmann jr., sowie A. McKillop, J. Org. Chem. **43**, 4385 (1978).  
[127/79]