

Sensibilisierte Photooxygenierung von Silylenolethern cyclischer Ketone¹⁻³⁾

Edgar Friedrich und Werner Lutz*

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

Eingegangen am 27. April 1979

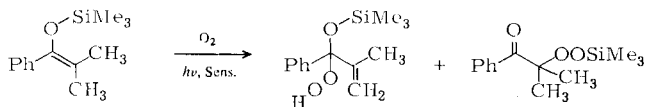
Die sensibilisierte Photooxygenierung cyclischer Silylenolether liefert durch prototrope En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff nach Reduktion und Solvolyse α,β -ungesättigte Ketone sowie α -Hydroxyketone. Durch eine konkurrierende silatropische En-Reaktion werden α -Silyloxyketone gebildet. Die Produktverteilung wurde in Abhängigkeit von Ringgröße, Konfiguration und Substitution untersucht. Ausgehend von chiralen Silylenolethern optisch aktiver Ausgangsketone wurden erstmals an C-6 chiral alkylsubstituierte 2-Cyclohexenone synthetisiert.

Sensitized Photooxygenation of Silyl Enol Ethers of Cyclic Ketones¹⁻³⁾

α,β -Unsaturated and α -hydroxy ketones are accessible in prototropic ene-reactions with singlet oxygen by sensitized photooxygenation of cyclic silyl enol ethers and subsequent reduction and solvolysis. In a competing silatropic ene-reaction α -silyloxyketones are formed. Formation of different products depends on ring size, configuration and substitution. At C-6 chirally substituted 2-cyclohexenones are synthesized for the first time by sensitized photooxygenation of chiral silyl enol ethers of optically active starting ketones.

Silylenolether^{4,5)} stehen als isolierbare, regiostabile Enol-Derivate synthetisch in engem Zusammenhang mit den Enolaten der zugehörigen Carbonylverbindungen^{6,7)}. Während zur Oxidation von Enolaten mit Triplett-Sauerstoff⁸⁾, Singulett-Sauerstoff^{9,10)} oder Übergangsmetallperoxiden¹¹⁾ eine Reihe von Untersuchungen vorliegen, wurden zur Oxidation von Silylenolethern bisher hauptsächlich Ozon¹²⁾, Persäuren¹³⁾ oder Blei(IV)-Verbindungen¹⁴⁾ eingesetzt.

Die Reaktion von Silylenolethern mit Singulett-Sauerstoff war zu Beginn unserer Arbeit nur an einem acyclischen Beispiel beschrieben¹⁵⁾, wobei ein Reaktionsverlauf in Form zweier konkurrierender En-Mechanismen unter Beteiligung der Trimethylsilylgruppe gefunden wurde.



In ähnlicher Weise reagieren Keten-disilylacetale^{8d,16)}, für die sensibilisierte Photooxygenierung⁹⁾ von Enolestern und Enolethern aus der Steroid-Reihe war ebenfalls 1,3-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff beschrieben¹⁷⁾.

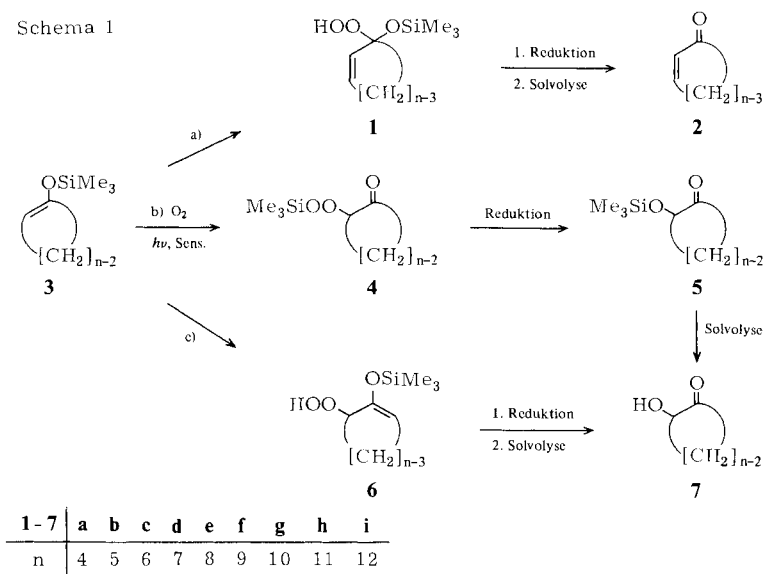
Bei einem derartigen Reaktionsverlauf besteht über die sensibilisierte Photooxygenierung von Silylenolethern die Möglichkeit zur Umwandlung von Carbonylverbindungen in ihre α,β -unge-

sättigten oder α -Hydroxy-Derivate. Durch regiochemisch kontrollierte Darstellung von Silylenol-ethern cyclischer Ketone⁴⁻⁶ und anschließende Umsetzung mit Singulett-Sauerstoff ergibt sich so eine Methode zur regioselektiven Synthese der zugehörigen α,β -ungesättigten Ketone. Im Hinblick auf die milden Reaktionsbedingungen sensibilisierter Photooxygenierungen war auch die Synthese chiral substituierter Verbindungen beabsichtigt.

In der Zwischenzeit wurde bei weiteren Untersuchungen mit Silyl-¹⁸⁾ und Alkylenolthern¹⁹⁾ neben 1,3-Cycloaddition im Sinne einer En-Reaktion auch 1,2-Cycloaddition sowie bei Beteiligung aromatischer Substituenten 1,4-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff gefunden.

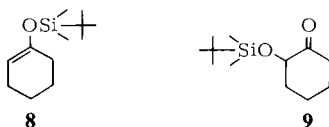
1. Abhängigkeit des Verlaufs der sensibilisierten Photooxygenierung von der Ringgröße der Ausgangsverbindung

Erste Versuche zur sensibilisierten Photooxygenierung des vom Cyclohexanon abgeleiteten Trimethylsilylenol ethers **3c**⁵⁾ ergaben nach Reduktion und Solvolyse als Hauptprodukt 2-Cyclohexanon **2c** sowie als Nebenprodukte 2-Trimethylsilyloxy- und 2-Hydroxycyclohexanon **5c** und **7c** (vgl. Tab. 1). Aus den erhaltenen Produkten wird der in Schema 1 allgemein formulierte Reaktionsverlauf in Form dreier konkurrierender En-Reaktionen mit Singulett-Sauerstoff abgeleitet²⁰⁾.



Im Anschluß an die Umsetzung mit Singulett-Sauerstoff erwies sich als günstigstes Verfahren zur Isolierung von **2c** die Reduktion des entstandenen Hydroperoxids **1c** mit Triphenylphosphan²¹⁾ und Solvolyse der Silylgruppe mit Methanol. Die gleichzeitige Reduktion der Zwischenstufen **4c** und **6c** führt zu den Nebenprodukten **5c** und **7c**, die durch Säulenchromatographie an Silicagel oder destillativ abgetrennt werden können. Als Aufarbeitungsvariante zur Gewinnung von **2c** wurde Soxhlet-Extraktion des nach Reduktion und Solvolyse erhaltenen Rohproduktgemisches und anschließende Kugelrohrdestillation mit Erfolg angewandt.

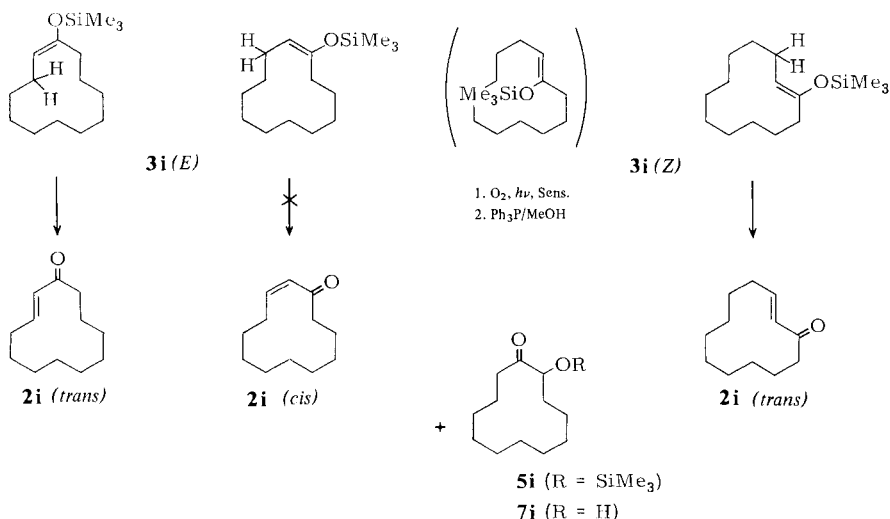
Zur Erhöhung der Ausbeute an **2c** wurde versucht, durch Einführung der mit höheren sterischen Anforderungen verbundenen *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppe²²⁾ die silatropen Konkurrenzreaktion entsprechend Reaktionsweg b) (Schema 1) zu unterdrücken. Die sensibilisierte Photooxygenierung des Silylenolethers **8** lieferte jedoch unter den gleichen Versuchsbedingungen neben **2c** ebenfalls das zu **5c** analoge α -Silyloxyketon **9**.



Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde geprüft, inwieweit der bei den Cyclohexanon-Derivaten **3c** und **8** gefundene Reaktionsverlauf allgemein auf die Reaktion der Silylenolether cyclischer Ketone übertragbar ist. Hierbei zeigte sich, daß beim Übergang zu den kleineren Ringsystemen **3a,b** ($n < 6$) wie auch bei den Silylenolethern **3d-i** mit $n > 6$ die Entstehung α,β -ungesättigter Ketone gemäß Reaktionsweg a) (Schema 1) gegenüber der Bildung von α -Silyloxy- und α -Hydroxyketonen zurücktritt. Während bei Umsetzung des 4-Ring-Derivats **3a** als einziges Produkt **7a** gefunden wurde²³⁾, dominiert bei **3b** und **3d,e** die silatropen En-Reaktion unter Bildung der α -Silyloxyketone **5b** und **5d,e**. α,β -Ungesättigte Ketone treten erst wieder bei den Silylenolethern mittlerer Ringgröße mit $n \geq 9$ auf (Tab. 1). Hierbei entstehen **2f,g** ausschließlich *cis*-konfiguriert, **2h** als *cis/trans*-Gemisch und **2i** nur in der *trans*-Form²⁴⁾.

Andererseits werden bei der Darstellung der Silylenolether **3g-i** ($n \geq 10$) *E/Z*-Gemische²³⁾ erhalten (s. Tab. 1). Damit stellte sich die Frage, inwieweit die Konfiguration der Ausgangsverbindung Einfluß auf die Produktverteilung bei der sensibilisierten Photooxygenierung nimmt und welcher Zusammenhang zur Konfiguration der gebildeten α,β -ungesättigten Ketone besteht.

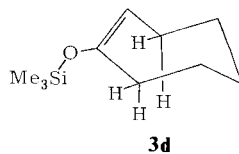
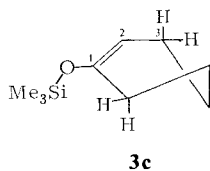
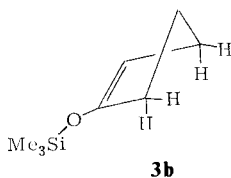
Schema 2



Hierzu wurde das *E/Z*-Isomerengemisch von **3i** gaschromatographisch getrennt und *E*- bzw. *Z*-Form²³⁾ separat mit Singulett-Sauerstoff umgesetzt. In beiden Fällen wird neben **5i** und **7i** ausschließlich *trans*-**2i** gebildet²⁵⁾, jedoch in Abhängigkeit von *E*- bzw. *Z*-Konfiguration der Ausgangsverbindung in unterschiedlichem Verhältnis (Tab. 1).

Bei der Umsetzung von Enolethern des Methoxy-vinylcyclopropan-Typs mit Singulett-Sauerstoff fanden Conia et al.^{19c,d-h,26)} Regioselektivität der En-Reaktion in der Weise, daß bevorzugt ein Wasserstoffatom *cis*-ständig zur Methoxy-Gruppe abstrahiert wird. Bei den cyclischen Systemen *E*- und *Z*-**3i** ist jedoch eine umgekehrte Abhängigkeit zu beobachten, vermutlich unter dem Einfluß konformativer Effekte wird hier *trans*-**2i** neben den Produkten **5i** und **7i** in höherem Ausmaß aus dem *E*-Isomeren gebildet.

Die Abhängigkeit der Reaktion mit Singulett-Sauerstoff von Konformationsänderungen²⁷⁾ im Acceptor-System zeigt sich darüber hinaus vor allem an der charakteristischen Änderung der Produktverteilung bei Variation der Ringgröße der Ausgangsverbindungen **3** (Tab. 1). Während die Voraussetzungen für die zu den Verbindungen **2** führende endocyclische En-Reaktion durch die Verfügbarkeit quasi-axialständiger Allylwasserstoffatome an C-3 durch die Halbsessel-Konformation²⁸⁾ der 6-Ringsysteme **3c** und **8** besonders günstig zu sein scheint, hat der Übergang zu größeren und kleineren Ringsystemen durch die hiermit verbundenen Konformationsänderungen²⁹⁾ zur Folge, daß nun die exocyclische silatropen En-Reaktion (Reaktionsweg b), Schema 1) bevorzugt wird.



2. Abhängigkeit der sensibilisierten Photooxygenierung von der Substitution bei regioselektiv dargestellten Silylenolethern von Cyclohexanon-Derivaten

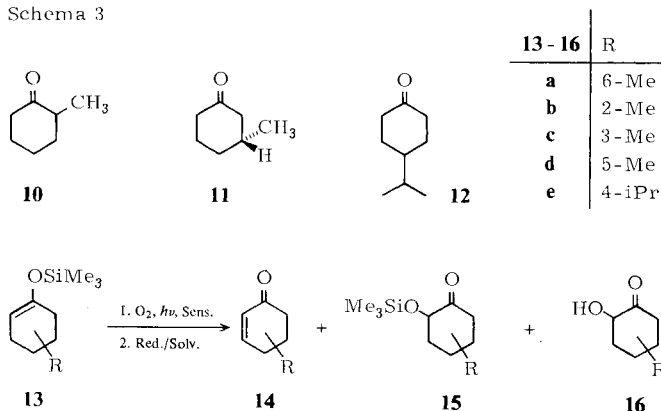
Die sensibilisierte Photooxygenierung des Cyclohexanon-Silylenolethers **3c** lieferte als Hauptprodukt das α,β -ungesättigte Keton **2c**. Ziel der weiteren Untersuchungen war es, ausgehend von regioselektiv hergestellten Silylenolethern⁵⁾ substituierter Cyclohexanone durch Reaktion mit Singulett-Sauerstoff regiochemisch gelenkt die entsprechenden α,β -ungesättigten Ketone zu synthetisieren.

Wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, liefert die sensibilisierte Photooxygenierung des unter kinetischer Kontrolle aus 2-Methylcyclohexanon (**10**) dargestellten Silylenolethers **13a** ausschließlich α,β -ungesättigtes Produkt **14a**, während der durch thermodynamischen Reaktionsabschluß gebildete Silylenolether **13b** ein Gemisch der Produkte **14b** – **16b** ergibt.

Ausgehend von (*R*)-3-Methylcyclohexanon (**11**)³⁰⁾ wird durch Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid/Chlortrimethylsilan ein Gemisch der 3- und 5-Methylsilyl-

enolether **13c,d** erhalten. Die Umsetzung mit Singulett-Sauerstoff führt nach Reduktion und sauer katalysierter Methanolyse zu den α,β -ungesättigten Ketonen **14c,d** sowie den α -Hydroxyketon-Derivaten **16c,d** (s. Tab. 2).

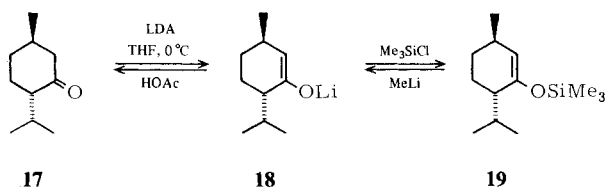
Schema 3



3. Synthese chiral substituierter 2-Cyclohexanon-Systeme

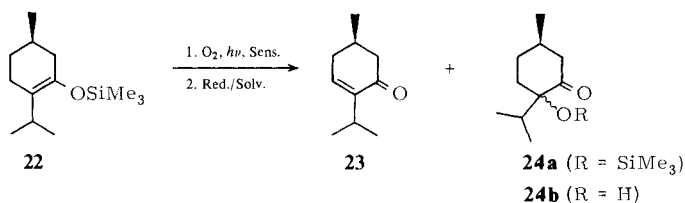
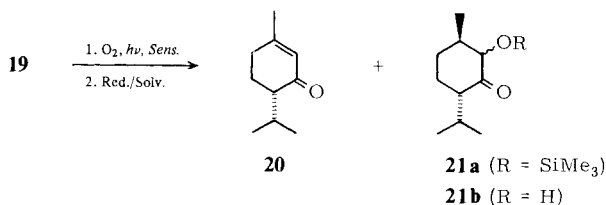
Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, ist insbesondere die Umsetzung der unter kinetischer Kontrolle hergestellten Silylenolether α -verzweigter Cyclohexanone mit Singulett-Sauerstoff zur regiospezifischen Synthese der entsprechenden 2-Cyclohexanon-Derivate geeignet. *Seebach* et al.³¹⁾ demonstrierten am Beispiel des (+)-*(S)*-3-Methyl-2-pentanons zum anderen, daß durch kinetisch gesteuerte Deprotonierung bei nur geringfügiger Racemisierung die Erzeugung chiraler Lithium-Enolate und die Darstellung der hiervon abgeleiteten chiralen Silylenolether möglich ist. Ausgehend von optisch aktiven α -substituierten Cyclohexanonen sollten deshalb unter den milden Reaktionsbedingungen der sensibilisierten Photooxygenierung über die bei kinetischer Reaktionsführung erhaltenen Silylenolether die zugehörigen optisch aktiven α,β -ungesättigten Ketone zugänglich sein.

Aus (-)-Menthon (**17**)³²⁾ wurde durch kinetisch gesteuerte Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid das chirale Enolat **18** erhalten, Umsetzung mit Chlortrimethylsilan ergab den optisch aktiven Silylenolether **19**. Durch Spaltung von **19** mit Methylolithium^{7a)} und Protonierung mit Essigsäure wurde **17** mit 83.4% optischer Reinheit zurückgewonnen, die direkte Rückgewinnung von **17** aus **18** erbrachte 96.2% optische Reinheit.



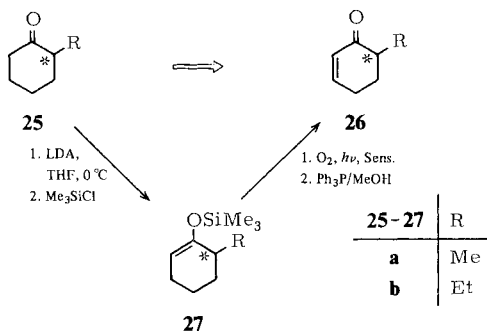
Die sensibilisierte Photooxygenierung des chiralen Silylenolethers **19** ergab nach Reduktion und Methanolyse unter neutralen Bedingungen als Hauptprodukt in 82.0% optischer Reinheit (+)-Piperiton **20**³³) und als Nebenprodukte die α -Hydroxyketon-Derivate **21a,b**, die als Diastereomerenmischungen abgetrennt wurden (s. Tab. 2).

Die Umsetzung des unter thermodynamischen Bedingungen hergestellten (-)-Menthon-Silylenolethers **22** mit Singulett-Sauerstoff führte zum α,β -ungesättigten Keton **23**³⁴) und den α -Hydroxyketon-Derivaten **24a,b**.



Die Ergebnisse der Versuche zur Synthese chiraler Silylenolether des (-)-Menthons sowie der Befund, daß die sensibilisierte Photooxygenierung von **13a** ausschließlich **14a** ergibt, ließen erwarten, daß ausgehend von α -chiral substituierten Cyclohexanonen **25**^{35a}) auf diese Weise allgemein die chiralen 6-Alkyl-2-cyclohexenone des Typs **26** zugänglich sind. Entsprechend Schema 4 wurden die α,β -ungesättigten Ketone **26a,b** in guter chemischer Ausbeute und erstmals in optisch aktiver Form hergestellt (s. Tab. 2).

Schema 4



Wir danken Herrn Prof. Dr. D. Seebach für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktsbestimmungsapparat der Firma Büchi mit 50°C-Bereichs-Anschützthermometern (1/5°-Eichung). – Brechungsindices: Abbé-Refraktometer der Firma Zeiss. – ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60, Jeol-Minimar 100. – ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT 20, Varian XL 100 (TMS als innerer Standard, bei Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren silylierter Verbindungen wurde TMS erst nachträglich zugesetzt.) – IR-Spektren: Perkin-Elmer 225 IR-Gitterspektrometer. – Massenspektren: Varian MAT 111 GC-MS-System. – Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyzer Mod. 1104. – Gaschromatographie: Carlo Erba Fractovap 2900 Kapillar-GC (analytisch), Varian Aerograph 2700 (präparativ). – Drehwerte: Perkin-Elmer Spektropolarimeter 141.

1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Silylenolether wurden nach den von House et al.⁵⁾ beschriebenen Verfahren aus den entsprechenden Ketonen durch Umsetzung mit Triethylamin/Chlortrimethylsilan in Dimethylformamid (Variante I) oder durch Enolatisierung bei 0°C mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran (Argon als Schutzgas) und anschließende Umsetzung mit Chlortrimethylsilan bzw. *tert*-Butylchlordimethylsilan^{22a)} (Variante II) hergestellt.

1-Trimethylsilyloxy-*1*-cyclopenten (**3b**), *1*-Trimethylsilyloxy-*1*-cyclohexen (**3c**), *6*-Methyl-*1*-trimethylsilyloxy-*1*-cyclohexen (**13a**) und *2*-Methyl-*1*-trimethylsilyloxy-*1*-cyclohexen (**13b**) sind in Lit.⁵⁾ beschrieben, auch *1*-Trimethylsilyloxy-*1*-cyclohepten (**3d**)³⁷⁾, *1*-Trimethylsilyloxy-*1*-cycloocten (**3e**)^{7b,28)}, *1*-Trimethylsilyloxy-*1*-cyclononen (**3f**)³⁸⁾ und *1*-Trimethylsilyloxy-*1*-cyclododecen (**3i**)^{7b)} (keine *E/Z*-Zuordnung) sowie *1*-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-*1*-cyclohexen (**8**)^{22c)} sind beschrieben.

1-Trimethylsilyloxy-*1*-cyclobuten (**3a**): Darstellung aus Cyclobutanon nach Variante I (57 h bei 120°C) mit 37.3% Ausb.; Sdp. 54–55°C/45 Torr; $n_D^{20} = 1.4250$. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.20 (s, Si(CH₃)₃), 1.88–2.06 (m, CH₂), 2.46–2.61 (m, CH₂), 4.52 (pseudo-s, =C–H). – IR (Film): 3080 (=C–H), 1615–1640 (C=C), 1250, 845 cm⁻¹ (Si–CH₃).

1-Trimethylsilyloxy-*1*-cyclododecen (**3g**): Darstellung aus Cyclododecanon nach Variante I (22 h bei 150°C) mit 89.9% Ausb.; Sdp. 73–82°C/0.3 Torr; $n_D^{20} = 1.4699$; *E/Z*-Verhältnis (nach analyt. GC) = 92.7:7.3²³⁾. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.18 (s, Si(CH₃)₃), 1.15–1.7 (m, CH₂), 1.85–2.35 (m, CH₂), 4.49 (t, *J* = 8.5 Hz, =C–H (*E*)). – IR (Film): 3040 (=C–H), 1660 (C=C (*E*)), 1235, 835–865 cm⁻¹ (Si–CH₃).

1-Trimethylsilyloxy-*1*-cycloundecen (**3h**): Darstellung aus Cycloundecanon nach Variante II mit 80.7% Ausb.; Sdp. 84–84.5°C/0.5 Torr; $n_D^{20} = 1.4683$; *E/Z*-Verhältnis (nach analyt. GC) = 16.3:83.7²³⁾. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.17 (s, Si(CH₃)₃), 1.0–1.65 (m, CH₂), 1.7–2.25 (m, CH₂), 4.43 (t, *J* = 8 Hz, =C–H (*E*)), 4.58 (t, *J* = 8 Hz, =C–H (*Z*)). – IR (Film): 3050 (=C–H), 1668 (C=C (*Z*)), 1250, 830–865 (Si–CH₃), 1025 cm⁻¹ (Si–O–C).

1-Trimethylsilyloxy-*1*-cyclododecen (**3i**): Darstellung aus Cyclododecanon nach Variante I (30 h bei 150°C) mit 78.6% Ausb.; Sdp. 97–98°C/0.5 Torr; $n_D^{20} = 1.4691$; *E/Z*-Verhältnis (nach analyt. GC) = 46.2:53.8²³⁾. – Darstellung nach Variante II ergibt **3i** mit *E/Z* = 4.5:95.5 (nach analyt. GC)²³⁾. – Trennung des *E/Z*-Gemisches durch präp. GC: gepackte Säule OV 101, Temp. 160°C isotherm, WLD (200°C).

(*E*)-*1*-Trimethylsilyloxy-*1*-cyclododecen: ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.15 (s, Si(CH₃)₃), 1.05–1.75 (m, CH₂), 1.75–2.45 (m, CH₂), 4.40 (t, *J* = 8 Hz, =C–H). – IR (Film): 3035 (=C–H), 1656 (C=C), 1230, 830–870 cm⁻¹ (Si–CH₃).

(*Z*)-1-Trimethylsilyloxy-1-cyclododecen: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.17$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.0–2.5 (m, CH_2), 4.47 (mc, 2 pseudo-d, $J = 7.5$ Hz, = C–H). – IR (Film): 3050 (= C–H), 1670 (C=C), 1255, 850 cm^{-1} (Si–CH₃).

(*R*)-3-Methyl-1-trimethylsilyloxy-1-cyclohexen (**13c**) und (*R*)-5-Methyl-1-trimethylsilyloxy-1-cyclohexen (**13d**): Darstellung aus (*R*)-3-Methyl-1-cyclohexanon (**11**)³⁰ nach Variante II ergibt ein Isomerenmisch von **13c**, **d** (Isomerenverhältnis ca. 1:2 abgeschätzt aus dem Produktverhältnis der sensibilisierten Photooxygenierung, s. Tab. 2), Ausb. 77.1%; Sdp. 42.5–43°C/4 Torr; $n_D^{20} = 1.4438$. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.19$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.85–1.05 (m, CH_3), 4.7–5.0 (m, = C–H), 1.05–2.3 (m, restl. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 150.2$ (C-1 (**13c**)), 150.0 (C-1 (**13d**)), 110.1 (C-2 (**13c**)), 102.7 (C-2 (**13d**)), 31.5, 30.1, 29.8, 22.8, 22.1 (restl. C-Atome (**13c**)), 38.7, 30.9, 29.6, 23.7, 21.7 (restl. C-Atome (**13d**)), 0.4 (OSiMe₃). – IR (Film): 3050 (= C–H), 1670 (C=C), 1250, 845 cm^{-1} (Si–CH₃). – Drehwerte s. Tab. 2.

4-Isopropyl-1-trimethylsilyloxy-1-cyclohexen (**13e**): Darstellung aus 4-Isopropyl-1-cyclohexanon (**12**) nach Variante I (24 h bei 150°C) mit 74.8% Ausb.; Sdp. 113°C/17 Torr; $n_D^{20} = 1.4480$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.20$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.93 (d, $J = 6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.67 (mc, = C–H), 0.8–2.3 (m, restl. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 150.4$ (C-1), 102.8 (C-2), 36.5, 32.2, 30.6, 27.6, 26.8, 20.2, 20.0 (restl. C-Atome), 0.4 (OSiMe₃). – IR (Film): 3020 (= C–H), 1670 (C=C), 1240, 840 cm^{-1} (Si–CH₃).

(3*R*,6*S*)-6-Isopropyl-3-methyl-1-trimethylsilyloxy-1-cyclohexen (**19**): Darstellung aus (–)-Menthon (**17**)³² nach Variante II, Ausb. 87.3%; Sdp. 59.5–60.0°C/0.9 Torr; $n_D^{20} = 1.4467$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.15$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.75 (d, $J = 7$ Hz, CH_3), 0.87, 0.92 (2d, $J = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.60 (mc, = C–H), 0.9–2.35 (restl. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 152.2$ (C-1), 111.6 (C-2), 44.6, 32.0, 30.4, 27.7, 23.1, 23.0, 20.2, 17.0 (restl. C-Atome), 0.3 (OSiMe₃). – IR (Film): 3035 (= C–H), 1655 (C=C), 1250, 840–850 cm^{-1} (Si–CH₃). – Drehwerte s. Tab. 2.

Spaltung von **19** mit Methylithium: 2.1 g **19** (9.3 mmol) werden in 30 ml THF bei –78°C mit 9.8 mmol Methylithium in Ether versetzt (Argon als Schutzgas), man läßt auf Raumtemp. kommen und rührt 1 h. Nach Zugabe von 0.6 ml Eisessig (10 mmol) wird sofort in 100 ml NaCl-Lösung gegossen, mit Ether extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Man erhält 1.35 g (–)-Menthon (**17**) (94.1%) mit $[\alpha]_D^{20} = -24.1^\circ$ (ohne Lösungsm.), opt. Reinheit 83.4% (bezogen auf opt. Aktivität des Ausgangsketons **17**, s. Tab. 2).

Kontrollversuch zur Enolatisierung von **17**: 2.7 g (–)-Menthon (**17**)³² (17.5 mmol, Drehwert s. Tab. 2) werden wie bei der Darstellung von **19** bei 0°C mit Lithiumdiisopropylamid ins Enolat übergeführt (Kontrolle durch Triphenylmethan als Indikator) und sofort mit 1.2 ml Eisessig (20 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wie vorstehend beschrieben wird **17** vollständig zurückgewonnen: $[\alpha]_D^{20} = -27.8^\circ$ (ohne Lösungsm.), opt. Reinheit 96.2% (bezogen auf opt. Aktivität des Ausgangsketons).

(*R*)-2-Isopropyl-5-methyl-1-trimethylsilyloxy-1-cyclohexen (**22**): Darstellung aus (–)-Menthon (**17**)³² nach Variante I (47 h bei 150°C), Ausb. 79.1%; Sdp. 70.5–71.0°C/0.8 Torr; $n_D^{20} = 1.4461$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.15$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.87 (d, $J = 7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.85 (q, $J = 7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.7–2.25 (m, restl. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 140.4$ (C-1), 119.8 (C-2), 39.3, 31.4, 29.8, 26.4, 21.8, 21.6, 20.7, 20.5 (restl. C-Atome), 0.0 (OSiMe₃). – IR (Film): 1670 (C=C), 1250, 840 cm^{-1} (Si–CH₃). – Drehwerte s. Tab. 2.

(*R*)-6-Methyl-1-trimethylsilyloxy-1-cyclohexen (**27a**): Darstellung aus (*R*)-2-Methyl-1-cyclohexanon (**25a**)^{35a} (Drehwert, opt. Reinheit s. Tab. 2) nach Variante II, Ausb. 66.7%; Sdp. 62–66°C/12 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.15$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.98 (d, $J = 6.5$ Hz, CH_3), 4.61 (t, $J = 3.5$ Hz, = C–H), 0.95–2.2 (m, restl. H). – IR (Film): 3050, 3030 (= C–H), 1660 (C=C), 1250, 840 cm^{-1} (Si–CH₃). – Drehwert s. Tab. 2.

(*R*)-6-Ethyl-1-trimethylsilyloxy-1-cyclohexen (**27b**): Darstellung aus (*R*)-2-Ethyl-1-cyclohexanon (**25b**)^{35a)} (Drehwert s. Tab. 2) nach Variante II, Ausb. 60.1%; Sdp. 85–91°C/14 Torr (KR). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.17 (s, Si(CH₃)₃), 4.64 (t, *J* = 3.5 Hz, =C–H), 0.6–2.2 (m, restl. H). – IR (Film): 3040, 3010 (=C–H), 1655 (C=C), 1240–1265, 825–880 cm⁻¹ (Si–CH₃). – Drehwert s. Tab. 2.

2. Sensibilisierte Photooxygenierung von Silylenolethern

Die sensibilisierten Photooxygenierungen wurden in einem Duran-Belichtungsgefäß mit Gas-einleitungs-fritte durchgeführt, das nach Trocknung bei 120°C und Abkühlen unter Argon mit 140 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, dem umzusetzenden Silylenolether (Ansatzgröße s. Tab. 1. und 2.) und 20 mg Rose Bengale (2 × 10⁻² mmol) als Sensibilisator beschickt wurde. Zur Kühlung diente ein Methanol/Trockeneis-Gemisch in einem unverspiegelten Dewar-Gefäß. Unter Durchleiten eines Sauerstoff-Stroms (20 l/h) wurde die Reaktionsmischung von außen durch zwei 450-Watt-Hanovia-Quecksilbermitteldrucklampen bestrahlt, die an zwei gegenüberliegenden Seiten der Apparatur in Pyrex-Kühlschächten angeordnet waren (Belichtungsdauer s. Tab. 1. und 2.). Zur Kühlung der Lampen und gleichzeitig als Filterlösung wurde mittels einer Schlauchpumpe (Heidolph, Typ 52100) eine 2proz. K₂Cr₂O₇-Lösung (Durchlässigkeitsgrenze ≥ 450 nm) durch die Apparatur gepumpt. Die gesamte Anordnung befand sich in einem innen verspiegelten Kasten. Der Reaktionsverlauf wurde durch analytische Dünnschichtchromatographie verfolgt. Bei vollständiger Umsetzung wurde nach einer der folgenden Varianten aufgearbeitet.

Tab. 1. Sensibilisierte Photooxygenierung von Silylenolethern unsubstituierter cyclischer Ketone

Ausgangs- verbindung 3	Versuchs- bedingungen ^{a)}	Aufarbeitung ^{b)}	Produktverteilung (% Ausbeute)		
			2	5	7
3a (n = 4) ^{c)}	20.0 mmol/2.8 h	– ^{e)}	–	–	69.7
3b (n = 5) ^{c)}	29.8 mmol/3.0 h	A	10.4	36.8	21.8
3c (n = 6) ^{c)}	50.0 mmol/5.5 h	A	67.6	10.8	1.4
3d (n = 7) ^{c)}	25.0 mmol/2.8 h	A	–	66.1	12.1
3e (n = 8) ^{c)}	15.0 mmol/2.5 h	B	–	61.9	27.2
3f (n = 9) ^{d)}	2.05 mmol/2.5 h	B	34.9	11.8	40.6
<i>E/Z</i> = ∞			(<i>cis</i>)		
3g (n = 10) ^{c)}	15.0 mmol/4.5 h	C	7.5	–	48.6
<i>E/Z</i> =			(<i>cis</i>)		
92.7:7.3					
3h (n = 11) ^{d)}	15.0 mmol/4.5 h	B	9.3	29.6	44.1
<i>E/Z</i> =			(<i>cis</i>)		
16.3:83.7			10.8		
			(<i>trans</i>)		
3i (n = 12)					
<i>E/Z</i> =	2.04 mmol/3.5 h	B	16.3	21.8	54.4
0.3:99.7 ^{d),f)}			(<i>trans</i>)		
<i>E/Z</i> =	0.73 mmol/3.5 h	B	30.6	20.4	27.8
78.9:21.1 ^{c),f)}			(<i>trans</i>)		

a) Bestrahlung in THF bei –78°C, Sensibilisator-Konzentration: 2 × 10⁻² mmol Rose Bengale/140 ml. – b) Variante A: Reduktion mit Ph₃P, MeOH, Soxhlet-Extraktion mit *n*-Pentan. Variante B: Ph₃P/MeOH, Säulenchromatographie an Silicagel (SC). Variante C: Ph₃P/MeOH, katalyt. HCl, SC. – c) Darstellung: Keton, Et₃N, Me₃SiCl, DMF⁵⁾. – d) Darstellung: Keton, LDA, Me₃SiCl, THF⁵⁾. – e) Ph₃P/MeOH, anschließend direkte Destillation. – f) Trennung durch präp. Gaschromatographie: Varian Aerograph 2700, Säule OV 101, 160°C isotherm, WLD (200°C).

Tab. 2. Sensibilisierte Photooxygenierung von Silylenolethern substitutierter Cyclohexanone

Ausgangsketon, Drehwert/opt. Reinheit [%]	Ausgangsverb., Drehwert	Versuchs- bedingungen ^{a)}	Sensibilisierte Photooxygenierung:	
			Aufarbeitung ^{b)}	Produktverteilung Drehwert/opt. Reinheit [%]
10	13a^{d)}	17,5 mmol/2,5 h	A	14a: 69,5 %
10	13b^{c)}	20,0 mmol/3,0 h	A	14b: 8,2% ^{e)}
(R)-11³⁰⁾	13c,d^{d)}	17,5 mmol/2,8 h ^{f)}	C	14c: 22,3 %
$\alpha_D^{20} = +12,5^\circ$ /opt. rein	$\alpha_D^{20} = +45,9^\circ$			14d: ^{30a)} 42,5 % $[\alpha]_D^{20} = -91,0^\circ$ ($c = 0,81$, CHCl_3)/opt. rein ^{g)}
12	13e^{c)}	15,0 mmol/3,0 h	B	14e: 53,1 %
17³²⁾	19^{d)}	50,0 mmol/7,5 h	A	20: ³³⁾ 48,8 %
$[\alpha]_D^{20} = -28,9^\circ$ /opt. rein	$\alpha_D^{20} = -2,7^\circ$			$[\alpha]_D^{20} = +40,3^\circ/82,0$
17	22^{c)}	50,0 mmol/7,8 h	C	23: ³⁴⁾ 28,2 %
(R)-25a³⁵⁾	$\alpha_D^{20} = +44,6^\circ$			$[\alpha]_D^{20} = -77,9^\circ$ ($c = 0,565$, CHCl_3) ^{h)}
$[\alpha]_D^{20} = -11,3^\circ/67,5$ h)	$\alpha_D^{20} = +9,2^\circ$	19,4 mmol/2,8 h	A	26a: 69,7 %
(R)-25b³⁵⁾	27b^{d)}	15,0 mmol/2,8 h	A	26b: 82,8 %
$\alpha_D^{20} = -26,2^\circ$	$\alpha_D^{20} = +2,6^\circ$			$\alpha_D^{20} = +39,0^\circ/\geq 49,6$ i) $\alpha_D^{20} = +27,8^\circ$ j)

a-d) S. Tab. 1. — e) Zurückgehend auf den in der Ausgangsverbindung enthaltenen Anteil von 15,6% **13a** wurden außerdem 13,2% **14a** isoliert. Aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums ist ein geringer Produktanteil α -Methylencyclohexanon ($\leq 1,5\%$) zu vermuten³⁶⁾. — f) Sensibilisierte Photooxygenierung des Silylenolether-Gemisches **13c,d**. — g) Reinigung durch präp. GC. — h) Die angegebene optische Reinheit bezieht sich auf berechnete Literaturangaben^{35b)}, inzwischen wurde für **(R)-25a** $[\alpha]_D^{20} = (-16,8 \pm 0,5^\circ)$ experimentell gemessen^{35c)}. — i) Hydrierung mit Pd/C liefert **25a** mit 49,6% optischer Reinheit. — j) Hydrierung mit Pd/C liefert **25b** mit 79,8% der ursprünglichen optischen Aktivität. — Drehwerte ohne Lösungsmittelangabe sind in Reinsubstanz gemessen. Optisch aktive Verbindungen wurden in Quarzgefäßen aufbewahrt.

Tab. 3. Elementaranalysen, physikalische und spektroskopische Daten der durch sensibilisierte Photooxygenierung von Silylenolethern erhaltenen Verbindungen

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	Sdp. (°C/Torr) (Lösungsmittel, °C) (Lösungsmittel zur Kristallisation)	NMR-Spektrum (Lösungsmittel); δ (ppm); (Multiplizität, Kopplungs-Konstante)	IR-Spektrum (Lösungsmittel); charakteristische Banden in cm^{-1}
2-Hydroxy-1-cyclo- butanon (7a)	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ (86.1)	Ber. 55.80 7.02 Gef. 55.25 7.11	90–98/15(KR) ^a (Lit. 39); 95–97/15	(CDCl_3) CH_2 1.2–2.95 (m), $\text{CH}(\text{OH})$ 4.17 (t, 7 Hz), OH 4.77 (s)	(Film) 3500–3300 (OH), 1760–1785 (C=O)
2-Cyclopenten-1-on (2b)	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$ (82.1)	Ber. 73.15 7.37 Gef. 72.20 7.43	70–75/18 (Lit. 40b); 151–154/760	(CCl_4) = C– H_α 5.9–6.25 (m), = C– H_β 7.5–7.8 (m), Lit.-Daten s. ²⁴	(Film) 3080, 3060 (= C–H), 1720–1690 (C=O), 1655 (C=C), Lit.-Daten s. ²⁴
2-Trimethylsilyloxy- 1-cyclopentanon (5b)	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$ (172.3)	Ber. 55.77 9.36 Gef. 55.94 9.29	90–100/15(KR)	(CCl_4) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 0.15 (s), CH_2 1.5–2.4 (m), $\text{CH}(\text{OSiMe}_3)$ 4.08 (mc)	(Film) 1755 (C=O), 1250, 840 (Si–CH ₃), 1120 (Si–O–C)
2-Hydroxy-1-cyclo- pentanon (7b)	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (100.1)	Ber. 60.00 8.06 Gef. 59.76 8.09	90–100/15(KR) (Lit. 39); 78–80/10–12	(CCl_4) CH_2 1.35–2.65 (m), OH 3.45 (s), $\text{CH}(\text{OH})$ 3.95 (mc)	(Film) 3500–3300 (OH), 1745 (C=O)
2-Cyclohexen-1-on (2c)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ (96.1)	Ber. 74.99 8.39 Gef. 74.78 8.30	60–62/17 (Lit. 4b); 61–62/10	(CCl_4) = C– H_α 5.93 (d von t, 10 Hz, 2 Hz), = C– H_β 6.96 (d von t, 10 Hz, 4 Hz), Lit.-Daten s. ²⁴	(Film) 3025 (= C–H), 1670–1690 (C=O), 1615 (C=C), Lit.-Daten s. ²⁴
2-Trimethyl- silyloxy-1-cyclo- hexanon (5c)	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$ (186.3)	Ber. 58.02 9.74 Gef. 57.93 9.75	50–55/0.5	(CCl_4) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 0.08 (s), CH_2 1.15–2.7 (m), $\text{CH}(\text{OSiMe}_3)$ 3.9 (mc)	(Film) 1725 (C=O), 1245, 840 (Si–CH ₃), 1115 (Si–O–C)
2-Hydroxy-1-cyclo- hexanon (7c)	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ (114.1)	Ber. 63.16 8.83 Gef. 63.19 8.92	109–110 (Ether/ Pentan), (Lit. 39); 113–115	(CCl_4) CH_2 1.2–2.75 (m), OH 3.5 (s), $\text{CH}(\text{OH})$ 4.13, 4.23 (2 pseudo-d, 7 Hz)	(KI) 3340–3380 (OH), 1715 (C=O)
2-Trimethyl- silyloxy-1-cyclo- heptanon (5d)	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$ (200.4)	Ber. 59.94 10.06 Gef. 60.18 10.09	65–75/0.3(KR)	(CCl_4) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 0.03 (s), CH_2 1.0–2.3 (m), $\text{CH}(\text{OSiMe}_3)$ 4.05 (mc)	(Film) 1710 (C=O), 1250, 840 (Si–CH ₃), 1115 (Si–O–C)
2-Hydroxy-1-cyclo- heptanon (7d)	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ (128.2)	Ber. 65.58 9.43 Gef. 65.40 9.39	40–50/0.2 (Lit. 40b); 97–99/16	(CCl_4) CH_2 1.05–2.9 (m), OH 3.56 (s), $\text{CH}(\text{OH})$ 4.05–4.4 (m)	(Film) 3500–3400 (OH), 1700 (C=O)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C) (Lösungsmittel zur Kristallisation)	NMR-Spektrum (Lösungsmittel); δ (ppm); (Multiplizität, Kopplungs-Konstante)	IR-Spektrum (Lösungsmittel); charakteristische Banden in cm^{-1}
2-Trimethylsilyloxy-1-cyclo-octanon (5e)	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}$ (214.4)	Ber. 61.62 10.34 Gef. 61.61 10.19	40–46/0.02	(CCl_4) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 0.12 (s), CH_2 1.05–2.8 (m), $\text{CH}(\text{OSiMe}_3)$ 4.07, 4.13 (2 pseudo-d, 4 Hz)	(Film) 1705 (C=O), 1250, 840 (Si–CH ₃), 1110 (Si–O–C)
2-Hydroxy-1-cyclo-octanon (7e)	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142.2)	Ber. 67.57 9.92 Gef. 67.23 9.72	40–50/0.05	(CCl_4) CH_2 0.7–3.0 (m), OH 3.75 (s), $\text{CH}(\text{OH})$ 4.02, 4.08 (2 pseudo-d, 3 Hz)	(Film) 3550–3400 (OH), 1700 (C=O)
2-Cyclononen-1-on (2f)	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.2)	Ber. 78.22 10.21 Gef. 78.15 10.06	50–60/0.2(KR) (Lit. ²⁴): 91–94/12)	(CCl_4) = C–H _g 6.01 (d, 12.5 Hz), = C–H _f 6.31 (d von t, 12.5 Hz, 8.5 Hz), Lit.-Daten s. ²⁴)	(Film) 3020 (=C–H), 1650–1660 (C=O, C=C), Lit.-Daten s. ²⁴)
2-Trimethylsilyloxy-1-cyclo-nanon (5f)	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$ (228.4)	Ber. 63.11 10.59 Gef. 63.40 10.48	60–70/0.2(KR)	(CCl_4) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 0.10 (s), CH_2 0.7–2.75 (m), $\text{CH}(\text{OSiMe}_3)$ 4.0 (mc)	(Film) 1705 (C=O), 1250, 840 (Si–CH ₃), 1100 (Si–O–C)
2-Hydroxy-1-cyclo-nanon (7f)	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ (156.2)	Ber. 69.21 10.32 Gef. 68.65 10.22	60–70/0.2, 20–25 (Ether/ Pentan) (Lit. ^{40b} ; 43)	(CCl_4) CH_2 0.75–3.0 (m), OH 3.9 (s), $\text{CH}(\text{OH})$ 4.14, 4.20 (2 pseudo-d, 3 Hz)	(Film) 3500–3400 (OH), 1705 (C=O)
2-Cyclodocen-1-on (2g)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2)	Ber. 78.92 10.60 Gef. ^b 76.46 10.94	90–100/0.04 (Lit. ²⁴): 108–109/12)	(CCl_4) = C–H _f 5.64 (d von t, 11.5 Hz, 8.5 Hz), = C–H _g 6.24 (d, 11.5 Hz), Lit.-Daten s. ²⁴)	(Film) 3010 (=C–H), 1705–1685 (C=O), 1630 (C=C), Lit.-Daten s. ²⁴)
2-Hydroxy-1-cyclo-decanon (7g)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170.3)	Ber. 70.53 10.65 Gef. 70.51 10.63	100–110/0.04 (Lit. ³⁹): 83–85/0.04–0.1)	(CCl_4) CH_2 0.75–3.45 (m), OH 3.74 (s), $\text{CH}(\text{OH})$ 4.05–4.3 (m)	(Film) 3500–3400 (OH), 1700 (C=O)
2-Cycloundecen-1-on (cis/trans-Gemisch)	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166.3)	Ber. 79.45 10.91 Gef. ^c 79.31 10.86	50–60/0.1(KR) (Lit. ²⁴): 52–57/0.4)	(CCl_4) = C–H _f (cis) 5.88 (d von t, 12.0 Hz, 8.5 Hz), = C–H _g (trans) 6.10 (d, 16.5 Hz), = C–H _g (cis) 6.33 (d, 12.0 Hz), = C–H _f (trans), 6.68 (d von t, 16.5 Hz, 7.5 Hz), Lit.-Daten s. ²⁴)	(Film) cis: 3020 (=C–H), 1690 (C=O), 1620 (C=C); trans: 3030, 3010 (=C–H), 1665 (C=O), 1640 (C=C) ^e , Lit.- Daten s. ²⁴)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C) (Lösungsmittel zur Kristallisation)	NMR-Spektrum (Lösungsmittel); δ (ppm); (Multiplizität, Kopplungs-Konstante)	IR-Spektrum (Lösungsmittel); charakteristische Banden in cm^{-1}
2-Trimethylsilyloxy-1-cyclo-undecanon (5h)	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}$ (256.5)	Ber. 65.56 11.00 Gef. 65.71 11.04	60 – 80/0.1(KR)	(CCl_4) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 0.12 (s), C-H_α 1.05 – 3.3 (m), $\text{CH}(\text{OSiMe}_3)$ 4.00 (t, 6 Hz)	(Film) 1710 (C=O), 1250, 840 (Si–CH ₃), 1115 (Si–O–C)
2-Hydroxy-1-cyclo-undecanon (7h)	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (184.3)	Ber. 71.69 10.94 Gef. 71.56 10.81	38 (Ether/ Pentanon, Lit. 400), 29–33)	(CDCl_3) C-H_2 0.95 – 3.15 (m), OH 3.51 (s), $\text{C-H}(\text{OH})$ 4.34 (t, 5 Hz)	(Film) 3530 – 3400 (OH), 1710 – 1700 (C=O)
2-Cyclododecen-1-on (2i)	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ (180.3)	Ber. 79.94 11.18 Gef. 79.89 11.14	48 – 50/0.1 (Lit. 24); 59 – 61/0.5)	(CCl_4) = C– H_α 6.22 (d, 16.0 Hz), = C– H_β 6.68 (d von t, 16.0 Hz, 7.0 Hz), Lit.-Daten s. 24)	(Film) 3020 (=C–H), 1690, 1666 (C=O), 1626 (C=C), Lit.-Daten s. 24)
2-Trimethylsilyloxy-1-cyclo-dodecanon (5i)	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}$ (270.5)	Ber. 66.61 11.18 Gef. 67.21 10.97	60 – 80/0.05(KR)	(CCl_4) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 0.13 (s), C-H_2 0.55 – 2.9 (m), $\text{CH}(\text{OSiMe}_3)$ 4.03 (t, 7 Hz)	(Film) 1716 (C=O), 1250, 845 (Si–CH ₃), 1110, 1080 (Si–O–C)
2-Hydroxy-1-cyclo-dodecanon (7i)	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (198.3)	Ber. 72.68 11.18 Gef. 72.60 11.24	77 – 78 (Ether/ Pentanon, Lit. 400), 80–81)	(CCl_4) C-H_2 0.55 – 3.2 (m), OH 3.08 (s), $\text{C-H}(\text{OH})$ 4.25 (t, 4 Hz)	(KI) 3460, 3370 (OH), 1710 (C=O)
2-(tert-Butyl)- methylsilyloxy- 1-cyclohexanon (9)	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$ (228.4)	Ber. 63.11 10.59 Gef. 62.91 10.42	115/16(KR)	(CCl_4) $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 0.03 (s), t-Bu 0.87 (s), C-H_2 1.35 – 2.65 (m), $\text{CH}(\text{OSiR}_3)$ 4.15 (mc)	(Film) 1730 (C=O), 1255, 835 (Si–CH ₃), 1120 (Si–O–C)
6-Methyl-2-cyclohexen-1-on (14a)	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.2)	Ber. 76.30 9.15 Gef. 76.20 9.13	68 – 70/16 (Lit. 42); 74 – 75/24)	(CCl_4) C-H_α 1.06 (d, 6.5 Hz), = C– H_β 5.87 (d von t, 10 Hz, 2 Hz), = C– H_β 6.87 (d von t, 10 Hz, 4 Hz), restl. H 1.45 – 2.55 (m), Lit.-Daten s. 43)	(Film) 3020 (=C–H), 1710 – 1650 (C=O), 1615 (C=C), Lit.-Daten s. 43)
2-Methyl-2-cyclohexen-1-on (14b)	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.2)	Ber. 76.30 9.15 Gef. 76.26 9.10	85 – 95/17(KR)	(CCl_4) C-H_α 1.68 (d, 1.5 Hz), = C– H_β 6.67 (mc), restl. H 1.0 – 2.7 (m), Lit.-Daten s. 43)	(Film) 3030 (=C–H), 1635 – 90 (C=O), 1620 (C=C), Lit.-Daten s. 43)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C) (Lösungsmittel zur Kristallisation)	NMR-Spektrum (Lösungsmittel); δ (ppm); (Multiplizität, Kopplungs-Konstante)	IR-Spektrum (Lösungsmittel); charakteristische Banden in cm^{-1}
2-Methyl-2-trimethylsilyloxy-1-cyclohexanon (15b)	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$ (200.4)	Ber. 59.94 10.06 Gef. 59.92 10.05	105 – 115/17(KR)	(CCl_4) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 0.08 (s), CH_3 1.25 (s), restl. H 1.25 – 2.6 (m)	(Film) 1722 (C=O), 1250, 840 (Si – CH_3), 1050 (Si – O – C)
2-Hydroxy-2-methyl-1-cyclohexanon (16b)	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ (128.2)	Ber. 65.58 9.43 Gef. 65.49 9.48	95 – 105/17(KR)	(CCl_4) CH_3 1.29 (s), OH 3.5 (s), restl. H 1.25 – 2.6 (m)	(Film) 3550 – 3400 (OH), 1715 (C=O)
3-Methyl-2-cyclohexen-1-on (14c)	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.2)	Ber. 76.30 9.15 Gef. 74.48 9.11	90 – 98/14(KR)	$^1\text{H}(\text{CCl}_4)$: CH_3 1.95 (s), = C – H_α 5.71 (t, 2 Hz), restl. H 1.65 – 2.8 (m); $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: 199.5 (s, C-1), 162.5 (s, C-3), 126.8 (d, C-2), 37.0 (t, C-6), 31.0 (t, C-4), 24.4 (q, CH_3), 22.7 (t, C-5)	(Film) 3030 (= C – H), 1665 (C=O), 1630 (C=C)
(R)-5-Methyl-2-cyclohexen-1-on (14d)	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.2)	Ber. 76.30 9.15 Gef. 75.87 9.05	91 – 98/14(KR)	$^1\text{H}(\text{CCl}_4)$: CH_3 1.08 (d, 6 Hz), = C – H_α 5.87 (d von m, 10 Hz), = C – H_β 6.92 (d von m, 10 Hz), restl. H 1.65 – 2.8 (m); $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: 199.7 (s, C-1), 149.5 (d, C-3), 129.8 (d, C-2), 46.4 (t, C-6), 34.1 (t, C-4), 30.4 (d, C-5), 21.2 (q, CH_3)	(Film) 3040 (= C – H), 1680 (C=O), 1620 (C=C)
2-Hydroxy-3-methyl- und 2-Hydroxy-5-methyl-1-cyclohexanon (16c,d) (Isomerenmisch)	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ (128.2)	Ber. 65.58 9.43 Gef. 65.47 9.35	Öl, aus Ether/ Pentan: 104 – 105	(CCl_4) OH 3.61 (s), $\text{CH}(\text{OH})$ 3.75 – 4.3 (m), restl. H 0.65 – 2.7 (m)	(Film) 3550 – 3300 (OH), 1715 (C=O)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C) (Lösungsmittel zur Kristallisation)	NMR-Spektrum (Lösungsmittel); δ (ppm); (Multiplizität, Kopplungs-Konstante)	IR-Spektrum (Lösungsmittel); charakteristische Banden in cm^{-1}
4-Isopropyl- 2-cyclohexen-1-on (14e)	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.2)	Ber. 78.22 10.21 Gef. 78.26 10.29	91 – 98/14(KR) (Lit. 44); 103 – 104/15)	(CCl_4) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 0.99 (d, 7 Hz), = C – H_{α} 5.95 (d von d, 12 Hz, 3.5 Hz), = C – H_{β} 6.84 (d, 12 Hz), restl. H 1.4 – 2.65 (m)	(Film) 3030 (= C – H), 1680 (C = O), 1610 (C = C)
4-Isopropyl- 2-trimethyl- silyloxy-1-cyclo- hexanon (15e)	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$ (228.4)	– d)		(CCl_4) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 0.11 (s), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 0.93 (d, 6.5 Hz), $\text{CH}(\text{OSiMe}_3)$ 3.85 (mc), restl. H 1.0 – 2.6 (m)	
2-Hydroxy-4-iso- propyl-1-cyclo- hexanon (16e)	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ (156.2)	Ber. 69.21 10.32 Gef. 68.07 10.17	Öl, aus Ether/ Pentan: 116 – 117	(CCl_4) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 0.87 (d, 7 Hz), OH 3.33 (s), $\text{CH}(\text{OH})$ 3.8 – 4.2 (m), restl. H 0.75 – 2.75 (m)	(Film) 3540 – 3220 (OH), 1718 (C = O)
(S)-6-Isopropyl- 3-methyl-2-cyclo- hexen-1-on, (+)-Piperiton (20)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2)	Ber. 78.92 10.60 Gef. 78.49 10.52	70/0.9 (Lit. 33a); 116 – 118.5/20)	$^1\text{H}(\text{CCl}_4)$: $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 0.83, 0.93 (2d, 7 Hz), = C – H 5.71 (s), restl. H 1.05 – 2.65 (m), Lit.-Daten s. 33a); $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: 200.8 (s, C-1), 160.6 (s, C-3), 127.0 (d, C-2), 51.7 (d, C-6), 30.5, 26.0, 24.0, 23.2, 20.7, 18.6 (restl. C-Atome)	(Film) 3030 (= C – H), 1660 – 75 (C = O), 1635 (C = C), Lit.-Daten s. 33a)
6-Isopropyl-3- methyl-2-tri- methylsilyloxy- 1-cyclohexanon (21a)	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$ (242.4)	Ber. 64.42 10.81 Gef. 64.49 10.80	72 – 76/0.9	$^1\text{H}(\text{CCl}_4)$: $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 0.10 (s), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 0.73 – 1.07 m, $\text{CH}(\text{OSiMe}_3)$ 3.70 (mc), restl. H 1.05 – 2.8 (m); $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: 213.8 (s, C-1), 80.5 (d, C-2), 51.4 (d, C-6), 40.8 (d, C-3), 30.0, 27.4, 26.2, 21.5, 19.4, 16.8 (restl. C-Atome), 0.0 (OSiMe ₃)	(Film) 1715 (C = O), 1250, 840 (Si – CH ₃), 1045 (Si – O – C)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C) (Lösungsmittel zur Kristallisation)	NMR-Spektrum (Lösungsmittel); δ (ppm); (Multiplizität, Kopplungs-Konstante)	IR-Spektrum (Lösungsmittel); charakteristische Banden in cm^{-1}
2-Hydroxy-6-isopropyl-3-methyl-1-cyclohexanon (21b)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170.3)		74–75/0.9	(CCl_4) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 0.83, 0.98 (2d, 7 Hz), OH 3.21 (s), $\text{CH}(\text{OH})$ 4.17 (d, 7 Hz), restl. H 1.0–2.65 (m)	(Film) 3530–3380 (OH), 1710 (C=O)
(R)-2-Isopropyl-5-methyl-2-cyclohexen-1-on (23)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2)	Ber. 78.92 10.60 Gef. 78.18 10.79	43–50/0.4(KR) (Lit. ³⁴): 85–88/11)	(CCl_4) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 0.98 (d, 7 Hz), CH_3 1.03 (d, 6 Hz), = C–H 6.45–6.6 (m), restl. H 1.7–3.0 (m)	(Film) 3040 (=C–H), 1675 (C=O), 1630 (C=C)
2-Isopropyl-5-methyl-2-trimethylsilyloxy-1-cyclohexanon (24a)	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$ (242.4)	Ber. 64.42 10.81 Gef. 64.97 11.06	40–46/0.05(KR)	(CCl_4) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 0.07 (s), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 0.72, 0.93 (2d, 7 Hz), CH_3 1.08 (d, 6 Hz), restl. H 1.25–2.5 (m)	(Film) 1725 (C=O), 1245, 840 (Si–CH ₃), 1075 (Si–O–C)
2-Hydroxy-2-isopropyl-5-methyl-1-cyclohexanon (24b)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170.3)	Ber. 70.53 10.65 Gef. 71.18 10.59	37–43/0.05(KR)	(CCl_4) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 0.66, 0.97 (2d, 7 Hz), CH_3 1.08 (d, 6 Hz), OH 3.54 (s), restl. H 1.1–2.85 (m)	(Film) 3520–3460 (OH), 1710 (C=O)
(R)-6-Methyl-2-cyclohexen-1-on (26a)	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.2)	Ber. 76.30 9.15 Gef. 75.82 9.29	58–62/12 ^e)	(CCl_4) CH_3 1.08 (d, 6.5 Hz), = C– H_α 5.82 (d von t, 10 Hz, 2 Hz), = C– H_β 6.78 (d von t, 10 Hz, 4 Hz), restl. H 1.35–2.55 (m)	(Film) 3030 (=C–H), 1720–1660 (C=O), 1620 (C=C)
(R)-6-Ethyl-2-cyclohexen-1-on (26b)	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (124.2)	Ber. 77.37 9.74 Gef. 77.33 9.81	98/14(KR)	(CCl_4) = C– H_α 5.80 (d von t, 10 Hz, 2 Hz), = C– H_β 6.76 (d von t, 10 Hz, 4 Hz), restl. H 0.65–2.6 (m)	(Film) 3030 (=C–H), 1720–1650 (C=O), 1620 (C=C)

a) KR: Kugelrohrdestillation. – b) Produkt mit Cyclohexanon verunreinigt. – c) Abtrennung von *trans*-2h durch präp. Gaschromatographie, *cis*-2h mit Spuren Cyclohexanon verunreinigt. – d) Nachweis durch GC/MS-Kopplung: $m/e = 228$ (M^+), 213 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 75 ($\text{HO}^+ = \text{SiMe}_2$), 73 (Me_3Si^+). – e) Mikrodestillation über Quarzwolle.

Methode A: Die Reaktionsmischung, die bei Prüfung mit Kaliumiodid/Eisessig eine starke Iod-Ausscheidung zeigt, wird in der Kälte unter Argon mit einem 10proz. Überschuß (bezogen auf die eingesetzte Menge Silylenolether) von Triphenylphosphan in 50 ml wasserfreiem Ether versetzt. Anschließend läßt man unter Rühren aufwärmen und rührt 1–2 h bei Raumtemp., worauf man mit 50 ml Methanol versetzt. Nach weiteren 2–3 h Rühren bei Raumtemp. oder Stehenlassen im Kühlschrank über Nacht wird das Lösungsmittel bei max. 30–40°C Badtemp. i. Vak. abgezogen und der Rückstand in einem Soxhlet-Extraktor mit n-Pentan extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt durch Mikrodestillation bzw. Kugelrohrdestillation (Büchi GKR 50) gereinigt.

Methode B: Nach Reduktion mit Triphenylphosphan und Methanolyse wie bei Methode A wird das Rohproduktgemisch durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Chloroform/Ether (10:1) als Laufmittel aufgetrennt, anschließend wird durch Mikrodestillation gereinigt.

Methode C: Nach Reduktion mit Triphenylphosphan wie bei Methode A werden bei der Methanolyse 0.5 ml verd. Salzsäure zugesetzt. Man läßt 30 min bei Raumtemp. rühren, neutralisiert durch Zugabe von festem Natriumhydrogencarbonat und verfährt anschließend wie bei Methode B.

Die Produktverteilungen für die so ausgeführten sensibilisierten Photooxygenierungen der Trimethylsilylenolether **3**, **13**, **19**, **22** und **27** (chem. Ausbeuten, Drehwerte, optische Reinheiten) sind in Tab. 1 und 2 angegeben, Analysen, physikalische und spektroskopische Daten der hergestellten Verbindungen s. Tab. 3. Darüber hinaus zeigen alle aufgeführten Verbindungen korrekte Massenspektren.

Sensibilisierte Photooxygenierung von 1-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-1-cyclohexen (8): 4.24 g 8 (20.0 mmol) werden wie oben beschrieben bei –78°C 2.5 h in Gegenwart von Sauerstoff belichtet. Aufarbeitung nach Methode A und Reinigung durch Kugelrohrdestillation liefert 0.94 g 2-Cyclohexen-1-on (**2c**) (48.9%) und 0.38 g 2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-1-cyclohexanon (**9**) (8.3%), teilweise verunreinigt durch tert-Butyldimethylsilanol (Abtrennung durch Säulenchromatographie an Silicagel), Analyse und Daten s. Tab. 3.

Literatur

- 1) Die Publikation enthält wesentliche Ergebnisse der Dissertation von E. Friedrich, Univ. Gießen 1979.
- 2) Vorläufige Mitteilung: E. Friedrich und W. Lutz, Angew. Chem. **89**, 426 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 413 (1977).
- 3) Vorgetragen am 21.11.1978, Photo-Oxidation Workshop, Texas Christian University, Fort Worth/Texas, USA.
- 4) Übersichten über Silylenolether und andere Silicium-Verbindungen: ^{4a)} S.S. Washburne, J. Organomet. Chem. **83**, 155 (1974), und **123**, 1 (1976). – ^{4b)} P.F. Hudrlík, J. Organomet. Chem. Library **1**, 127 (1976). – ^{4c)} J.K. Rasmussen, Synthesis **1977**, 91. – ^{4d)} E.W. Colvin, Chem. Soc. Rev. **7**, 15 (1978).
- 5) Methoden zur Darstellung von Silylenolethern: H.O. House, L.J. Czuba, M. Gall und H.D. Olmstead, J. Org. Chem. **34**, 2324 (1969).
- 6) Übersichten: ^{6a)} H.O. House, Modern Synthetic Reactions, 2. Auf., S. 492ff., W.A. Benjamin Inc., Menlo Park, California 1972. – ^{6b)} D. Seebach und K.-H. Geiß, J. Organomet. Chem. Library **1**, 1 (1976). – ^{6c)} J. d'Angelo, Tetrahedron **32**, 2979 (1976). – ^{6d)} G. Stork, Pure Appl. Chem. **43**, 553 (1975).
- 7) Enolatisierung über Silylenolether: ^{7a)} G. Stork und P.F. Hudrlík, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4462, 4464 (1968). – ^{7b)} D. Seebach und M. Teschner, Tetrahedron Lett. **1973**, 5113, und Chem. Ber. **109**, 1601 (1976).

- 8) 8a) G. W. Moersch und M. L. Zwiesler, *Synthesis* **1971**, 647. – 8b) H. H. Wasserman und B. H. Lipshutz, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1731. – 8c) W. Adam, O. Cueto und V. Ehrig, *J. Org. Chem.* **41**, 370 (1976). – 8d) W. Adam, A. Alzérreca, J.-C. Liu und F. Yany, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5768 (1977).
- 9) Übersichten über Reaktionen mit Singulett-Sauerstoff: 9a) W. Adam, *Chem.-Zgt.* **99**, 142 (1975). – 9b) R. W. Denny und A. Nickon, *Org. React.* **20**, 133 (1973). – 9c) D. R. Kearns, *Chem. Rev.* **71**, 395 (1971). – 9d) C. S. Foote, *Acc. Chem. Res.* **1**, 104 (1968). – 9e) K. Gollnick, *Adv. Photochem.* **6**, 1 (1968).
- 10) Reaktion von Enolaten mit Singulett-Sauerstoff: 10a) R. H. Young und H. Hart, *Chem. Commun.* **1967**, 827. – 10b) R. H. Young, ebenda **1970**, 704.
- 11) 11a) E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5944 (1974). – 11b) E. Vedejs, D. A. Engler und J. E. Telschow, *J. Org. Chem.* **43**, 188 (1978).
- 12) R. D. Clark und C. H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1713, 2027, und *J. Org. Chem.* **41**, 1396 (1976).
- 13) 13a) G. M. Rubottom, M. A. Vazquez und D. R. Pelegrina, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4319. – 13b) A. G. Brook und D. M. Macrae, *J. Organomet. Chem.* **77**, C19 (1974). – 13c) A. Hassner, R. H. Reuss und H. W. Pinnick, *J. Org. Chem.* **40**, 3427 (1975).
- 14) 14a) G. M. Rubottom, J. M. Gruber und G. M. Mong, *J. Org. Chem.* **41**, 1673 (1976). – 14b) G. M. Rubottom, J. M. Gruber und K. Kincaid, *Synth. Commun.* **1976**, 59. – 14c) G. M. Rubottom und J. M. Gruber, *J. Org. Chem.* **42**, 1051 (1977).
- 15) G. M. Rubottom und M. I. Lopez Nieves, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2423.
- 16) 16a) W. Adam und J.-C. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2894 (1972). – 16b) W. Adam und H.-C. Steinmetzer, *Angew. Chem.* **84**, 590 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 540 (1972).
- 17) J. Pusset, D. Guénard und R. Beugelmans, *Tetrahedron* **27**, 2939 (1971).
- 18) C. W. Jefford und C. G. Rimbault, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2375, und *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6437, 6515 (1978).
- 19) 19a) C. W. Jefford und C. G. Rimbault, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 295 (1978). – 19b) A. A. Frimer, P. D. Bartlett, A. F. Boschung und J. G. Jewett, ebenda **99**, 7977 (1977). – 19c) G. Rousseau, P. Le Perchec und J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2517. – 19d) D. Lerdal und C. S. Foote, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3227. – 19e) G. Rousseau, A. Lechevallier, F. Huet und J. M. Conia, ebenda **1978**, 3287. – 19f) G. Rousseau, P. Le Perchec und J. M. Conia, *Tetrahedron* **34**, 3475, 3483 (1978). – 19g) M. Orfanopoulos, S. M. B. Grđina und L. M. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 275 (1979). – 19h) C. W. Jefford, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 985.
- 20) Bei einem Testversuch unter gleichen Bedingungen aber ohne Sensibilisator wurde die Ausgangsverbindung **3c** vollständig zurückgewonnen.
- 21) Siehe Lit.^{9b)} und 21a) L. Horner und H. Hoffmann, *Angew. Chem.* **68**, 473 (1956). – 21b) L. Horner und W. Jurgeleit, *Liebigs Ann. Chem.* **591**, 138 (1955). – 21c) C. W. Jefford, A. F. Boschung, R. M. Moriarty, C. G. Rimbault und M. H. Laffer, *Helv. Chim. Acta* **56**, 2649 (1973).
- 22) 22a) E. J. Corey und A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6190 (1972). – 22b) M. Tanabe und D. F. Crowe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 564. – 22c) R. D. Clark und K. G. Untch, *J. Org. Chem.* **44**, 248, 253 (1979); siehe auch Lit.^{7a)}.
- 23) Vgl. ¹³C-NMR-Untersuchung der Silylenolether **3** (Publikation in Vorbereitung): Im Gegensatz zu **3b** – i liegt **3a** vermutlich in einer *s-trans*-Konfiguration vor, wodurch eine silatropie En-Reaktion erschwert sein sollte.
Die *E/Z*-Zuordnung bei **3g** – i wurde aus den ¹³C-NMR-Signallagen abgeleitet. Für den zu **3i** analogen *tert*-Butyldimethylsilylenolether geben R. D. Clark und K. G. Untch^{22c)} aufgrund von ¹H-NMR-Daten eine umgekehrte *E/Z*-Zuordnung an. Hierbei wurde jedoch nicht berücksichtigt, daß die Kriterien zur Konfigurations-Zuordnung für aliphatische Silylenolether aus dem ¹H-NMR-Spektrum⁵⁾ nicht auf cyclische Silylenolether übertragbar sind.
- 24) Vgl. M. Regitz und J. Rüter, *Chem. Ber.* **102**, 3877 (1969).
- 25) Die Entstehung von *cis*-**5i** und nachfolgende Isomerisierung wird unter den experimentellen Bedingungen ausgeschlossen, vgl. H. Nozaki, T. Mori und R. Noyori, *Tetrahedron* **22**, 1207 (1966).
- 26) Siehe auch: 26a) S. Inagaki, H. Fujimoto und K. Fukui, *Chem. Lett.* **1976**, 749. – 26b) L. B. Harding und W. A. Goddard, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 747.
- 27) 27a) A. Nickon und J. F. Bagli, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 6330 (1959), und **83**, 1498 (1961). – 27b) A. Nickon, V. T. Chuang, P. J. L. Daniels, R. W. Denny, J. B. DiGiorgio, J. Tsunetsugu, H. G. Vilhuber und E. Werstiuk, ebenda **94**, 5517 (1972). – 27c) A. Nickon, J. B. DiGiorgio und P. J. L. Daniels, *J. Org. Chem.* **38**, 533 (1973). – 27d) G. O. Schenck, H. Eggert und

- W. Denk*, Liebigs Ann. Chem. **584**, 177 (1953). — ^{27e} *G. O. Schenck, K. Gollnick, G. Buchwald, S. Schroeter* und *G. Ohloff*, ebenda **674**, 93 (1964). — ^{27f} *T. Matsuura, A. Horinaka* und *R. Nakashima*, Chem. Lett. **1973**, 887; siehe auch Lit. ^{21c}.
- ²⁸ *E. L. Eliel*, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 211 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- ²⁹ *N. L. Allinger* und *J. T. Sprague*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5734 (1972).
- ³⁰ Hergestellt aus (+)-Pulegon: ^{30a} *N. L. Allinger* und *C. K. Riew*, J. Org. Chem. **40**, 1316 (1975). — ^{30b} *E. J. Eisenbraun* und *S. M. McElvain*, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3383 (1955).
- ³¹ *D. Seebach, V. Ehrig* und *M. Teschner*, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1357.
- ³² *A. S. Hussey* und *R. H. Baker*, J. Org. Chem. **25**, 1434 (1960).
- ³³ Natürliches (+)-Piperiton: ^{33a} *J. Read* und *H. G. Smith*, J. Chem. Soc. **123**, 2267 (1923). — ^{33b} The Merck Index, 8. Aufl., S. 838, Merck und Co., Rahway, N. J., USA 1968. — Die bisher durchgeführten Piperiton-Synthesen ergaben ausschließlich racemisches Material: ^{33c} *P. Hullot, T. Cuvigny, M. Larchevêque* und *H. Normant*, Can. J. Chem. **54**, 1098 (1976). — ^{33d} *S.-O. Lawesson, E. H. Larsen, H. J. Jakobsen* und *C. Frisell*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **83**, 464 (1964). — ^{33e} *F. N. Stepanov* und *R. A. Myrsina*, Zh. Obshch. Khim. **34**, 3092 (1964) [Chem. Abstr. **61**, 16098g (1964)]. — ^{33f} *A. M. Downes, N. S. Gill* und *F. Lions*, J. Am. Chem. Soc. **72**, 3464 (1950). — ^{33g} *J. Walker*, J. Chem. Soc. **1935**, 1585. — ^{33h} *J. Walker* und *J. Read*, J. Chem. Soc. **1934**, 238.
- ³⁴ *J. Read* und *G. J. Robertson*, J. Chem. Soc. **1926**, 2209.
- ³⁵ ^{35a} *D. Enders* und *H. Eichenauer*, Angew. Chem. **88**, 579 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 549 (1976). — ^{35b} *D. Méa-Jacheet* und *A. Horeau*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 4571; *J. Barry, A. Horeau* und *H. B. Kagan*, ebenda **1970**, 989. — ^{35c} *D. Enders*, persönliche Mitteilung.
- ³⁶ Vgl. *G. M. Ksander, J. E. McMurry* und *M. Johnson*, J. Org. Chem. **42**, 1180 (1977).
- ³⁷ *L. Birkofer* und *H. Dickopp*, Chem. Ber. **102**, 14 (1969).
- ³⁸ *H. Neumann* und *D. Seebach*, Chem. Ber. **111**, 2785 (1978).
- ³⁹ *K. Rühlmann*, Synthesis **1971**, 236.
- ⁴⁰ ^{40a} Beilstein, III. Erg.-Werk, Bd. 7, S. 222. — ^{40b} Beilstein, III. Erg.-Werk, Bd. 8, S. 3. — ^{40c} Beilstein, III. Erg.-Werk, Bd. 8, S. 20. — ^{40d} Beilstein, III. Erg.-Werk, Bd. 8, S. 30. — ^{40e} Beilstein, III. Erg.-Werk, Bd. 8, S. 31.
- ⁴¹ *R. C. Weast*, Handbook of Chemistry and Physics, 57. Aufl., S. C-81 ff., CRC Press, Cleveland, Ohio 1976.
- ⁴² *G. Stork* und *W. N. White*, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4604 (1956).
- ⁴³ *W. G. Dauben, G. W. Shaffer* und *N. D. Vietmeyer*, J. Org. Chem. **33**, 4060 (1968).
- ⁴⁴ *G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz* und *R. Terrell*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 207 (1963).