

Lewis-Säure-bedingte  $\alpha$ -Alkylierung von Carbonylverbindungen, VII<sup>1)</sup>**Regio- und positionsspezifische  $\alpha$ -*tert*-Alkylierung von Ketonen**

*Manfred T. Reetz\**, *Wilhelm F. Maier*, *Ioannis Chatziiosifidis*,  
*Athanassios Giannis*, *Horst Heimbach* und *Ursula Löwe*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn, und

Fachbereich Chemie der Universität Marburg\*,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

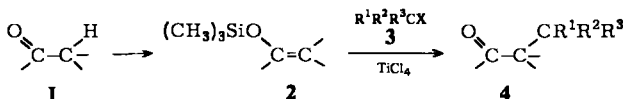
Eingegangen am 20. März 1980

Strukturell unterschiedliche Ketone lassen sich über die entsprechenden Silylenolether mit *tert*-Alkylhalogeniden in Gegenwart von Lewis-Säuren wie Titanatetrachlorid in der  $\alpha$ -Stellung glatt alkylieren ( $\rightarrow$ 27–35). Die positionsspezifische Einführung von verzweigten und cyclischen *tert*-Alkylresten ist möglich ( $\rightarrow$ 41–49). Brückenkopfhalogenide vom Typ 1-Adamantylbromid reagieren analog ( $\rightarrow$ 52–61). Silylenolether aus unsymmetrischen Ketonen reagieren regiospezifisch ( $\rightarrow$ 63, 64, 66, 67). Enthalten die Reaktionspartner zusätzliche funktionelle Gruppen wie Arylreste ( $\rightarrow$ 68, 69), Estergruppen ( $\rightarrow$ 71) oder primäre Alkylhalogenid-Einheiten ( $\rightarrow$ 73), so wird eine Selektivität im gewünschten Sinne beobachtet.  $\alpha, \alpha'$ -Bis-*tert*-alkylierte Ketone (74–76) sind ebenfalls leicht zugänglich, nicht jedoch die  $\alpha, \alpha$ -Isomeren.

**Lewis Acid Mediated  $\alpha$ -Alkylation of Carbonyl Compounds, VII<sup>1)</sup>****Regio and Position Specific  $\alpha$ -*tert*-Alkylation of Ketones**

Structurally different ketones can be alkylated at the  $\alpha$ -position via their silyl enol ethers with *tert*-alkyl halides in the presence of Lewis acids such as titanium tetrachloride ( $\rightarrow$ 27–35). Concerning the alkylation agent, the position specific introduction of branched and cyclic *tert*-alkyl groups is possible ( $\rightarrow$ 41–49). Bridgehead halides of the type 1-adamantyl bromide react analogously ( $\rightarrow$ 52–61). Silyl enol ethers derived from unsymmetrical ketones react regiospecifically ( $\rightarrow$ 63, 64, 66, 67). If the reaction partners contain additional functional groups such as aryl residues ( $\rightarrow$ 68, 69) or ester groups ( $\rightarrow$ 71) or primary alkyl halide moieties ( $\rightarrow$ 73), selectivity in the desired manner is observed.  $\alpha, \alpha'$ -Bis-*tert*-alkylated ketones (74–76) are also easily accessible, but not the  $\alpha, \alpha$ -isomers.

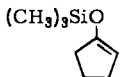
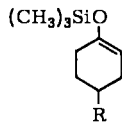
Als Ergebnis von Optimierungsversuchen wurde in der vorstehenden Veröffentlichung<sup>1)</sup> ein zweistufiges Verfahren zur  $\alpha$ -*tert*-Butylierung von Cyclohexanon beschrieben, in dem der entsprechende Silylenolether mit *tert*-Butylchlorid in Gegenwart von Titanatetrachlorid umgesetzt wird<sup>2)</sup>.



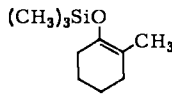
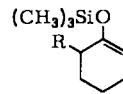
In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, daß diese einfache Methode auf Ketone **1** generell anwendbar ist (**2** + **3** → **4**). Im Vordergrund stehen die Möglichkeiten und Grenzen hinsichtlich der strukturellen Variation der Carbonylkomponente und des *tert*-Alkylhalogenids, ferner Aspekte der Positions- und Regiospezifität sowie der Selektivität.

## Darstellung der Silylenolether

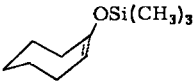
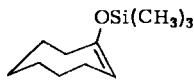
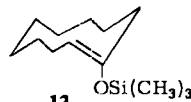
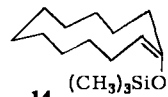
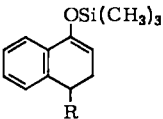
Zur Synthese der Silylenolether wurden drei Methoden angewandt<sup>3)</sup>. **5**–**8**, **13**, **15**, **16** und **18**–**22** wurden nach der Vorschrift von House<sup>4)</sup> aus den entsprechenden Carbonylverbindungen mit Chlortrimethylsilan und Triethylamin in Dimethylformamid hergestellt, wobei **5**<sup>4,5)</sup>, **6**<sup>4,5)</sup>, **8**<sup>4)</sup>, **18**–**20**<sup>6)</sup> und **21**<sup>7)</sup> in der Literatur beschrieben und z. T. charakterisiert sind. Das von Stork<sup>8)</sup> und House<sup>4)</sup> beschriebene Verfahren, wonach die Ketokomponente mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) anionisiert und anschließend mit Chlortrimethylsilan silyliert wird, haben wir zur Synthese von **9**–**12**, **14**, **23**, **24** und **26** angewandt. **9**<sup>4)</sup>, **10**<sup>9)</sup>, **11**<sup>5)</sup>, **12**<sup>10)</sup>, **14**<sup>10)</sup> und **23**<sup>9)</sup> sind in der Literatur beschrieben.

**5**

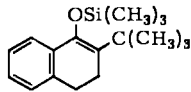
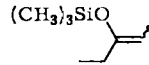
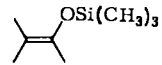
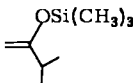
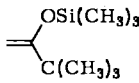
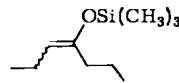
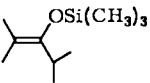
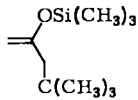
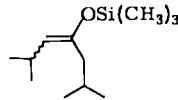
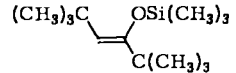
**6**: R = H  
**7**: R = CH<sub>3</sub>

**8**

**9**: R = CH<sub>3</sub>  
**10**: R = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C

**11****12****13****14**

**15**: R = H  
**16**: R = CH<sub>3</sub>

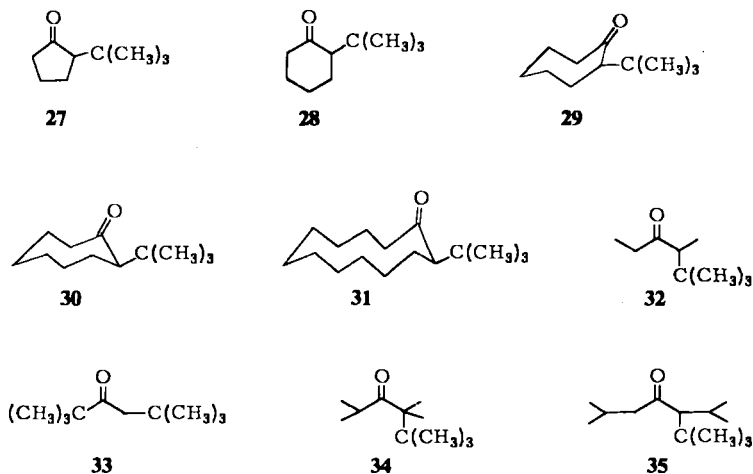
**17****18****19****20****21****22****23****24****25****26**

Erwähnt sei, daß eine ökonomische Darstellung von LDA in molarem Maßstab ausgehend von Diisopropylamin, Styrol und Lithium kürzlich von uns beschrieben wurde<sup>9)</sup>. Schließlich wurde 17 aus dem entsprechenden Keton durch Anionisierung mit Kaliumhydrid<sup>11)</sup> bzw. Silylierung mit Chlortrimethylsilan hergestellt.

Während 18, 22 und 25 als *Z/E*-Gemische entstehen, ist 26 eine einheitliche Substanz. Aus sterischen Gründen ordnen wir ihr die *Z*-Konfiguration zu.

### Variation der Carbonylkomponente bei der $\alpha$ -*tert*-Butylierung

Unter Anwendung des Standard-Verfahrens ( $\text{TiCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )<sup>1)</sup> wurden die in Tab. 1 angegebenen Silylenolether mit *tert*-Butylchlorid in die entsprechenden  $\alpha$ -*tert*-butylierten Derivate 27 – 35 übergeführt<sup>12)</sup>.



Tab. 1.  $\alpha$ -*tert*-Butylierte Carbonylverbindungen aus Silylenolethern<sup>a)</sup>

Silylenolether	Temp. [°C]	Reaktionsdauer [h]	Produkt	Umsatz <sup>b)</sup> [%]	Ausb. <sup>c)</sup> [%]
5	-40	1.0	27	76	67
6	-40	1.0	28	86	72
11	-40	1.0	29	83	66
12	-40	1.0	30	89	76
14	-40	1.0	31	72	66
18	-50	2.0	32	86	72
21	-40	1.0	33	78	69
23	-40	1.0	34	64	50
25	-50	2.0	35	88	78

<sup>a)</sup>  $\text{TiCl}_4$  als Lewis-Säure. – <sup>b)</sup> <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopisch abgeschätzt. – <sup>c)</sup> Die Zahlen beziehen sich auf destillativ isolierte Produkte.

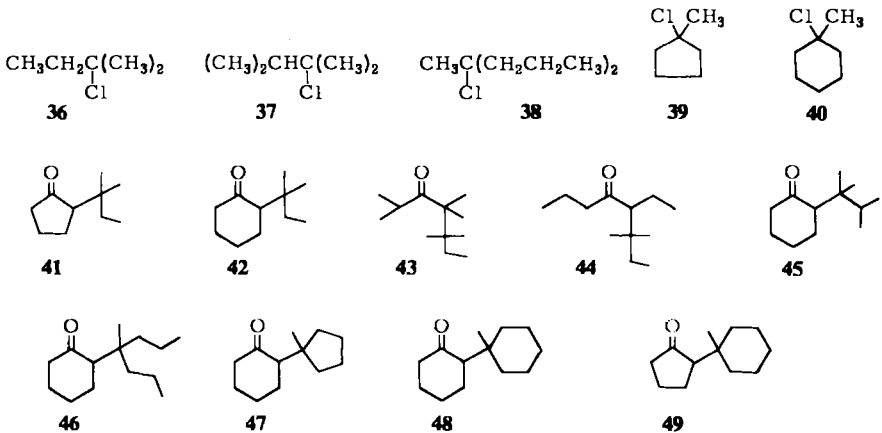
Die Ergebnisse machen deutlich, daß strukturell unterschiedliche Carbonylverbindungen<sup>12)</sup>  $\alpha$ -*tert*-butyliert werden können. Während das Standard-Verfahren beim Aceton aufgrund der hohen Empfindlichkeit des entsprechenden Silylenolethers

versagt<sup>1)</sup>, trifft dies bei dem etwas „größeren“ Diethylketon nicht mehr zu (72% Ausb. an **32**). Bemerkenswert ist die Synthese von **34**, denn es handelt sich um die direkte Verknüpfung von zwei tertiären Zentren unter Bildung einer Verbindung mit zwei benachbarten quartären C-Atomen. Diese ungewöhnliche Eigenschaft der Methode ist allgemein (s. u.). Die in der Literatur bekannten mehrstufigen Verfahren zur Darstellung von hexasubstituierten Ethanderivaten sind meist weniger ergiebig<sup>13,14)</sup>.

Von den oben synthetisierten Verbindungen sind **27**<sup>15)</sup>, **28**<sup>16)</sup>, **29**<sup>17)</sup>, **32**<sup>18)</sup>, **33**<sup>19)</sup>, **34**<sup>20)</sup> und **35**<sup>21)</sup> in der Literatur bekannt, wobei indirekte bzw. mehrstufige Synthesewege beschritten wurden. Erwähnt seien Ringerweiterungsreaktionen<sup>17)</sup>, säurekatalysierte Umlagerungen<sup>17,18)</sup> und 1,4-Cuprat-Additionen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone<sup>15)</sup>. Grignard-Reaktionen mit Carbonsäurechloriden, bei denen das quartäre C-Atom im Magnesiumorganyl vorgegeben ist, verdienen ebenfalls Beachtung<sup>19,20)</sup>. Die Synthese von **28** durch Friedel-Crafts-Reaktion von Phenol gefolgt von Hydrierung zu 2-*tert*-Butylcyclohexanol und anschließender Oxidation gelingt mit einer Gesamtausbeute von 45%<sup>16)</sup>. Obwohl die Methoden in bestimmten Fällen nützlich sind, können sie zur  $\alpha$ -*tert*-Alkylierung von Carbonylverbindungen nicht generell angewandt werden.

### Positionsspezifität

Beim Einsatz von höheren *tert*-Alkylhalogeniden sind Schwierigkeiten denkbar, denn aus der Friedel-Crafts-Chemie ist bekannt, daß die entsprechenden Carbokationen sehr leicht Wagner-Meerwein-Hydrid- oder Alkyl-Umlagerungen<sup>22)</sup> untergehen. Schon bei *tert*-Pentylchlorid (**36**) sind Fälle bekannt, bei denen eine vorgelagerte Hydridverschiebung am *tert*-Pentyl-Kation zum thermodynamisch instabileren aber reaktiveren sekundären Kation zur fehlenden Positionsspezifität führt; das *tert*-pentylierte Produkt entsteht nur in untergeordnetem Maß<sup>23)</sup>. Ähnliche Schwierigkeiten bereiten Methylverschiebungen, so z. B. bei der *tert*-Alkylierung von Aromaten mit dem verzweigten Alkylchlorid **37**<sup>24)</sup>.



Bislang konnten wir bei der  $\alpha$ -*tert*-Alkylierung von Ketonen analoge Phänomene nicht beobachten, sondern nur gewünschte positionsspezifische C–C-Verknüpfung am tertiären C-Atom des Alkylierungsmittels<sup>25)</sup>. Die gezielte Suche nach Produkten einer möglichen *sec*-Alkylierung blieb negativ<sup>25)</sup>. Unter Verwendung der offenkettigen *tert*-Alkylchloride **36**–**38** bzw. der cyclischen Vertreter **39** und **40** konnten mit dem

Standard-Verfahren die Verbindungen **41** – **49** hergestellt werden. Der jeweilige Konstitutionsbeweis gelingt durch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, wobei zu bemerken ist, daß die meisten Verbindungen aufgrund der Anwesenheit eines Asymmetriezentrums diastereotope H- bzw. C-Atome enthalten<sup>25)</sup>. Die wichtigsten Nebenprodukte sind die aus den Silylenolethern abgeleiteten Ausgangsketone, die sich destillativ abtrennen lassen.

Tab. 2. Positionsspezifische *tert*-Alkylierung<sup>a)</sup>

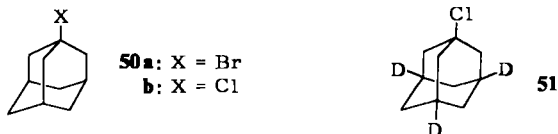
Silylenolether	<i>tert</i> -Alkylchlorid	Temp. [°C]	Reaktionsdauer [h]	Produkt	Umsatz [%]	Ausb. [%]
<b>5</b>	<b>36</b>	–50	1.5	<b>41</b>	79	64
<b>6</b>	<b>36</b>	–50	1.5	<b>42</b>	82	71
<b>23</b>	<b>36</b>	–50	1.5	<b>43</b>	64	52
<b>22</b>	<b>36</b>	–50	1.5	<b>44</b>	68	60
<b>6</b>	<b>37</b>	–50	2.0	<b>45</b>	55	46
<b>6</b>	<b>38</b>	–50	1.5	<b>46</b>	81	73
<b>6</b>	<b>39</b>	–40	2.0	<b>47</b>	80	65
<b>6</b>	<b>40</b>	–40	2.0	<b>48</b>	60	45
<b>5</b>	<b>40</b>	–50	2.0	<b>49</b>	73	60

a)  $\text{TiCl}_4$  als Lewis-Säure.

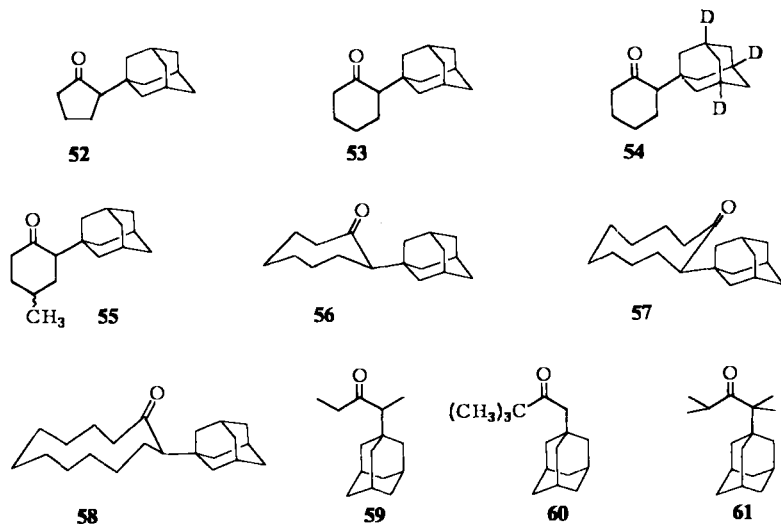
In der Literatur sind lediglich **41**<sup>26)</sup>, **42**<sup>27)</sup> und **45**<sup>28)</sup> bekannt. Dabei ist besonders die Synthese von **41** interessant, die über die Reaktion von 1-Pyrrolidino-1-cyclopenten mit 3-Chlor-3-methyl-1-butin und eine anschließende Hydrierung führt (46% Ausb.)<sup>26)</sup>. Dieses über Carbene verlaufende Verfahren ist bei Enaminen aus anderen Ketonen weniger ergiebig.

### $\alpha$ -Adamantylierungen

Während die obigen cyclischen Alkylchloride mit präparativ brauchbaren Ausbeuten die entsprechenden  $\alpha$ -*tert*-alkylierten Ketone liefern, stellte sich die Frage, ob auch polycyclische *tert*-Alkylhalogenide am Brückenkopf-C-Atom ähnlich reagieren. Als besonders aussichtsreich erschien 1-Brom- und 1-Chloradamantan (**50a** und **50b**), da das 1-Adamantyl-Kation bekanntlich über eine gewisse Stabilität verfügt<sup>29)</sup>. In Zusammenhang mit massenspektroskopischen Untersuchungen<sup>30)</sup> waren  $[\text{D}_3]$ -markierte  $\alpha$ -Adamantylketone erforderlich, so daß auch **51** in die Untersuchungen mit einbezogen wurde.



Tatsächlich verlaufen die  $\alpha$ -Adamantylierungen mit dem Standard-Verfahren unter Bildung von **52** – **61** besonders glatt (Tab. 3)<sup>31)</sup>. Selbst katalytische Mengen der sehr milden Lewis-Säure  $\text{ZnCl}_2$  sind wirksam, obgleich die Ausbeuten nicht ganz so hoch liegen. Die Verbindungen lassen sich zwar als Feststoffe isolieren, kristallisieren jedoch manchmal sehr langsam<sup>32)</sup>. **55** fällt als Diastereomeren-Gemisch an<sup>25)</sup>.

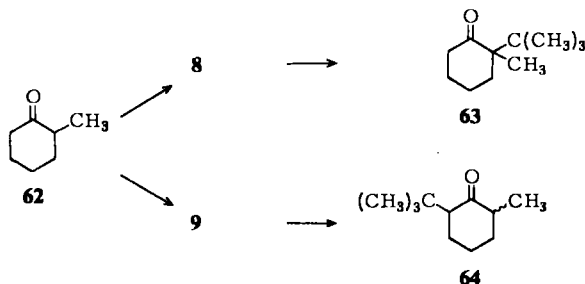
Tab. 3.  $\alpha$ -Adamantylierungen

Silylenolether	Alkylierungsmittel	Lewis-Säure	Temp. [°C]	Reaktionszeit [h]	Produkt	Ausb. [% isoliert]
5	50a	TiCl <sub>4</sub>	-40	3	52	66
6	50a	TiCl <sub>4</sub>	-40	3	53	89
6	50b	TiCl <sub>4</sub>	-40	3	53	80
6	51	TiCl <sub>4</sub>	-40	3	54	78
7	50a	TiCl <sub>4</sub>	-40	3	55	72
12	50a	TiCl <sub>4</sub>	-40	4	56	72
13	50a	TiCl <sub>4</sub>	-40	3	57	61
14	50a	TiCl <sub>4</sub>	-40	6	58	76
18	50a	TiCl <sub>4</sub>	-60	4	59	75
21	50a	TiCl <sub>4</sub>	-50	4	60	76
23	50a	TiCl <sub>4</sub>	-50	4	61	62
23	50a	ZnCl <sub>2</sub>	22	48	61	44

Lediglich **53** und **55** wurden bislang auf alternativen Wegen hergestellt. Nach *Inamoto* entsteht im Zuge einer Friedel-Crafts-Reaktion von Phenol mit **50b** ein *ortho-para*-Gemisch von Adamantylphenol, aus dem sich das *ortho*-Isomere zu 36% gewinnen läßt<sup>33)</sup>. Die sich daran anschließende Hydrierung bzw. Oxidation liefert **53**. Analog wurde **55** hergestellt<sup>33)</sup>. Ringerweiterungsreaktionen mit Adamantyl Diazomethan sind präparativ bedeutungslos<sup>34)</sup>.

### Untersuchungen zur Regiospezifität

Da aus unsymmetrischen Ketonen je nach Darstellungsmethode die isomeren Silylenolether gezielt synthetisiert werden können<sup>3,35)</sup>, bestand die Möglichkeit, die Regiospezifität der *tert*-Alkylierung zu untersuchen. Gewählt wurde die *tert*-Butylierung von 2-Methylcyclohexanon (**62**).



Setzt man bei  $-40^\circ\text{C}$  den thermodynamisch stabileren Silylenolether **8** mit *tert*-Butylchlorid in Gegenwart von  $\text{TiCl}_4$  um, so entsteht *nur* das regiospezifische *tert*-butylierte Produkt **63** zu 88% (isoliert 79%). Hingegen verläuft die *tert*-Butylierung mit dem sogenannten „kinetischen“ Silylenolether unter gleichen Bedingungen nur zu 70% regiospezifisch. Bei  $-78^\circ\text{C}$  steigt die Regiospezifität auf 89% (Tab. 4). Der Umsatz beträgt etwa 90%, woraus sich ein Gemisch aus **63** und **64** (11%: 89%) zu 77% destillativ gewinnen läßt<sup>32</sup>. **64** ist ein Diastereomeren-Gemisch.

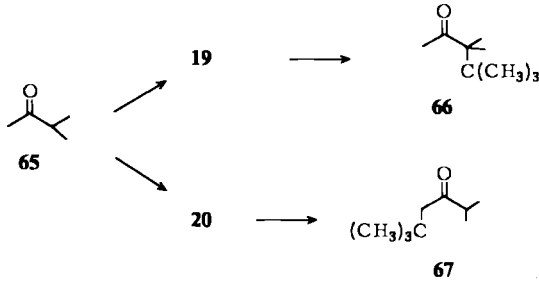
Tab. 4. Untersuchungen zur Regiospezifität der  $\alpha$ -*tert*-Butylierung<sup>a)</sup>

Zusammensetzung der Silylenolether [%]	Temp. [ $^\circ\text{C}$ ]	Zusammensetzung der Produkte [%]	Regiospezifität [%]
100 <b>8</b> } 0 <b>9</b> }	$-40$	100 <b>63</b> 0 <b>64</b>	100
90 <b>9</b> } 10 <b>8</b> }	$-40$	63 <b>64</b> 37 <b>63</b>	70
90 <b>9</b> } 10 <b>8</b> }	$-78$	80 <b>64</b> 20 <b>63</b>	89
73 <b>19</b> } 27 <b>20</b> }	$-40$	86 <b>66</b> 14 <b>67</b>	100
77 <b>20</b> } 23 <b>19</b> }	$-40$	60 <b>67</b> 40 <b>66</b>	78

<sup>a)</sup>  $\text{TiCl}_4$  als Lewis-Säure und eine Reaktionszeit von 2 h.

Analoge Versuche wurden am Isopropylmethylketon (**65**) bzw. an den offenkettigen Silylenolethern **19** und **20** durchgeführt, wobei jeweils angereicherte Isomergemische als Reaktionskomponente dienen. Im Falle von **19** wurde eine Ausbeute von 90% (Umsatz 95%) bei vollständiger Regiospezifität erzielt. Ähnlich wie **9** reagiert **20** nicht ganz regiospezifisch (Tab. 4). Obwohl nicht mechanistisch nachgewiesen, ist eine partielle Äquilibrierung der Silylenolether wahrscheinlich.

Die hohen Ausbeuten an **63** und **66** wie die von **34**, **43** und **61** machen deutlich, daß sich die Methode zur Synthese von hexasubstituierten Ethanderivaten anbietet. Eine alternative Darstellung von **63** (2%) und **64** (31%) durch Cuprat-Addition an 2,6-Dibrom-2-methylcyclohexanon wurde kürzlich von *Posner* beschrieben<sup>36</sup>. Analog entsteht aus 1,3-Dibrom-3-methyl-2-butanon ein Gemisch aus **66** (10%) und **67** (56%)<sup>36</sup>.



### Verträglichkeit mit anderen funktionellen Gruppen

Erste Untersuchungen zeigen, daß sowohl aromatische Ringe als auch Estergruppen und primäre Halogenalkyl-Reste im Reaktand toleriert werden. So reagieren **15** und **16** glatt unter Bildung der gewünschten Verbindungen **68** und **69**, ohne daß dabei der aromatische Ring eine potentiell konkurrierende Friedel-Crafts-Reaktion eingeht (Tab. 5).

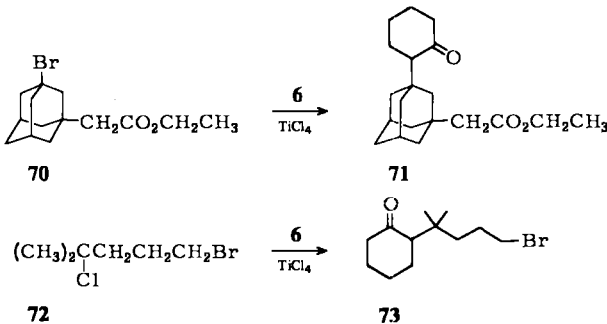
**68** wurde 1973 erstmals mit einer Ausbeute von 13% durch Oxidation von 2-*tert*-Butyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracen gewonnen<sup>37)</sup>. Die in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung **69** fällt als einheitliches Isomeres an, wobei die angenommene *trans*-Form das Produkt eines Angriffs von der sterisch weniger abgeschirmten Seite von **16** darstellt und somit als wahrscheinlich gilt.



Tab. 5. Selektive  $\alpha$ -*tert*-Alkylierungen<sup>a)</sup>

Alkylierungs- mittel	Silyl- enolether	Temp. [°C]	Reaktions- zeit [h]	Produkt	Ausb. [% isoliert]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCl	<b>15</b>	-40	1.0	<b>68</b>	77
<b>50 a</b>	<b>16</b>	-50	2.0	<b>69</b>	70
<b>70</b>	<b>6</b>	-50	2.5	<b>71</b>	52
<b>72</b>	<b>6</b>	-40	10.0	<b>73</b>	62

<sup>a)</sup> In allen Fällen wurde TiCl<sub>4</sub> verwendet.

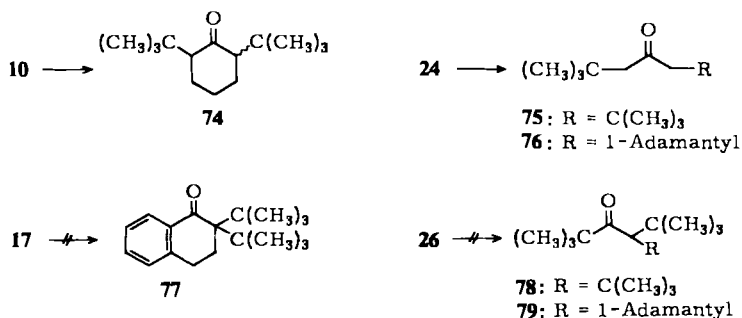




Bei der Darstellung von **71** ist die zusätzliche funktionelle Gruppe im Alkylierungsmittel **70** eingebaut. Die Ausbeute von 52% zeigt, daß die Esterfunktion nicht stört. Ähnliches gilt für die primäre Bromalkyl-Einheit in **72** bei der Synthese von **73** (Tab. 5).

### Zweifache *tert*-Alkylierungen

Unerwünschte Di- bzw. Polyalkylierungen, wie sie in der klassischen Enolat-Chemie vorkommen<sup>38)</sup>, konnten wir in keinem Fall nachweisen. Die gezielte Einführung eines zweiten *tert*-Alkylrestes ist jedoch stufenweise möglich, wie die Alkylierung von **10** und **24** unter Bildung der  $\alpha, \alpha'$ -bis-*tert*-alkylierten Ketone **74** – **76** (Tab. 6) zeigt. Es ist jedoch nicht möglich, analog  $\alpha, \alpha$ -Bis-*tert*-alkylketone zu synthetisieren. So gehen beispielsweise **17** und **26** unter verschiedenen Bedingungen keine Alkylierungen ein<sup>25, 32)</sup>. Möglicherweise wird hier eine Grenze der Methode erreicht, obgleich bei Carbonsäureestern die analoge Einführung eines zweiten *tert*-Alkylrestes möglich ist<sup>31)</sup>. **74** ist in mehreren Stufen aus Phenol zugänglich<sup>39)</sup>. **75** wurde aus *tert*-Butylacetylchlorid und Neopentyllithium zu 90% synthetisiert<sup>40)</sup>.



Tab. 6. Zweifache *tert*-Alkylierungen<sup>a)</sup>

Silyl- enoether	<i>tert</i> -Alkyl- halogenid	Temp. [°C]	Reaktions- zeit [h]	Produkt	Ausb. [% isoliert]
<b>10</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCl	-40	1.5	<b>74</b> <sup>b)</sup>	70
<b>24</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCl	-40	3.0	<b>75</b>	81
<b>24</b>	<b>50a</b>	-40	2.0	<b>76</b>	64
<b>17</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCl	-40	4.0	<b>77</b>	0
<b>26</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCl	-40	3.0	<b>78</b>	0
<b>26</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCl	-78	5.0	<b>78</b>	0
<b>26</b>	<b>50a</b>	-78	5.0	<b>79</b>	0

a) TiCl<sub>4</sub> als Lewis-Säure. – b) 1:1-Diastereomergemisch.

### Anwendungsmöglichkeiten

Unsere Methode macht eine Vielzahl von strukturell unterschiedlichen  $\alpha$ -*tert*-alkylierten Ketonen erstmals leicht zugänglich. Darüber hinaus sind modifizierende Folgereaktionen wie Reduktion, Grignard-Addition, Wittig-Olefinierung, reduktive Dimerisierung sowie Überführung in Heterocyclen denkbar. Die Carbonylverbindungen selbst verdienen z. T. praktisches und theoretisches

sches Interesse. So ist z. B. **28** im Handel als Duftstoff bekannt<sup>41</sup>). Ferner wirken gewisse  $\alpha$ -adamantylierte Ketone wie **55** antiviral<sup>33</sup>). Systematische Untersuchungen zu diesen Eigenschaften, insbesondere an Molekülen mit zusätzlichen funktionellen Gruppen, sind durch Anwendung des *tert*-Alkylierungsverfahrens möglich. Einige der Ketone eignen sich als Vorstufen für Bis-*tert*-alkylcyclopropene<sup>40</sup>). In der Naturstoffchemie könnte die Methode in bestimmten Fällen nützlich sein, so z. B. bei der Synthese von Molekülen wie Trichodien<sup>42</sup>). *Intramolekulare* Varianten der  $\alpha$ -*tert*-Alkylierung<sup>43</sup>) dürften auf diesem Gebiet ebenfalls Anwendung finden.

Was die theoretische Seite angeht, so kommen u. a. Konformationsanalysen und Studien zu Rotationsbarrieren in Frage<sup>13</sup>). Während die meisten der oben dargestellten Substanzen *nicht* sterisch gehindert sind, kann die Methode zur Synthese räumlich anspruchsvoller Verbindungen genutzt werden. Dabei sind hexasubstituierte Ethanderivate relevant, z. B. im Hinblick auf die jüngsten Arbeiten von *Rüchardt* über die Thermolyse räumlich gespannter Verbindungen<sup>14</sup>). Auch das photolytische Verhalten von  $\alpha$ -*tert*-Alkylketonen sei erwähnt<sup>44</sup>). Verbindungen vom Typ **53** werden in der Gasphase durch Elektronen-Stoß in die entsprechenden Brückenkopf-Olefine zerlegt, deren Spannungsenergie unter den Bedingungen experimentell ermittelt werden kann<sup>30</sup>). Schließlich sind die von *Djerassi* untersuchten chiroptischen Eigenschaften von cyclischen  $\alpha$ -*tert*-Butylketonen auf dem Gebiet der Steroidchemie interessant<sup>45</sup>).

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* unterstützt.

## Experimenteller Teil

Alle Alkylierungen wurden in trockenen Apparaturen unter gereinigtem Stickstoff mit wasserfreien Lewis-Säuren durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren absolutiert.  $\text{TiCl}_4$  der Fa. Merck wurde ohne vorherige Destillation eingesetzt. Es ist nützlich, die Flaschen mit Serum-Kappen zu versehen und die gewünschte Menge an  $\text{TiCl}_4$  mit Spritzen zu entnehmen.

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457;  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian T-60, XL-100 sowie Perkin-Elmer EM-360,  $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard;  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Varian CFT-20 und XL-100,  $\text{CDCl}_3$  als Referenzsignal und Lösungsmittel,  $\delta$ -Werte; MS: Varian CH 7a, Ionisierungsenergie 70 eV. – Die Elementaranalysen wurden in der Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie Marburg bzw. des Instituts für Organische Chemie und Biochemie Bonn sowie im Mikroanalytischen Labor *Beller* (Göttingen) ausgeführt.

### Darstellung der Silylenolether

Alle Silylenolether wurden nach bekannten Verfahren aus den entsprechenden Ketonen mit Chlortrimethylsilan und Triethylamin (Methode A)<sup>3</sup>), LDA (Methode B)<sup>8,9</sup>) oder Kaliumhydrid (Methode C)<sup>11</sup>) als Hilfsbase synthetisiert.

1. *4-Methyl-1-(trimethylsilyloxy)-1-cyclohexen* (**7**): Methode A. Ausb. 74%. Sdp. 84–85 °C/30 Torr. – IR (Film): 2960, 2920, 1675, 1255, 1225, 1195, 900, 850  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.13 (s, 9H), 0.92 (d, 3H), 1.0–2.2 (m, 7H), 4.6–4.8 (m, 1H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{OSi}$  (184.4) Ber. C 65.15 H 10.94 Gef. C 65.12 H 10.96

2. *1-(Trimethylsilyloxy)-1-cyclododecen* (**13**): Methode A. Ausb. 59%. Sdp. 110–114 °C/14 Torr. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.15 (s, 9H), 1.2–1.6 (m, 12H), 1.9–2.2 (m, 4H), 4.4 (t, 1H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{OSi}$  (226.4) Ber. C 68.96 H 11.57 Gef. C 68.28 H 11.29

3. *4-Methyl-1-(trimethylsiloxy)-3,4-dihydronaphthalin (16)*: Methode A. Ausb. 88%. Sdp. 90 °C/0.5 Torr. – IR (Film): 3040, 2940, 1690, 1640, 1450, 1345, 1250, 1190, 1140, 1090, 1070, 1020  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.2 (s, 9H), 1.1 (d, 3H), 1.6–3.0 (m, 3H), 4.96 (t, 1H), 7.0–7.5 (m, 4H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OSi}$  (232.4) Ber. C 72.35 H 8.67 Gef. C 72.00 H 8.27

4. *2-tert-Butyl-1-(trimethylsiloxy)-3,4-dihydronaphthalin (17)*: Methode C. Isolierung durch Filtration und Abdestillieren des Tetrahydrofurans. Ausb. 98% eines Öls. – IR (Film): 2970, 1695, 1605, 1485, 1460, 1370, 1300, 1260, 1100, 980, 960  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.2 (s, 9H), 1.28 (s, 9H), 2.15–2.63 (m, 4H), 7.06–7.38 (m, 4H). – MS:  $m/e$  = 274 (7%), 259 (15%), 234 (12%), 147 (98%), 146 (58%), 75 (28%), 73 (100%), 57 (56%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{OSi}$  Ber. 274.1753 Gef. 274.1749 (MS)

5. *Z/E-3-(Trimethylsiloxy)-2-penten (18)*: Methode A. Ausb. 81%. Sdp. 136–138 °C/760 Torr. – IR (Film): 2985, 1630, 1195, 1010  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.18 (s, 9H), 1.20 (t, 3H), 1.95 (d, 3H), 2.33 (q, 2H), 4.90 (q, 1H).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{OSi}$  (158.3) Ber. C 60.70 H 11.46 Gef. C 60.87 H 11.61

6. *2-Methyl-3-(trimethylsiloxy)-2-buten (19)*: Methode A ergibt bei einer Reaktionsdauer von 70 h nach der Destillation (75–77 °C/90 Torr) ein Gemisch aus **19** und **20** im Verhältnis 73:27, Ausb. 40%. Analysenreines **19** wurde durch präparative Gaschromatographie gewonnen (Aerograph A 90-P3, Säule SE 30, 3m, 120 °C). – IR (Film): 2960, 2920, 2860, 1690, 1260, 1195, 1020, 970, 955, 865  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.09 (s, 9H), 1.50 (s, 6H), 1.65 (s, 3H). – MS:  $m/e$  = 158 (27%), 143 (35%), 73 (100%), 57 (95%).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{OSi}$  (158.3) Ber. C 60.70 H 11.46 Gef. C 60.75 H 11.19

7. *3-Methyl-2-(trimethylsiloxy)-1-buten (20)*: Methode A ergibt bei einer Reaktionsdauer von 3 h nach der Destillation (70–75 °C/90 Torr) ein Gemisch aus **20** und **19** im Verhältnis 77:23, Ausb. 55%. Analysenreines **20** wurde durch präp. GC wie unter 6. gewonnen. – IR (Film): 2960, 1620, 1305, 1280, 1255, 1235, 1080, 1010, 860  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.35 (s, 9H), 1.02 (d, 6H), 2.2 (sept, 1H), 3.97 (d, 2H). – MS:  $m/e$  = 158 (18%), 143 (35%), 75 (100%), 73 (64%).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{OSi}$  (158.3) Ber. C 60.70 H 11.46 Gef. C 61.14 H 11.37

8. *Z/E-4-(Trimethylsiloxy)-3-hepten (22)*: Methode A. Ausb. 85%. Sdp. 141–142 °C/760 Torr. – IR (Film): 2900, 1960, 1640, 1450, 1030, 800  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.16 (s, 9H), 0.93 (t, 6H), 1.5 (sext, 2H), 1.93 (m, 4H), 4.46 (q, 1H). – MS:  $m/e$  = 186 (11%), 171 (34%), 75 (40%), 73 (100%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{OSi}$  (186.3) Ber. C 64.52 H 11.88 Gef. C 63.48 H 10.98

9. *4,4-Dimethyl-2-(trimethylsiloxy)-1-penten (24)*: Methode B. Ausb. 59%. Sdp. 105–110 °C/12 Torr. – IR (Film): 3000–2800, 1610, 1290, 1170, 1010  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.2 (s, 9H), 0.9 (s, 9H), 1.85 (s, 2H), 3.86 (s, 1H), 3.95 (s, 1H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{OSi}$  (186.3) Ber. C 64.52 H 11.88 Gef. C 64.61 H 11.71

10. *Z/E-2,6-Dimethyl-4-(trimethylsiloxy)-3-hepten (25)*: Methode A. Ausb. 76%. Sdp. 80 °C/15 Torr. – IR (Film): 3000–2800, 1660, 1460, 1250, 1120, 1005  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.1 (s, 9H), 0.75–1.0 (m, 12H), 1.6–2.0 (m, 3H), 2.1–2.8 (m, 1H), 4.3 (t, 1H). – MS:  $m/e$  = 214 (2%), 199 (60%), 157 (100%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{OSi}$  (215.4) Ber. C 67.22 H 12.22 Gef. C 67.56 H 12.45

11. *Z-2,2,5,5-Tetramethyl-3-(trimethylsiloxy)-3-hexen (26)*: Methode B. Ausb. 91%. Sdp. 134–137 °C/55 Torr. – IR (Film): 2960, 2875, 1650, 1395, 1365, 1345, 1260, 1205, 1185, 1135,

1055, 960, 850  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.3$  (s, 9H), 1.03 (s, 9H), 1.07 (s, 9H), 4.47 (s, 1H). – MS:  $m/e = 228$  (4%), 213 (46%), 123 (43%), 75 (22%), 73 (100%), 57 (23%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{OSi}$  (228.5) Ber. C 68.35 H 12.35 Gef. C 68.30 H 12.29

**Standard-Verfahren zur  $\alpha$ -tert-Alkylierung von Ketonen über die entsprechenden Silylenolether**

Zu der auf  $-30$  bis  $-60^\circ\text{C}$  (s. einzelne Tabellen) abgekühlten Lösung von 30 mmol Silylenolether und 31 mmol tert-Alkylhalogenid in etwa 60 ml trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird unter einer Stickstoffatmosphäre die auf die gleiche Temperatur abgekühlte Lösung von 5.7 g (30 mmol)  $\text{TiCl}_4$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  innerhalb von 2 min unter starkem Rühren gleichmäßig zugegeben. Der Reaktionsablauf kann verfolgt werden, indem jeweils 1 ml der Reaktionslösung entnommen, mit Eiswasser hydrolysiert, abgetrennt und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht wird. Die Reaktion ist meist nach 45 min beendet, man läßt jedoch nachrühren (s. einzelne Tabellen). Danach gießt man die kalte Reaktionslösung auf etwa 500 ml Eiswasser<sup>46)</sup> und schüttelt kräftig aus. Die organische Phase wird abgetrennt und nacheinander mit jeweils 300 ml 10proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Die wäßrigen Phasen werden mit 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und die kombinierten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Einengen im Rotationsverdampfer wird der Rückstand durch Vakuumdestillation fraktioniert oder kristallisiert. Diese Vorschrift ist für Ansätze von 10–100 mmol geeignet<sup>32)</sup>.

1. **2-tert-Butylcyclopentanon (27)**: Sdp.  $95^\circ\text{C}/45$  Torr. – IR (Film): 2960, 2875, 1740, 1470, 1370, 1275, 1155  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.98$  (s, 9H), 1.5–2.19 (m, 7H). – MS:  $m/e = 140$  (6%), 125 (5%), 84 (100%), 57 (42%).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$  (140.2) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 77.05 H 11.39

2. **2-tert-Butylcyclohexanon (28)**: Sdp.  $76^\circ\text{C}/12$  Torr. – IR (Film): 2950, 2870, 1715, 1485, 1465, 1450, 1435, 1370, 1315, 1130, 1070, 1035  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.98$  (s, 9H), 1.0–2.3 (m, 9H). – MS:  $m/e = 154$  (3%), 139 (7%), 98 (100%), 57 (35%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  (154.2) Ber. C 77.92 H 11.69 Gef. C 78.05 H 11.68

3. **2-tert-Butylcycloheptanon (29)**: Sdp.  $73^\circ\text{C}/6$  Torr. – IR (Film): 2940, 2865, 1705, 1460, 1375, 1170, 945  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.0$  (s, 9H), 1.2–2.6 (m, 11H). – MS:  $m/e = 153$  (11%), 112 (100%), 57 (58%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$  (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98 Gef. C 78.78 H 12.05

4. **2-tert-Butylcyclooctanon (30)**: Sdp.  $78^\circ\text{C}/8$  Torr. – IR (Film): 2940, 2875, 1700, 1470, 1450, 1375, 1250, 1230, 1210, 1080  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.96$  (s, 9H), 1.3–2.6 (m, 13H). – MS:  $m/e = 182$  (3%), 167 (13%), 126 (68%), 98 (100%), 57 (75%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$  (182.3) Ber. C 79.12 H 12.09 Gef. C 79.48 H 12.12

5. **2-tert-Butylcyclododecanon (31)**: Sdp.  $134^\circ\text{C}/4$  Torr. – IR (Film): 2940, 2865, 1700, 1660, 1470, 1445, 1370, 1255, 1240, 885, 850  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.92$  (s, 9H), 1.1–2.0 (m, 18H), 2.2–2.6 (m, 3H). – MS:  $m/e = 238$  (8%), 223 (8%), 182 (16%), 57 (100%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$  (238.4) Ber. C 80.61 H 12.68 Gef. C 79.99 H 12.37

6. **4,5,5-Trimethyl-3-hexanon (32)**: Sdp.  $82-85^\circ\text{C}/12$  Torr. – IR (Film): 2950, 1710, 1460, 1365, 1225, 1100, 1015  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.93$  (s, 9H), 1.1 (m, 6H), 2.4 (q, 3H). – MS:  $m/e = 142$  (4%), 113 (7%), 86 (39%), 85 (45%), 57 (100%).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$  (142.2) Ber. C 76.07 H 12.67 Gef. C 75.65 H 12.63

7. **2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexanon (33)**: Sdp.  $165^\circ\text{C}/740$  Torr. – IR (Film): 2960, 1920, 1875, 1710, 1485, 1470, 1400, 1370, 1355, 1255, 1075, 1015, 920  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.99$  (s, 9H), 1.07 (s, 9H), 2.3 (s, 2H). – MS:  $m/e = 156$  (2%), 99 (20%), 57 (100%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  (156.3) Ber. C 76.86 H 12.90 Gef. C 76.67 H 12.95

8. *2,4,4,5,5-Pentamethyl-3-hexanon* (34): Sdp. 89 °C/20 Torr. – IR (in einer Flüssigkeitszelle mit Schichtdicke 0.1 mm ohne Solvens): 2970, 2880, 1695, 1470, 1385, 1375, 1040, 1020, 995  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.92 (s, 9H), 0.98 (d, 6H), 1.14 (s, 6H), 3.08 (m, 1H). – MS:  $m/e$  = 170 (0.5%), 127 (6%), 114 (13%), 99 (30%), 71 (19%), 57 (100%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$  (170.3) Ber. C 77.58 H 13.02 Gef. C 77.36 H 12.83

9. *3-Isopropyl-2,2,6-trimethyl-4-heptanon* (35): Sdp. 110 °C/13 Torr. – IR (Film): 2900, 2850, 1700, 1450, 1395, 1350  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.90 (d, 12H), 0.93 (s, 9H), 1.50 (m, 2H), 2.1 (d, 3H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$  (198.3) Ber. C 78.72 H 13.21 Gef. C 78.52 H 13.34

10. *2-tert-Pentylcyclopentanon* (41): Physikalische Daten identisch mit denen einer nach Lit.<sup>26</sup> dargestellten Probe. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 7.78, 19.87, 23.72, 25.57, 32.62, 34.70, 40.02, 55.39, 219.57.

11. *2-tert-Pentylcyclohexanon* (42): Sdp. 102 °C/12 Torr. – IR (Film): 2980, 2960, 1700, 1450, 1410, 1310, 1240  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.90 (s, 3H), 0.86 (s, 3H), 0.84 (t, 3H), 1.1–2.3 (m, 11H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 23.98, 24.37, 25.96, 28.13, 28.60, 29.21, 32.64, 34.32, 45.32, 57.64, 211.20.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$  (168.3) Ber. C 78.51 H 11.97 Gef. C 78.74 H 11.86

12. *2,4,4,5,5-Pentamethyl-3-heptanon* (43): Sdp. 56 °C/0.5 Torr. – IR (Film): 2945, 2885, 1705, 1460, 1350, 1310, 1120, 980  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.89–1.28 (m, 23H), 2.9 (sept, 1H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 8.62, 19.93, 21.00, 21.05, 29.04, 36.91, 37.84, 53.46, 220.08. – MS:  $m/e$  = 184 (0.8%), 169 (3%), 141 (8%), 113 (62%), 71 (100%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$  (184.3) Ber. C 78.19 H 13.12 Gef. C 77.91 H 12.95

13. *5-Ethyl-6,6-dimethyl-4-octanon* (44): Sdp. 59–61 °C/0.2 Torr. – IR (Film): 2960, 2890, 1705, 1450, 1370, 1310, 1115, 1020  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.91 (t, 9H), 0.93 (breites s, 6H), 1.0–2.45 (m, 9H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 8.14, 13.20, 13.94, 19.05, 20.85, 22.11, 24.55, 30.22, 31.85, 49.72, 61.51, 214.72. – MS:  $m/e$  = 184 (1%), 169 (8%), 155 (29%), 113 (49%), 71 (100%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$  (184.3) Ber. C 78.19 H 13.12 Gef. C 77.88 H 13.01

14. *2-(1,1,2-Trimethylpropyl)cyclohexanon* (45): Sdp. 64–66 °C/0.2 Torr. – IR (Film): 2940, 2900, 1710, 1440, 1360, 1300, 1120, 1030  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.96 (breites s, 6H), 1.0 (breites s, 6H), 1.10–2.10 (m, 10H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 17.16, 19.53, 19.88, 26.13, 28.60, 29.52, 32.56, 36.74, 44.35, 56.76, 212.21. – MS:  $m/e$  = 182 (1%), 167 (3%), 139 (22%), 98 (100%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$  (182.3) Ber. C 79.06 H 12.16 Gef. C 79.07 H 12.42

15. *2-(1-Methyl-1-propylbutyl)cyclohexanon* (46): Sdp. 137 °C/12 Torr. – IR (Film): 2920, 2880, 1710, 1485, 1375, 1305, 1210, 1115, 1000  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.86 (s, 3H), 0.85–2.36 (m, 23H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 14.91, 16.19, 16.80, 21.95, 26.04, 28.51, 29.04, 36.87, 38.89, 39.51, 46.20, 56.76, 210.0.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$  (210.4) Ber. C 79.92 H 12.47 Gef. C 79.48 H 12.71

16. *2-(1-Methylcyclopentyl)cyclohexanon* (47): Sdp. 98 °C/3 Torr. – IR (Film): 2950, 2870, 1715, 1455, 1130  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.97 (s, 3H), 1.1–2.5 (m, 17H). – MS:  $m/e$  = 98 (100%), 83 (10%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$  (180.3) Ber. C 79.93 H 11.18 Gef. C 80.19 H 11.20

17. *2-(1-Methylcyclohexyl)cyclohexanon* (48): Sdp. 110 °C/2 Torr. – IR (Film): 2930, 2880, 1715, 1450, 1375, 1350, 1315, 1210, 1125, 1060, 1020, 875  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.98 (s, 3H), 1.0–2.5 (m, 19H). – MS:  $m/e$  = 194 (1%), 98 (100%), 97 (10%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$  (194.3) Ber. C 80.36 H 11.41 Gef. C 80.73 H 11.08

18. *2-(1-Methylcyclohexyl)cyclopentanon* (49): Sdp. 70°C/1 Torr. – IR (Film): 2920, 2880, 1725, 1490, 1400, 1370, 1250, 1140, 1000 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.93 (s, 3H), 1.30–2.20 (m, 17H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 20.19, 21.20, 21.60, 21.86, 24.72, 26.04, 35.20, 35.55, 36.43, 40.70, 55.44, 218.55. – MS: *m/e* = 180 (2%), 165 (4%), 96 (25%), 84 (100%), 83 (8%).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O (180.3) Ber. C 79.93 H 11.18 Gef. C 79.21 H 11.19

19. *2-(1-Adamantyl)cyclopentanon* (52): Schmp. 49–50°C (Methanol). – IR (KBr): 2900, 1730, 1500, 1410, 1370, 1350, 1320, 1275, 1240, 1150, 1130, 1000, 925 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.1–2.4 (m). – MS: *m/e* = 218 (1%), 135 (100%), 93 (14%), 79 (18%), 55 (5%).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O (218.3) Ber. C 82.51 H 10.16 Gef. C 82.71 H 10.04

20. *2-(1-Adamantyl)cyclohexanon* (53): Schmp. 86–89°C (Methanol). – IR (KBr): 2960, 2930, 2895, 2840, 1700, 1445, 1345, 1320, 1310, 1205, 1130, 1120, 1110, 1065, 980 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.4–2.4 (m). – MS: *m/e* = 232 (6.7%), 136 (8.8%), 135 (100%).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O (232.4) Ber. C 82.70 H 10.41 Gef. C 82.50 H 10.22

21. *2-(1-[3,5,7-D<sub>3</sub>]Adamantyl)cyclohexanon* (54): Schmp. 85–88°C (Methanol). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.4–2.4 (m). – MS: s. Lit.<sup>30</sup>.

22. *cis/trans-2-(1-Adamantyl)-4-methylcyclohexanon* (55): Gemisch mit einem Isomerenverhältnis von 4:1 und einem Schmp. von 51–53°C. – IR (KBr): 2900, 1710, 1505, 1350, 1225, 1190, 1170, 1010, 860 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.0 (d, 3H), 1.6–2.5 (m, 23H). – MS: *m/e* = 246 (5%), 135 (100%), 93 (8%), 79 (10%).

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O (245.4) Ber. C 82.87 H 10.63 Gef. C 82.69 H 10.51

23. *2-(1-Adamantyl)cyclooctanon* (56): Schmp. 76–77°C (Methanol). – IR (KBr): 2910, 1685, 1445, 1340, 1200, 1155, 1100, 1080, 970, 950 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.0–2.4 (m). – MS: *m/e* = 260 (1%), 177 (3%), 135 (100%), 93 (15%), 79 (18%), 55 (12%).

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O (260.4) Ber. C 83.02 H 10.83 Gef. C 83.20 H 10.79

24. *2-(1-Adamantyl)cyclododecanon* (57): Schmp. 90°C (Ethanol). – IR (KBr): 3000–2800, 1690, 1450, 1340, 1065 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.0–2.7 (m). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 24.07, 25.38, 25.83, 26.23, 28.75, 36.09, 37.06, 40.10, 46.81, 64.96, 75.04, 77.13, 217.71.

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O (288.8) Ber. C 83.27 H 11.18 Gef. C 83.42 H 11.37

25. *2-(1-Adamantyl)cyclododecanon* (58): Schmp. 75–76°C (Ethanol). – IR (KBr): 3000–2800, 1690, 1470, 1440, 1345, 1250 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.0–2.7 (m).

C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O (316.8) Ber. C 83.48 H 11.46 Gef. C 83.39 H 11.54

26. *2-(1-Adamantyl)-3-pentanon* (59): Sdp. 70–72°C/0.5 Torr. – IR (Film): 2900, 2850, 1695, 1430, 1340, 1320 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.86 (t, 3H), 0.88 (d, 3H), 1.55–1.95 (m, 15H), 2.15 (q, 3H). – MS: *m/e* = 220 (17%), 191 (5%), 163 (50%), 136 (10%), 135 (100%).

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O (220.3) Ber. C 81.76 H 10.98 Gef. C 81.33 H 11.02

27. *1-(1-Adamantyl)-3,3-dimethyl-2-butanon* (60): Schmp. 78°C (Methanol). – IR (KBr): 2920, 2905, 1705, 1455, 1350, 1175, 975 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.00 (s, 9H), 1.60–2.0 (m, 15H), 2.05 (s, 2H). – MS: *m/e* = 234 (1%), 188 (25%), 149 (5%), 135 (100%), 93 (4%), 79 (5%), 78 (35%).

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O (234.4) Ber. C 81.99 H 11.18 Gef. C 81.74 H 11.44

28. *2-(1-Adamantyl)-2,4-dimethyl-3-pentanon* (61): Schmp. 55–56°C (Methanol). – IR (KBr): 2910, 2855, 1690, 1475, 1450, 1395, 1365, 1030, 1000 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.0 (d, 6H), 1.08 (s, 6H), 1.5–2.2 (m, 15H), 3.0 (m, 1H). – MS: *m/e* = 248 (30%), 135 (100%), 93 (18%), 79 (19%).

C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O (248.4) Ber. C 82.19 H 11.35 Gef. C 82.18 H 11.58

29. *2-tert-Butyl-2-methylcyclohexanon* (**63**): Sdp. 90–92°C/14 Torr. – IR (Film): 2960, 2875, 1705, 1470, 1395, 1380, 1365, 1120, 1070  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.95 (s, 9H), 1.07 (s, 3H), 1.2–2.6 (m, 8H). – MS:  $m/e$  = 168 (3%), 153 (2%), 112 (95%), 97 (30%), 57 (100%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$  (168.3) Ber. C 78.51 H 11.97 Gef. C 78.97 H 12.02

30. *cis/trans-2-tert-Butyl-6-methylcyclohexanon* (**64**): Das durch Destillation (88–93°C/15 Torr) gewonnene Gemisch (**63** + **64**) (s. Tab. 4) wurde gaschromatographisch (Aerograph A 90-P3, SE 30, 3 m, 180°C) getrennt. – IR (Film): 2955, 2940, 2875, 1715, 1460, 1365  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.93 (s, 9H), 0.90 (d, 3H), 1.2–2.4 (m, 8H). – MS:  $m/e$  = 168 (2%), 153 (2%), 112 (100%), 97 (31%), 57 (89%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$  (168.3) Ber. C 78.51 H 11.97 Gef. C 78.72 H 12.11

31. *3,3,4,4-Tetramethyl-2-pentanon* (**66**): Das durch Destillation (78°C/40 Torr) gewonnene Gemisch (**66** + **67**) (s. Tab. 4) wurde gaschromatographisch (Aerograph A 90-P3, SE 30, 3 m, 150°C) getrennt. – IR (Film): 2985, 1705, 1470, 1390, 1375, 1355, 1260, 1120, 965  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.93 (s, 9H), 1.12 (s, 6H), 2.14 (s, 3H). – MS:  $m/e$  = 142 (0.01%), 127 (1%), 86 (40%), 57 (100%).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$  (142.2) Ber. C 76.00 H 12.75 Gef. C 75.90 H 12.52

32. *2,5,5-Trimethyl-3-hexanon* (**67**): Das durch Destillation (75–80°C/40 Torr) gewonnene Gemisch (**66** + **67**) (s. Tab. 4) wurde gaschromatographisch wie unter 31. getrennt. – IR (Film): 2955, 2870, 1713, 1470, 1384, 1365  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.97 (s, 9H), 1.0 (d, 6H), 2.27 (s, 2H), 2.40 (sept, 1H). – MS:  $m/e$  = 142 (6%), 99 (22%), 86 (4%), 71 (28%), 57 (100%).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$  (142.2) Ber. C 76.00 H 12.75 Gef. C 76.10 H 12.59

33. *2-tert-Butyl-3,4-dihydro-1(2H)-naphthalinon* (**68**): Sdp. 120°C/4 Torr. – IR (Film): 2960, 2880, 1605, 1485, 1460, 1370, 1320, 1235, 1210, 915  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 1.09 (s, 9H), 1.6–2.43 (m, 3H), 2.88–3.06 (m, 2H), 7.06–7.45 (m, 3H), 7.83–7.98 (d, 1H). – MS:  $m/e$  = 202 (1%), 187 (4%), 146 (100%), 118 (20%), 57 (20%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$  (202.3) Ber. C 83.12 H 8.97 Gef. C 83.08 H 9.05

34. *trans-2-(1-Adamantyl)-4-methyl-3,4-dihydro-1(2H)-naphthalinon* (**69**): Schmp. 82–84°C (Ethanol). – IR (KBr): 3045, 2935, 1715, 1460, 1340, 1175  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 1.11 (d, 3H), 1.56–2.9 (m, 19H), 7.0–7.5 (m, 4H). – MS:  $m/e$  = 294 (1%), 279 (12%), 135 (100%), 120 (25%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}$  (294.4) Ber. C 85.66 H 8.90 Gef. C 85.29 H 8.79

35. *3-(2-Oxocyclohexyl)-1-adamantanesigsäure-ethylester* (**71**): Sdp. 104°C/0.02 Torr. – IR (Film): 2920, 2890, 1720, 1700, 1440, 1300, 1230, 1180, 1110  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 1.46–2.26 (m, 25H), 3.93 (s, 3H). – MS:  $m/e$  = 304 (1%), 273 (15%), 245 (20%), 231 (31%), 196 (100%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3$  (304.4) Ber. C 74.47 H 9.20 Gef. C 74.18 H 8.85

36. *2-(4-Brom-1,1-dimethylbutyl)cyclohexanon* (**73**): Kugelrohrdestillation bei 120°C/1.5 Torr. – IR (Film): 2930, 2870, 1725, 1450, 1365, 1270, 1150  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.90 (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.1–2.35 (m, 13H), 3.3 (t, 2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{BrO}$  (261.1) Ber. C 55.15 H 8.10 Gef. C 55.46 H 8.19

37. *cis/trans-2,6-Di-tert-butylcyclohexanon* (**74**): Sdp. 116°C/15 Torr. Isomerenverhältnis etwa 1:1. – IR (Film): 2975, 2870, 1715, 1370, 870  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.98 (s, 18H), 1.3–2.3 (m, 8H). – MS:  $m/e$  = 210 (12%), 195 (33%), 154 (22%), 98 (90%), 70 (13%), 57 (100%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$  (210.4) Ber. C 79.94 H 12.45 Gef. C 79.98 H 12.26

38. 2,2,6,6-Tetramethyl-4-heptanon (75): Physikalische Daten identisch mit denen einer nach Lit.<sup>40)</sup> dargestellten authentischen Probe. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.03 (s, 18H), 2.3 (s, 4H).

39. 1-(1-Adamantyl)-4,4-dimethyl-2-pentanon (76): Schmp. 69–70 °C (Ethanol). – IR (KBr): 2900, 2850, 1700, 1640, 1440, 1355, 1070 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.96 (s, 9H), 1.5–2.3 (m, 19H), bei δ = 2.0 und 2.18 ragen zwei Singulets aus den Multipletts klar heraus.

C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O (248.4) Ber. C 82.19 H 11.35 Gef. C 82.37 H 11.21

## Literatur

- 1) VI. Mitteil.: M. T. Reetz, W. F. Maier, H. Heimbach, A. Giannis und G. Anastassious, Chem. Ber. **113**, 3734 (1980), vorstehend.
- 2) S. a. T. H. Chan, I. Paterson und J. Pinsonnault, Tetrahedron Lett. **1977**, 4183.
- 3) Übersicht über Darstellung und Reaktionen von Silylenolethern: J. K. Rasmussen, Synthesis **1977**, 91.
- 4) H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall und H. D. Olmstead, J. Org. Chem. **34**, 2324 (1969).
- 5) L. Birkofer und H. Dickopp, Chem. Ber. **102**, 14 (1969).
- 6) P. Amice, L. Blanco und J. M. Conia, Synthesis **1976**, 196.
- 7) R. Bourhis und E. Frainet, Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 3552.
- 8) G. Stork, Pure Appl. Chem. **43**, 553 (1975).
- 9) W. F. Maier und M. T. Reetz, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- 10) D. Seebach und M. Teschner, Chem. Ber. **109**, 1601 (1976).
- 11) C. A. Brown, J. Org. Chem. **39**, 3913 (1974).
- 12) Vorläufige Mitteil.: M. T. Reetz und W. F. Maier, Angew. Chem. **90**, 50 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 48 (1978).
- 13) T. Tidwell, Tetrahedron **34**, 1855 (1978); dort weitere Lit.
- 14) H. D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **110**, 878 (1977).
- 15) G. Bernath, L. Gruber und I. Tömösközi, Acta Phys. Chem. **18**, 217 (1972); vgl. E. J. Corey und R. H. K. Chen, Tetrahedron Lett. **1973**, 3817.
- 16) L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1121 (1947); G. I. Moldovanskaya, L. A. Kheifits, Z. A. Peregudova und G. P. Iliina, Tr. Vses. Nauchno-Issled. Inst. Sint. Nat. Dushistykh Veshchestv. **6**, 29 (1963) [Chem. Abstr. **61**, 13121 d (1964)].
- 17) I. Elphimoff-Felkin und Y. Gault, C. R. Acad. Sci. **246**, 1871 (1958); A. Zschunke, F. J. Strüber und R. Borsdorf, J. Prakt. Chem. **311**, 296 (1969).
- 18) M. B. Green und W. J. Hickinboiton, J. Chem. Soc. **1957**, 3262.
- 19) F. C. Whitmore und J. W. Heyd, J. Am. Chem. Soc. **60**, 2030 (1938); vgl. C. Lion und J. E. Dubois, Tetrahedron **29**, 3417 (1973).
- 20) J. E. Dubois, P. Fournier und C. Lion, Tetrahedron Lett. **1975**, 4263.
- 21) J. E. Dubois und C. Lion, C. R. Acad. Sci., Ser. C **272**, 1377 (1971).
- 22) F. A. Drawhowzal, in G. A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Bd. II, S. 417, Interscience, N. Y. 1964.
- 23) B. S. Friedman, F. L. Morrizz, C. J. Morrissey und R. Koncos, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5867 (1958).
- 24) A. A. Khalaf und R. M. Roberts, J. Org. Chem. **35**, 3717 (1970); dort weitere Lit.
- 25) I. Chatziiosifidis, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1979.
- 26) G. F. Hennion und F. X. Quinn, J. Org. Chem. **35**, 3054 (1970).
- 27) L. A. Kheifits, G. I. Moldovanskaya, A. V. Kokhmanskii und V. N. Belov, Zh. Obshch. Khim. **32**, 1467 (1962) [Chem. Abstr. **58**, 8920h (1963)].
- 28) A. S. Podberezhina und L. A. Keifits, Tr. Vses. Nauchno-Issled. Inst. Sint. Nat. Dushistykh Veshchestv. **9**, 41 (1971) [Chem. Abstr. **78**, 83874x (1973)].
- 29) G. A. Olah, Angew. Chem. **85**, 183 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 173 (1973).
- 30) H. Schwarz, M. T. Reetz, W. F. Maier, C. Wesdemiotis, I. Chatziiosifidis und M. Schilling, Angew. Chem. **91**, 1019 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 952 (1979).
- 31) Vorläufige Mitteil.: M. T. Reetz, W. F. Maier, K. Schweltnus und I. Chatziiosifidis, Angew. Chem. **91**, 78 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 72 (1979).
- 32) W. F. Maier, Dissertation, Univ. Marburg 1978.
- 33) K. Aigami, Y. Inamoto, N. Takaishi und K. Hattori, J. Med. Chem. **18**, 713 (1975).
- 34) T. Sasaki, S. Eguchi, I. H. Ryu und Y. Hirako, Tetrahedron Lett. **1974**, 2011.
- 35) I. Fleming und I. Paterson, Synthesis **1979**, 736.



- 36) G. H. Posner, C. E. Whitten und J. J. Sterling, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7788 (1973).
- 37) W. P. Duncan, J. W. Burnham, E. J. Eisenbraun, M. C. Hamming und G. W. Keen, *Synth. Commun.* **3**, 89 (1973).
- 38) H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2. Aufl., W. A. Benjamin, Phillipines 1972.
- 39) T. H. Coffield, A. H. Filbey, G. G. Ecke und A. J. Kolka, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5019 (1957); B. Rickborn, ebenda **84**, 2414 (1962).
- 40) J. Ciabattoni, F. C. Nathan, A. E. Feiring und P. J. Kocienski, *Org. Synth.* **54**, 97 (1974).
- 41) Dow Chemical Co. (Erf. L. J. Dankert und D. A. Permoda), US Pat. 3,124,614 (Cl. 260-586) (10. März 1964) [Chem. Abstr. **60**, P 14405h (1964)].
- 42) S. Nozoe und Y. Machida, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2671; A. Matsuo und S. Hayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 566.
- 43) G. Anastassiou, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1980.
- 44) R. R. Sauers, M. Gorodetsky, J. A. Whittle und C. K. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5520 (1971); A. Henne und H. Fischer, *Angew. Chem.* **88**, 445 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 435 (1976).
- 45) C. Djerassi, P. A. Hart und E. J. Warawa, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 78 (1964).
- 46) Natriumcarbonat- oder -hydrogencarbonat-Lösungen sind weniger günstig, da Titanat-Emulsionen entstehen.

[91/80]