

Trimethylsilylcyanid als Umpolungsreagens, V¹⁾

Nucleophile Acylierung von Alkylierungsmitteln mit α,β -ungesättigten Aldehyden

Ulrich Hertenstein²⁾, Siegfried Hünig* und Manfred Öller³⁾

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

Eingegangen am 13. März 1980

Die aus α,β -ungesättigten Aldehyden **1** mit Trimethylsilylcyanid (**2**) bequem zugänglichen Addukte **3** reagieren nach Deprotonierung (LDA) als Anionen 3_A glatt mit verschiedenen Alkylierungsmitteln in 1-Stellung zu **4**. Abspaltung der Umpolungsgruppe unter milden Bedingungen liefert α,β -ungesättigte Ketone **5** mit 60–85% Gesamtausbeute. Die Stabilität der Anionen 3_A wird durch eine *O*-Triethylsilylgruppe stark erhöht. (Teilweise) Alkylierung von 3_A in 3-Stellung wird durch 3-Acceptorsubstituenten bewirkt. Durch nucleophile Acylierung mit α -Alkoxyaldehyden sind 1,2-Diketone auf neuem Wege zugänglich.

Trimethylsilyl Cyanide – A Reagent for Umpolung, V¹⁾

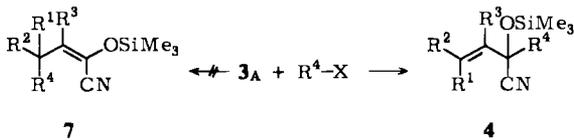
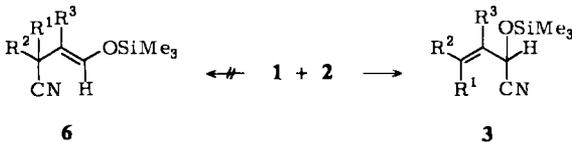
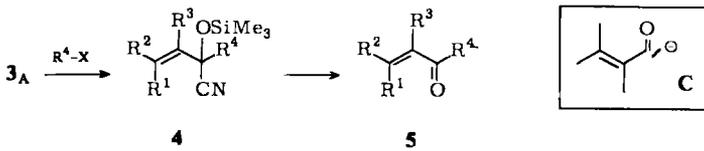
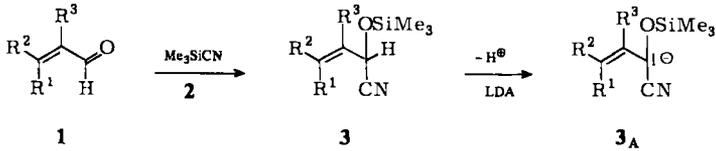
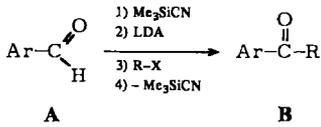
Nucleophilic Acylation of Alkylating Reagents with α,β -Unsaturated Aldehydes

The readily accessible adducts **3** from α,β -unsaturated aldehydes and trimethylsilyl cyanide react smoothly after deprotonation (LDA) as anions 3_A with different alkylating agents in 1-position. Removal of the protective group under mild conditions yields the α,β -unsaturated ketones **5** in 60–80% overall yield. The stability of anions 3_A is increased by an *O*-triethylsilyl group. Alkylation of 3_A in 3-position (partly) is caused by 3-acceptor substituents. Nucleophilic acylation with α -alkoxyaldehydes produces 1,2-diketones via a new route.

Wie bereits berichtet, eignet sich Trimethylsilylcyanid (**2**) vorzüglich als Umpolungsreagens für (hetero)aromatische Aldehyde (**A**), die auf diese Weise sehr unterschiedliche Alkylhalogenide und -tosylate nucleophil zu Ketonen (**B**) acylieren⁴⁾. Da alle vier erforderlichen Schritte unter milden Bedingungen und meist mit hohen Ausbeuten verlaufen, sollte eine Übertragung auf α,β -ungesättigte Aldehyde (**1**) den Wert der Methode erheblich steigern. Als Zwischenstufen oder Syntheseeziele besitzen α,β -ungesättigte Ketone (**5**) größere Bedeutung. Es sind jedoch bisher kaum generelle Methoden zur Umpolung α,β -ungesättigter Aldehyde für den Einsatz des Synthons **C** beschrieben (vgl. Abschnitt D).

Allerdings taucht bei der Übertragung obiger Reaktionsfolge auf **1** das Problem der Regio-spezifität gleich zweifach auf: Bei der Addition von **2** an **1** und bei der nucleophilen Substitution des Alkylierungsmittels R^4-X durch 3_A .

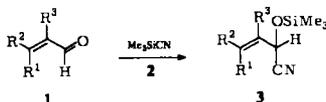
Wie zwei schon bekannte Beispiele⁵⁾ und die folgenden Ergebnisse⁶⁾ zeigen, verläuft die Einführung des Umpolungsreagens regiospezifisch zu **3**, ebenso eindeutig – mit wenigen charakteristischen Ausnahmen – die Alkylierung von 3_A zu **4**. Damit liegt eine allgemeine Methode zur nucleophilen Acylierung mit dem Synthone **C** vor, deren Anwendungsbreite und Grenzen im folgenden mitgeteilt werden.



A. Synthese substituierter 2-Trimethylsilyloxy-3-butennitrile (Typ 3)

Die glatte Addition von Trimethylsilylcyanid (2)⁷⁾ an Carbonylverbindungen, beschleunigt durch Lewisäuren^{5a,b)}, läßt sich ohne Schwierigkeiten auf α,β -ungesättigte Aldehyde übertragen, wie Tab. 1 lehrt, ohne daß 1,4-Addition beobachtet wird. Das ¹H-NMR-Spektrum läßt sich eindeutig den Addukten 3 zuordnen. Außerdem liefert Alkylierung die erwarteten Ketone. Die regiospezifische 1,2-Addition von 2 an die CO-Gruppe tritt auch bei *p*-Benzochinon⁸⁾ und selbst bei Ketenen⁹⁾ auf.

Unter Zinkiodid-Katalyse^{5a)} ist die exotherme Reaktion meist in 1–2 Stunden beendet^{5c)}. Die Reaktionsprodukte sind farblose Flüssigkeiten, die sich unter Feuchtheitsausschluß mehrere Monate unzersetzt lagern lassen. Die Addukte 3 entstehen praktisch quantitativ, so daß diese, wie inzwischen auch von anderen Autoren erprobt^{5c,d)}, ohne Isolierung zur nucleophilen Acylierung eingesetzt werden können.

Tab. 1. Synthese von 2-Trimethylsiloxy-3-butenitrilen (**3**) aus substituierten Propenalen (**1**)

| Nr. | R ¹ | R ² | R ³ | Sdp. °C/Torr | Ausb. % | Nr. |
|--------------------------|-----------------|---|------------------|--------------|---------|--------------------------|
| 1a | H | H | H | 63–64/17 | 80 | 3a ^{5a)} |
| 1b | H | CH ₃ | H | 87–89/17 | 93 | 3b ^{5a)} |
| 1c | H | H | CH ₃ | 79–80/16 | 88 | 3c |
| 1d | CH ₃ | CH ₃ | H | 99–101/17 | 83 | 3d |
| 1e | H | CH ₃ –CH=CH– | H | 63/0.001 | 82 | 3e |
| 1f | H | n-C ₃ H ₇ | H | 110–112/18 | 80 | 3f |
| 1g | H | H | Br | 55–57/0.03 | 52 | 3g |
| 1h | H | H | OCH ₃ | 89–92/14 | 85 | 3h |
| 1i | Cl | CH ₃ | H | 100–102/18 | 87 | 3i |
| 1j | Cl | CH ₃ | CH ₃ | 110–112/18 | 81 | 3j |
| 1k ¹⁰⁾ | H | OC ₂ H ₅ | CH ₃ | 45–47/0.05 | 82 | 3k |
| 1l ¹⁰⁾ | H | CH ₃ CO ₂ CH ₂ – | CH ₃ | 80–81/0.01 | 78 | 3l |
| 1m ¹⁰⁾ | H | (CH ₃ O) ₂ CH– | CH ₃ | 78–80/0.005 | 69 | 3m |
| 1n ¹⁰⁾ | CH ₃ |  | H | 87–89/0.03 | 87 | 3n |
| 1o | H | C ₆ H ₅ | H | 98–100/0.005 | 78 | 3o ^{5a)} |
| 1p ¹⁰⁾ | H | C ₂ H ₅ O ₂ C– | CH ₃ | 60–67/0.03 | 83 | 3p |

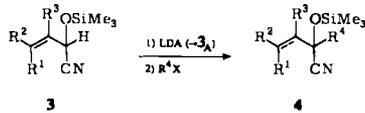
B. Nucleophile Acylierung von Alkylierungsmitteln mit den Anionen **3_A** der substituierten 2-Trimethylsiloxy-3-butenitrile (**3**)

Sowohl die Deprotonierung der (hetero)aromatischen Nitrile mit Lithium-diisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran (THF) als auch die anschließende Alkylierung ist noch glatt bei 0°C durchführbar⁴⁾. Die den α,β-ungesättigten Aldehyden entsprechenden Anionen **3_A** sind, in Abhängigkeit von den Substituenten, wesentlich empfindlicher. Man deprotoniert daher mit LDA grundsätzlich bei –78°C, wobei aus den gelben Lösungen meist hellgelbe Niederschläge ausfallen, die wohl aus **3_A**-Li bestehen und wahrscheinlich das Anion in dieser Form stabilisieren¹¹⁾. Bei Zugabe des Alkylierungsmittels gehen die Niederschläge in Lösung. Nur bei sehr reaktionsträgen Elektrophilen läßt man die Alkylierung bei ca. –30°C ablaufen. Die Aufarbeitung liefert meist ¹H-NMR-spektroskopisch reine Rohprodukte **4**, die sich durch Kugelrohrdestillation weiter reinigen lassen.

Falls die Produkte überhaupt die isomeren 3-Alkylierungsprodukte **7** enthalten, müssen weniger als 5% vorliegen, wie die Kontrolle durch Testmischungen über das ¹H-NMR-Spektrum (Me₃Si **4**: δ = 0.2, **7**: δ = 0.3¹²⁾) und über das IR-Spektrum (Abwesenheit der starken Banden von **7** bei 2200 und 1630 cm⁻¹¹²⁾) beweist⁶⁾. Einige charakteristische Ausnahmen sind noch zu besprechen.

Tab. 2 enthält die erzielten Ergebnisse. Ihr Vergleich mit denen der aromatischen Reihe zeigt, daß sie hinter diesen sowohl hinsichtlich Variabilität des Aldehyds als auch des Alkylierungsmittels, aber auch der Ausbeuten, kaum zurückstehen.

Der Einfluß von Aldehyd und Alkylierungsmittel wird getrennt besprochen, wobei sich Crotonaldehyd (als Addukt **3b**) als günstiges Modell auch für länger-kettige α,β-ungesättigte Aldehyde erweist.

Tab. 2. Reaktionen der aus **3** erzeugten Anionen **3_A** mit den Alkylierungsmitteln **R⁴X** zu **4**

| 3 | R⁴X | Bedingungen °C/h | Produkt 4 | % |
|--|--|---------------------|---------------------|--------------------|
| 3a R ¹ , R ² , R ³ = H | CH ₃ I | a) | 4a1 | 77 ^{b)} |
| | i-C ₃ H ₇ I | a) | 4a2 | 58 ^{c)} |
| | C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ Br | -35/12 | 4a3 | 0 |
| 3b R ² = CH ₃ ; R ¹ , R ³ = H | CH ₃ I | a) | 4b1 | 87 ^{c)} |
| | C ₂ H ₅ I | a) | 4b2 | 85 ^{c)} |
| | n-C ₄ H ₉ Br | a) | 4b3 | 73 ^{c)} |
| | i-C ₃ H ₇ I | a) | 4b4 | 82 ^{d)} |
| | i-C ₃ H ₇ Br | a) | 4b4 | 78 ^{d)} |
| | (CH ₃) ₃ CI | -35/24 u. -30/24 | 4b5 | 53 ^{c)} |
| | (CH ₃) ₃ CBr | -35/72 | keine Reaktion | |
| | 1-Iodadamantan | -30/240 | keine Reaktion | |
| | 2-Brommethyl- 1,3-dioxolan | -35/12 | 4b6 | 53 ^{c)} |
| | C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ Br | -35/5 | 4b7 | 40 ^{c)} |
| | | -35/12 | 4b7 | 76 ^{c)} |
| | CH ₂ =CHCH ₂ Br | a) | 4b8 | 75 ^{c)} |
| | C ₆ H ₅ CH ₂ Br | a) | 4b9 | 76 ^{c)} |
| CH ₃ OTos | a) | 4b1 | 82 ^{c)} | |
| n-C ₄ H ₉ OTos | a) | 4b3 | 62 ^{c)} | |
| 1/2 Br[CH ₂] ₂ Br | a) | 4b10 | 32 ^{c)} | |
| 1/2 Br[CH ₂] ₃ Br | a) | 4b11 | 79 ^{c)} | |
| 3c R ¹ , R ² = H; R ³ = CH ₃ | CH ₃ I | a) | 4c1 | 80 ^{c)} |
| | i-C ₃ H ₇ I | a) | 4c2 | 76 ^{d)} |
| | C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ Br | -35/8 | 4c3 | 58 ^{d)} |
| 3d R ¹ , R ² = CH ₃ , R ³ = H | CH ₃ I | a) | 4d1 | 88 ^{c)} |
| | i-C ₃ H ₇ I | a) | 4d2 | 84 ^{c)} |
| | C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ Br | -35/12 | 4d3 | 84 ^{c)} |
| 3e R ² = CH ₃ CH=CH; R ¹ , R ³ = H | CH ₃ I | a) | 4e1 | 97 ^{b)c)} |
| | i-C ₃ H ₇ I | a) | 4e2 | 94 ^{b)c)} |
| 3h R ¹ , R ² = H; R ³ = OCH ₃ | CH ₃ I | a) | 4h1 | 80 ^{c)} |
| | i-C ₃ H ₇ I | a) | 4h2 | 75 ^{c)} |
| | C ₆ H ₅ CH ₂ Br | a) | 4h3 | 80 ^{c)} |

a) AAV 2, siehe exp. Teil. - b) Lit. 2). - c) Reinprodukt. - d) ¹H-NMR-spektroskopisch reines Rohprodukt.

1. Einfluß des Alkylierungsmittels am Beispiel von **3b**

1.1. Primäre Alkylierungsmittel

Primäre und sekundäre Alkylbromide und -iodide alkylieren in vergleichbaren hohen Ausbeuten. Selbst das gegen nucleophilen Angriff recht träge 2-Brommethyl-1,3-dioxolan liefert noch 53% **4b6** und das ebenfalls träge 1-Brom-2-phenylethan bei verlängerter Reaktionszeit sogar 76% **4b7**, wobei die sonst leicht erfolgende Dehydrobromierung zu Styrol offenbar nur eine untergeordnete Rolle spielt. Allerdings darf man in

diesem Fall – entgegen der allgemeinen Vorschrift AAV 2 – Lithium-diisopropylamid nur in stöchiometrischer Menge einsetzen, da überschüssige Base Styrol erzeugt. Es ist bemerkenswert, daß sich die Anionen **3b_A** wie die der umgepolten aromatischen Aldehyde als vorzügliche Nucleophile, aber als sehr schwache Basen erweisen. Das zeigt sich auch gegenüber 1,2-Dibromethan, das immerhin noch zu 32 % doppelseitig alkyliert, während es 2-Lithio-1,3-dithiane nur oxidativ dimerisiert¹³⁾.

Obwohl bei *n*-Butyltosylat die Ausbeute auf 62 % sinkt, dürfte die Alkylierung mit Tosylaten besonders wertvoll sein. Im Rahmen von mehrstufigen Synthesen sind sie aus Alkoholen häufig leichter zugänglich als Halogenide. Im Vergleich dazu können bei den von aliphatischen und aromatischen Aldehyden abgeleiteten 1,3-Dithianen nur Benzolsulfonsäureester unter speziellen Bedingungen eingesetzt werden¹⁴⁾.

1.2. Sekundäre und tertiäre Alkylierungsmittel

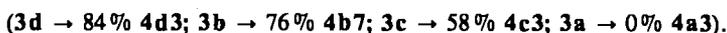
Sowohl sekundäre Alkylbromide als auch -iodide liefern praktisch die gleichen hohen Ausbeuten an **4b** wie die primären.

Wie schon in der aromatischen Reihe⁴⁾ alkyliert *tert*-Butyliodid überraschend glatt. Das Substitutionsprodukt **4b5** entsteht zu 53 % (nicht optimiert), ein weiterer Beweis für die geringe Basizität von **3b_A**. Lithio-1,3-dithiane hingegen bewirken ausschließlich Eliminierung¹³⁾. Der Substitutionsmechanismus dürfte dem für die aromatische Reihe vorgeschlagenen⁴⁾ entsprechen, zumal sich auch hier *tert*-Butylbromid und 1-Iodadamantan inert verhalten.

2. Einfluß der Substituenten am Aldehyd

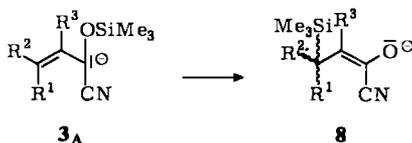
2.1. Alkylgruppen

Gegenüber Methyl- und Isopropylidiod zeigen sich fast keine Unterschiede, wenn im Stammaldehyd Methylgruppen in α - und β -Stellung eingeführt werden (**3b**, **c**, **d**). Dagegen fällt beim Einsatz des reaktionsträgen 1-Brom-2-phenylethans mit sinkender Zahl an (β)-Methylgruppen die Ausbeute an Alkylierungsprodukt drastisch ab.



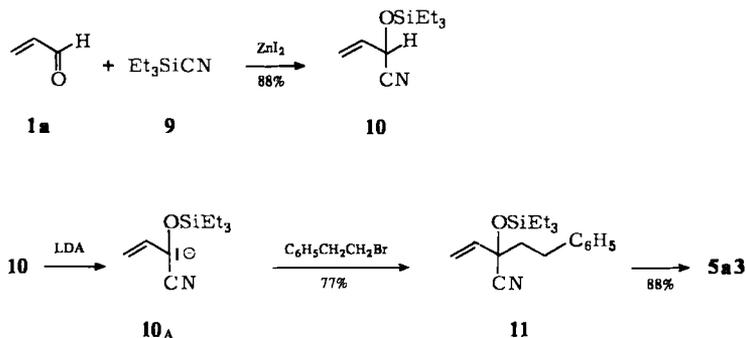
Hier zeigt sich vor allem die Sonderstellung des Acroleins (als **3a** bzw. **3a_A**), die danach seinen allgemeinen Einsatz zur Synthese von Vinylketonen zu verbieten scheint.

Wie in einer folgenden Mitteilung¹⁵⁾ zu zeigen sein wird, erleidet das Anion **3_A** eine konkurrierende Umlagerung zu **8**, die kürzlich auch bei ähnlichen Allyl-Anionen beschrieben wurde¹⁶⁾.

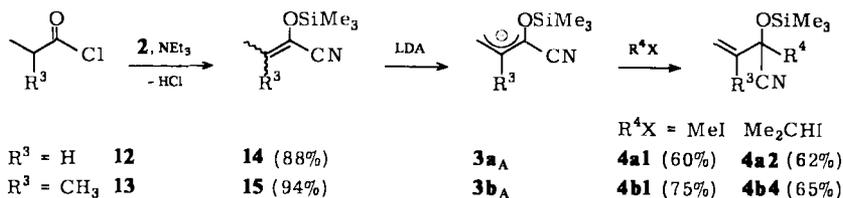


Sie gewinnt gegenüber trägen Elektrophilen die Oberhand, so daß die Ausbeute an Alkylierungsprodukten **4** auf Null sinken kann. Dennoch läßt sich auch Acrolein glatt zur nucleophilen Acylierung einsetzen, wenn man die Trimethylsilyl- durch die Triethylsilylgruppe ersetzt, deren wesentlich geringere Wanderungstendenz inzwischen auch bei anderen Allyl-Anionen ausgenutzt wurde¹⁶⁾.

Triethylsilylcyanid (**9**) – am bequemsten aus Trimethylsilylcyanid und Triethylsilylchlorid dargestellt – reagiert mit Acrolein ebenfalls eindeutig zum Addukt **10**, das sich nunmehr glatt zu **11** alkylieren läßt.



Es sei hier angemerkt, daß die nucleophilen Anionen **3_A** grundsätzlich auch aus gesättigten Carbonsäuren zugänglich sind. Wie schon berichtet⁹⁾, entstehen aus Carbonsäurechloriden wie **12** und **13** mit **2** glatt 2-(Trimethylsilyloxy)acrylnitrile. Von diesen lassen sich **14** und **15** – Isomere von **3_a** und **3_b**, den Derivaten α,β -ungesättigter Aldehyde – zu den Anionen **3_{aA}** und **3_{bA}** deprotonieren, wie die relativ glatte Alkylierung beweist²⁾. Dabei dürften sich die Ausbeuten bei Austausch der Trimethylsilyl- gegen die Triethylsilylreste noch erhöhen lassen.



Eine Ausdehnung dieser interessanten Reaktionsfolge unter Vertauschung der Oxidationsstufen der ersten drei C-Atome auf länger-kettige Carbonsäuren scheiterte bisher an der schweren Deprotonierung dieser Alkylreste.

2.2. Funktionelle Gruppen in 2-Stellung des Aldehyds

Der Einsatz des leicht zugänglichen 2-Bromacroleins¹⁷⁾ mißlang. Das in mäßigen Ausbeuten mit **2** erzeugte Addukt **3g** färbt sich unter verschiedenen Deprotonierungsbedingungen schwarz und läßt sich nicht alkylieren. Vermutlich bildet sich unter Dehydrobromierung ein rasch polymerisierendes 1-Cyanallen.

An Stelle von Halogen bewährt sich dagegen eine Methoxygruppe – vermutlich wegen ihrer geringen Nucleofugie – recht gut. Das Addukt **3h** läßt sich unter den üblichen Bedingungen glatt mit verschiedenen Elektrophilen in Ausbeuten von $\approx 80\%$ umsetzen (s. Tab. 2, **4h 1–3**).

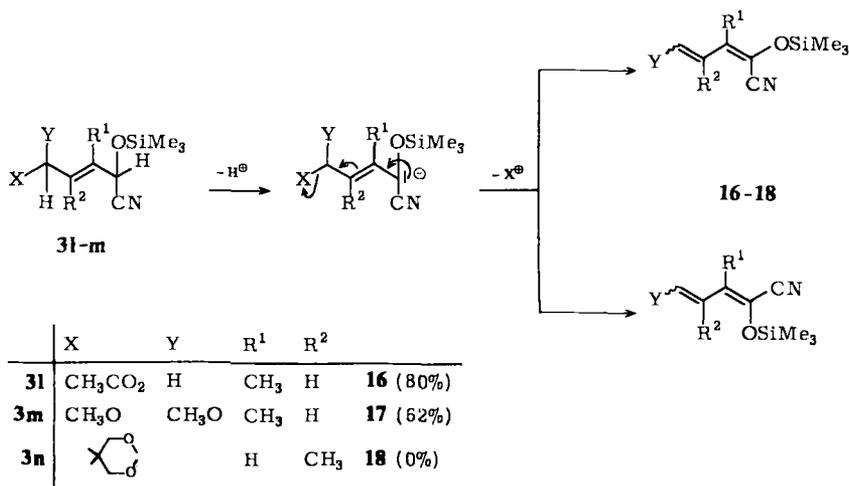
2.3. Funktionelle Gruppen in 3-Stellung des Aldehyds

Eine zusätzliche konjugierte Doppelbindung erhöht offenbar die Stabilität des zum umgepolten Aldehyd gehörigen Anions, wie die hohen Ausbeuten beim Sorbinaldehyd zeigen ($3e \rightarrow 4e1, 4e2 \approx 95\%$). Dagegen versagt bei den leicht zugänglichen α, β -ungesättigten Aldehyden mit Dialkylamino-¹⁸⁾ oder Arylalkylaminogruppe¹⁹⁾ in β -Stellung bereits die Addition von Trimethylsilylcyanid unter den üblichen Bedingungen auch bei verlängerter Reaktionszeit. Offenbar ist in ihnen der Charakter als vinyloge Säureamide bereits zu stark ausgeprägt. Chlor in β -Stellung hingegen erlaubt glatte Addition von **2** zu z. B. **3i** und **3j**. Aber auch hier verfärbt sich die Lösung bei der Deprotonierung selbst bei -100°C .

Eine β -ständige Alkoxygruppe scheint dagegen kaum zu stören, doch ist der allgemeine Charakter aller vier Umpolungsschritte noch nicht gesichert³⁾.

2.4. Funktionelle Gruppen in 4-Stellung des Aldehyds

Geeignete Sauerstofffunktionen in 4-Stellung des α, β -ungesättigten Aldehyds sollten interessante Variationen des Synthons **C** erlauben. Eine weitaus raschere 1,4-Eliminierung in den Anionen **3i_A**, **3m_A** und **3n_A** verhindert jedoch die geplante Anwendung.



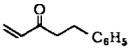
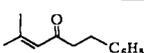
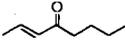
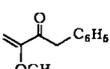
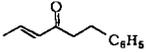
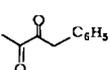
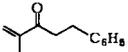
Während das aus **3n** zu erwartende **18** zu unübersichtlichen Folgeprodukten reagiert, sind die Pentadiennitrile **16** und **17** als Stereoisomergemische leicht zu fassen. Mit dieser 1,4-Eliminierung eröffnet sich ein neuer Zugang zu vinylsubstituierten¹⁶⁾ 2-(Trimethylsilyloxy)acrylnitrilen, die bisher – wie ihre Stammverbindungen⁹⁾ – aus Carbonsäurechloriden (z. B. Crotonoylchlorid) und **2** dargestellt werden²⁾.

C. Hydrolyse der Alkylierungsprodukte **4** zu den Ketonen **5**

Der bisweilen kritischste Schritt einer Umpolungsreaktion von Aldehyden, die Entfernung des Umpolungsreagens unter Freisetzung des Ketons, läßt sich – wie in der aromatischen Reihe⁴⁾ – problemlos und schonend nach mehreren Methoden durchführen.

Wie die Beispiele der Tab. 3 zeigen, bestehen zwischen der Hydrolyse mit (a) 2N HCl oder – am bequemsten – mit (b) Triethylammonium-fluorid (jeweils mit verd. Natronlauge ausschütteln) oder mit (c) Benzyltrimethylammonium-fluorid kaum Unterschiede.

Tab. 3. Spaltung der Produkte **4** und **11** zu den Ketonen **5** mit (a) 2N HCl/NaOH, (b) Et₃N · HF/NaOH, (c) [C₆H₅CH₂N(CH₃)₃][⊕]F[⊖]

| Edukt | Keton | Ausbeute ^{a)} | Edukt | Keton | Ausbeute ^{a)} |
|---|---|--|------------|---|------------------------------------|
| 11 (SiEt ₃) ₁ |  | 5a3 (b) 88% | 4d3 |  | 5d3 (b) 79% |
| 4b3 |  | 5b3 ²⁰⁾ (b) 75% | 4h3 |  | 5b3 (b) 90% |
| 4b7 |  | 5b7 ^{a)} (a) 95% (b) 93% (c) 95% | 4h3 |  | 5h3a ²²⁾ (a) 87% |
| 4c3 |  | 5c3 ^{a)} (a) 91% (b) 93% (c) 89% | | | |
| 4b8 |  | 5b8 ²¹⁾ (b) 78% ^{b)} | | | |

^{a)} Destilliertes Produkt. – ^{b)} Hydrolyse wurde nach 5 min/Raumtemp. abgebrochen, da bei längeren Reaktionszeiten Folgeprodukte auftreten.

Wie man sieht, erlaubt die milde Freisetzung der Carbonylfunktion nicht nur die Synthese der sehr empfindlichen, in ω -Stellung unsubstituierten Vinylketone (**5a3**, **5c3**), sondern auch die Erhaltung der nicht konjugierten Doppelbindung. Als Beispiel dient die nucleophile Acylierung von Allylbromid mit Crotonaldehyd (als **3b**), die zum Keton **5b8** führt. Da sich durch Säurebehandlung allylische Doppelbindungen in die konjugierte Lage verschieben, lassen sich somit die hochreaktiven Allylhalogenide als Alkylierungsmittel einsetzen, wenn vom Synthesziel her Vinylhalogenide erforderlich sind.

Ganz entsprechend ist aus **4h3** wahlweise der Enolether **5h3** oder das 1,2-Diketon **5h3a** zugänglich.

D. Zum ambidenten Charakter der Allyl-Anionen **3_A**

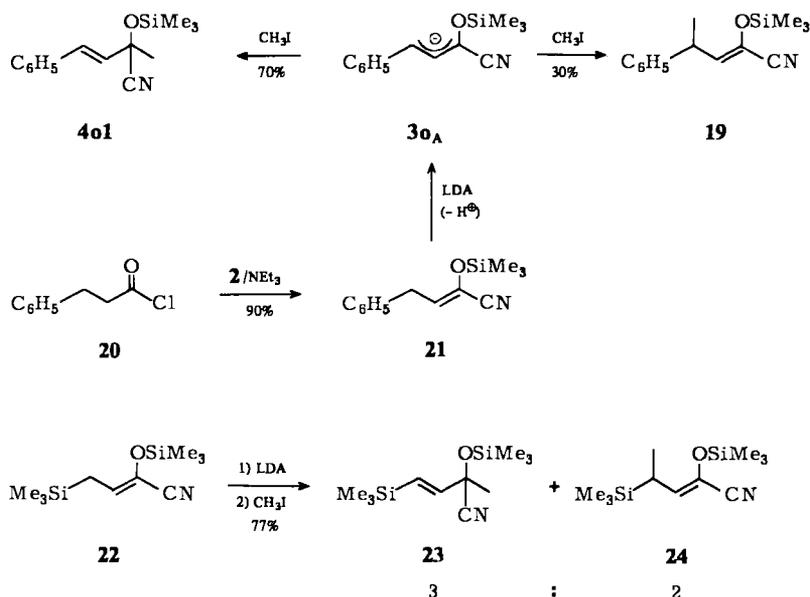
In allen bisher diskutierten Beispielen wird das intermediäre Allyl-Anion **3_A** ausschließlich in α -Stellung alkyliert. Diese Regioselektivität wird von Elektronenacceptoren in 3-Stellung gestört. Bereits der Effekt einer Phenylgruppe reicht aus, denn das dem Zimtaldehyd entsprechende Anion **3o_A** reagiert mit Methyljodid zu 90% zu einem

7: 3-Gemisch aus **4o1** und **19**. Beide Verbindungen werden als ihre Hydrolyseprodukte 4-Phenyl-3-buten-2-on bzw. 3-Phenylbutansäure isoliert.

Zum gleichen Ergebnis führt die Deprotonierung und Methylierung von 4-Phenyl-2-trimethylsiloxy-2-butennitril (**21**), das nach dem schon genannten Verfahren⁹⁾ aus 3-Phenylpropionylchlorid (**20**) und Trimethylsilylcyanid zugänglich ist¹²⁾.

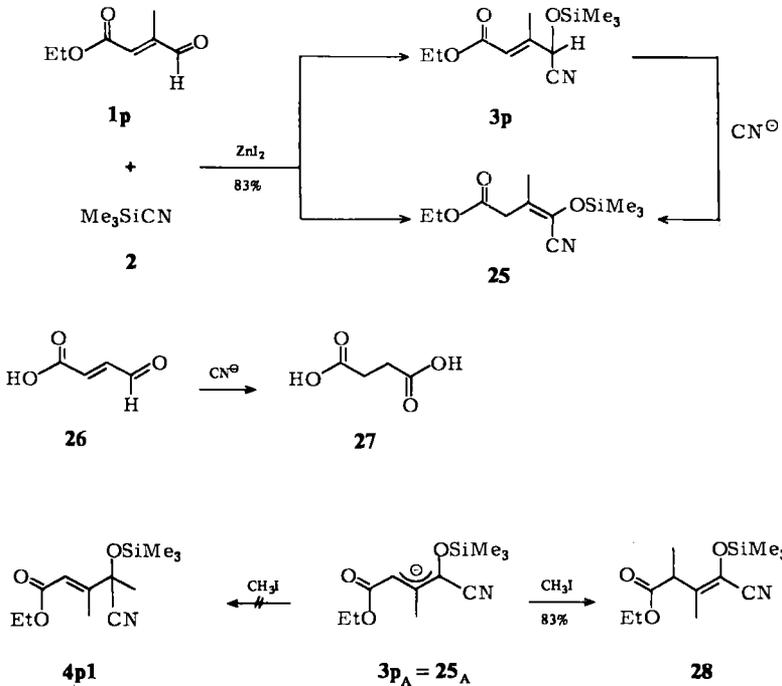
Ganz ähnlich wie der 3-Phenylrest wirkt eine 3-Trimethylsilylgruppe. So wird z. B. **22** – aus dem Enolat **8** ($R^1, R^2 = H$) durch Silylierung leicht zugänglich – nach Deprotonierung zum ambidenten Nucleophil durch Methyljodid zu einem 3:2-Gemisch von **23** und **24** alkyliert.

Der Einfluß anderer Elektrophile sowie verschiedener 3-Substituenten im ambidenten Nucleophil wird zur Zeit studiert.



Der starke –M-Effekt einer 3-ständigen Ethoxycarbonylgruppe in **1p** macht sich bereits bei der Reaktion mit **2** bemerkbar. Beim vierstündigen Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Zinkiodid entsteht ein Gemisch von **3p** und **25**, das bei weiterem Erhitzen mit Kaliumcyanid vollständig in **25** übergeht. Diese allylische Protonenverschiebung bewirkt eine „intramolekulare Redoxreaktion“, die sich durchaus mit der durch Cyanid katalysierten Umwandlung von Formylacrylsäure (**26**) in Bernsteinsäure (**27**) vergleichen läßt²³⁾.

Die Deprotonierung von **25** zu **25_A** = **3p_A** erfolgt glatt. Das ambidente Allyl-Anion wird hier jedoch von der Carbonestergruppe (Esterenolat) stärker modifiziert als von der Cyangruppe, so daß Methyljodid ausschließlich in 3-Stellung zu **28** methyliert und nicht zu **4p1**.



Daß selbst die *O*-Triethylsilylgruppe an Stelle der *O*-Trimethylsilylgruppe zur Reaktionslenkung beitragen kann, verdeutlichen die folgenden Beispiele.

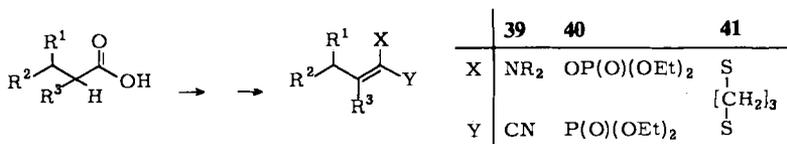
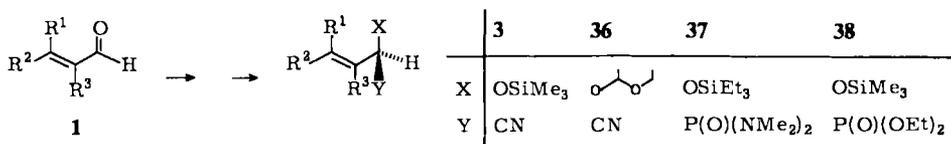
Wie schon gezeigt, wird das ambidente Anion **10_A** von 1-Brom-2-phenylethan ausschließlich in 1-Stellung zu **11** alkyliert. Das trifft auch für das viel weniger selektive (s.u.) Methylodid zu, wobei nur **29**, aber nicht **30** nachzuweisen ist. Eine β -ständige Methylgruppe im Anion **31_A** ändert die Situation. Neben 71% **32** entstehen 29% des 3-Substitutionsproduktes **33**, das sich nach saurer Hydrolyse als 2-Methylbutansäure identifizieren läßt. Der induktive Donoreffekt der CH_3 -Gruppe in **31_A** könnte der stärker abschirmenden Wirkung der Triethylsilylgruppe im Vergleich zu **10_A**, aber auch zu **3c_A**, zur Geltung verhelfen und damit 3-Substitution hervorrufen. Diese Deutung ist aber zu einfach, denn das wesentlich sperrigere Isopropylodid alkyliert **31_A** nur zu **34** und nicht, wie erwartet, zu **35**.



| | R^3 | R^4 | Gesamtausbeute | | | |
|-----------------------|---------------|----------------------------|----------------|-----------|------|-----------------|
| 10_A | H | CH_3 | 79% | 29 | > 95 | : 30 < 5 |
| 31_A | CH_3 | CH_3 | 90% | 32 | 71 | : 33 29 |
| 31_A | CH_3 | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | 89% | 34 | > 95 | : 35 < 5 |

E. Vergleich mit anderen Methoden zur Umpolung α,β -ungesättigter Aldehyde

Als Addukte von Umpolungsreagentien an die Carbonylgruppe α,β -ungesättigter Aldehyde sind bisher vor allem die Beispiele **3** und **36–38** beschrieben. Ein Blick auf Tab. 4 lehrt, daß das zugehörige ambidente Anion Nu nur im Falle von **3_A** und sehr wahrscheinlich **36_A** (bisher nur ein Beispiel bekannt²⁴) als nucleophiles Acylierungsreagens für Alkylierungen eingesetzt werden kann. Obwohl sich die Anionen **37_A** und **38_A** genau wie **3_A** von Acrolein ableiten, werden sie fast ausschließlich in 3-Stellung alkyliert. Sie sind damit z. Teil wertvolle Homo-esterenolat-Synthese. Dagegen lassen sich die aus den Carbonsäuren zugänglichen Derivate **40** (ein Beispiel bekannt²⁸) und besonders **41** in Form ihrer Anionen **40_A** und **41_A** in 1-Stellung alkylieren, während **39** – aus α -Bromaldehyden zugänglich –, wie **39_A** zeigt, vollständig in 3-Stellung alkyliert wird.



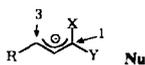
Bereits die Zusammenstellung in Tab. 4 lehrt, daß für die Regioselektivitätsbeeinflussung durch X und Y im ambidenten Anion mehrere Faktoren verantwortlich sein müssen, von denen Raumbeanspruchung und Elektronenentzug nur einige sind. Auch das Elektrophil spielt eine wichtige Rolle^{16,30}.

Dagegen läßt sich der Effekt von R in 3-Stellung des ambidenten Anions Nu viel besser verstehen. In der Reihe C₆H₅ ≤ SiMe₃ < CO₂Et ≈ CN verschiebt sich der Angriff des Alkylierungsmittels schließlich ganz in die 3-Stellung, obwohl sich X und Y stark unterscheiden.

Natürlich bleibt dieser Effekt unsichtbar, wenn für R = H ohnehin bereits 3-Substitution erfolgt. In diesem Falle kann sich aber schon eine schwache Donorgruppe (R = CH₃) durch eine teilweise 1-Methylierung bemerkbar machen, wie bei **37_C**.

Im Ganzen gesehen belegt der in Tab. 4 zusammengefaßte Vergleich eindrucksvoll den Wert von Trimethylsilylcyanoäthyl als Umpolungsreagens für α,β -ungesättigte Aldehyde, wobei die milden Bedingungen aller Umsetzungsschritte zusätzlich ins Gewicht fallen.

Tab. 4. Einfluß der Umpolungsgruppen X und Y sowie der Substituenten R im ambidenten Anion Nu auf das Verhältnis der 1- und 3-Methylierungsprodukte bei Reaktion mit Methyljodid in THF



| Nr. | R | X | Y | Position | | Lit. |
|------------------|-------------------------------|---|--------------------------------------|-----------------------|------|----------------|
| | | | | 3 | 1 a) | |
| 3a _A | H | | | 0 : 100 | | |
| 3o _A | C ₆ H ₅ | | | 30 : 70 | | diese Mitteil. |
| 22 _A | SiMe ₃ | OSiMe ₃ | CN | 40 : 60 | | |
| 3p _A | CO ₂ Et | | | 100 : 0 | | |
| 36 _A | H | | CN | 0 : 100 ^{b)} | | 24) |
| 37a _A | H | | | 100 : 0 ^{b)} | | |
| 37b _A | C ₆ H ₅ | OSiEt ₃ | P(O)(NMe ₂) ₂ | 100 : 0 | | 16) |
| 37c _A | CH ₃ | | | 70 : 30 | | |
| 38a _A | H | | | 100 : 0 ^{c)} | | |
| 38b _A | C ₆ H ₅ | OSiMe ₃ | P(O)(OEt) ₂ | 100 : 0 | | 25) |
| 39a _A | H | | | 100 : 0 ^{d)} | | |
| 39b _A | C ₆ H ₅ | MeNC ₆ H ₅ | CN | 100 : 0 | | 26, 27) |
| 40a _A | H | | | 0 : 100 ^{d)} | | |
| 40b _A | SiMe ₃ | OP(O)(OEt) ₂ | P(O)(OEt) ₂ | 50 : 50 | | 28) |
| 41a _A | H | | | 0 : 100 | | |
| 41b _A | C ₆ H ₅ | S - [CH ₂] ₃ - S | | ≈ 50 : 50 | | 29, 30) |
| 41c _A | CN | | | 100 : 0 | | |

a) ± 5%. - b) Alkyliert mit n-C₆H₁₃Br. - c) Alkyliert mit n-BuI. - d) 20% Ausbeute.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, für die Unterstützung dieses Arbeitsprogrammes. U. H. und M. Ö. danken außerdem dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Doktorandenstipendium. Außerdem danken wir Dr. H. U. Reißig und E. Hirsch für die Überarbeitung einiger Versuche.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

AAV 1: Darstellung der 2-Trimethylsiloxy-3-butennitrile 3: Unter Stickstoff werden 105 mmol Trimethylsilylcyanid (2) mit einer Mikrospatelspitze wasserfreiem Zinkiodid versetzt. Dazu werden, unter kräftigem Rühren, 100 mmol frisch destillierter, mit 2,6-Di-*tert*-butylphenol stabilisierter Aldehyd getropft. Die Reaktion verläuft meist stark exotherm; dabei erfolgt die Zugabe des Aldehyds so, daß die Reaktionsmischung gerade nicht siedet. Anschließend wird noch 1–2 h gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt durch IR-Spektren an Hand der Carbonylschwingung. Anschließend wird im Vakuum destilliert. Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen 3 finden sich in den Tabellen 1 und 5.

Tab. 5. Spektroskopische Daten und Elementaranalysen der Verbindungen 3

| Verbindung | Summenformel (Molmasse) Elementaranalyse | ¹ H-NMR-Spektrum in CDCl ₃ , δ [ppm] |
|---|---|--|
| 2-Trimethylsiloxy-3-butennitril (3a) | Lit. ^{5a)} | |
| 2-Trimethylsiloxy-3-pentennitril (3b) | Lit. ^{5a)} | |
| 3-Methyl-2-trimethylsiloxy-3-butennitril (3c) | C ₈ H ₁₅ NOSi (169.3) Ber. C 56.75 H 8.93 N 8.27 Gef. C 56.41 H 9.44 N 8.47 | 0.19 (s; 9H), 1.82 (m; 3H), 4.81 (s; 1H), 4.98–5.25 (m; 2H) |
| 4-Methyl-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (3d) | C ₉ H ₁₇ NOSi (183.3) Ber. C 58.96 H 9.35 N 7.64 Gef. C 58.93 H 8.93 N 7.64 | 0.20 (s; 9H), 1.75 (m; 6H), 4.85 (m; 1H), 5.18 (m; 1H) |
| 2-Trimethylsiloxy-3,5-heptadiennitril (3e) | C ₁₀ H ₁₇ NOSi (195.3) Ber. C 61.49 H 8.77 N 7.17 Gef. C 61.25 H 8.83 N 7.44 | 0.30 (s; 9H), 1.95 (d; 3H), 5.02 (d; 1H), 5.38–6.75 (m; 4H) |
| 2-Trimethylsiloxy-3-heptennitril (3f) | C ₁₀ H ₁₉ NOSi (197.3) Ber. C 60.86 H 9.70 N 7.10 Gef. C 61.17 H 9.98 N 7.48 | 0.18 (s; 9H), 0.84 (t; 3H), 1.03–1.66 (m; 2H), 1.97 (q; 2H), 4.83 (d; 1H), 5.42 (dd, J _{AB} = 15 Hz; 1H), 5.90 (dt, J _{AB} = 15 Hz; 1H) |
| 3-Brom-2-trimethylsiloxy-3-butennitril (3g) | C ₁₇ H ₁₂ BrNOSi (234.2) Ber. C 35.90 H 5.16 N 5.98 Gef. C 36.08 H 5.20 N 6.16 | 0.16 (s; 9H), 4.94 (m; 1H), 5.70 (m; 1H), 6.16 (m; 1H) |
| 3-Methoxy-2-trimethylsiloxy-3-butennitril (3h) | C ₈ H ₁₅ NO ₂ Si (185.3) Ber. C 51.85 H 8.15 N 7.55 Gef. C 51.93 H 8.08 N 7.71 | 0.24 (s; 9H), 3.63 (s; 3H), 4.35 (2d, J = 3 Hz; 2H), 4.81 (s; 1H) |
| 4-Chlor-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (3i) | C ₈ H ₁₄ ClNOSi (203.7) Ber. C 47.16 H 6.92 N 6.87 Gef. C 47.07 H 7.01 N 7.17 | 0.22 (s; 9H), 2.18 (s; 3H), 5.22 (m; 1H), 5.66 (m; 1H) |
| 4-Chlor-3-methyl-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (3j) | C ₉ H ₁₆ ClNOSi (217.7) Ber. C 49.64 H 7.41 N 6.43 Gef. C 49.60 H 7.67 N 6.66 | 0.20 (s; 9H), 2.03 (m; 3H), 2.15 (m; 3H), 5.23 + 5.31 (2s; 1H) |
| 4-Ethoxy-3-methyl-2-trimethylsiloxy-3-butennitril (3k) | C ₁₀ H ₁₉ NO ₂ Si (213.3) Ber. C 56.30 H 8.98 N 6.56 Gef. C 56.21 H 9.30 N 6.93 m/e = 213 (M ⁺) | 0.20 (s; 9H), 1.23 (t; J = 7 Hz; 3H), 1.70 (d, J = 1 Hz; 3H), 3.32–4.05 (m; 2H), 4.47 + 4.73 (2s; 1H), 6.22 + 6.50 (2m; 1H) |
| 5-Acetoxy-3-methyl-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (3l) | C ₁₁ H ₁₉ NO ₃ Si (241.4) Ber. C 54.74 H 7.93 N 5.80 Gef. C 54.86 H 7.94 N 5.79 | 0.23 (s; 9H), 2.05 (s; 3H), 4.67 (m; 1H), 5.80 (m; 1H) |
| 5,5-Dimethoxy-3-methyl-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (3m) | C ₁₁ H ₂₁ NO ₃ Si (243.4) streuende Analysenwerte | 0.18 (s; 9H), 1.81 (s; 3H), 3.25 (s; 6H), 4.75 (s; 1H), 5.06 (m; 1H), 5.67 (m; 1H) |
| 4-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (3n) | C ₁₄ H ₂₅ NO ₃ Si (283.4) Ber. C 59.32 H 8.29 N 4.94 Gef. C 59.34 H 9.29 N 4.75 | 0.20 (s; 9H), 0.82 (s; 3H), 1.25 (s; 3H), 1.85 (d; 3H), 3.60 (m; 4H), 4.75 (s; 1H), 5.10 (m; 1H), 5.70 (m; 1H) |
| 4-Phenyl-2-trimethylsiloxy-3-butennitril (3o) | Lit. ^{5a)} | |
| 4-Cyan-3-methyl-4-trimethylsiloxy-2-butensäureethylester (3p) | vgl. Exp. Teil: Umsetzung von 1p mit 2 | |

Tab. 6. Analytische Daten der 2-Trimethylsiloxy-3-butenitrile 4

| Verbindung | $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3^{a} δ [ppm] | Summenformel (Molmasse) Sdp. $^{\circ}\text{C}/\text{Torr}^{\text{b}}$ | Elementaranalyse | | |
|--|--|---|--------------------------|----------------|--------------|
| | | | C | H | N |
| 2-Methyl-2-trimethylsiloxy-3-butenitril (4a1) | 0.18 (s; 9H), 1.57 (s; 3H), 5.11–6.13 (m; 3H) | $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NOSi}$ (169.3) 80/17 | Ber. 56.75 Gef. 56.50 | 8.93 9.33 | 8.27 8.52 |
| 2-Isopropyl-2-trimethylsiloxy-3-butenitril (4a2) | 0.23 (s; 9H), 0.92–1.20 (m; 6H), 1.52–2.15 (m; 1H), 5.10–5.99 (m; 3H) | $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NOSi}$ (197.3) 100/17 | Ber. 60.86 Gef. 61.23 | 9.70 10.19 | 7.10 7.45 |
| 2-Methyl-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (4b1) | 0.19 (s; 9H), 1.59 (s; 3H), 1.73 (m; 3H), 5.23–6.18 (m; 2H) | $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NOSi}$ (183.3) 90/15 | Ber. 58.96 Gef. 58.92 | 9.34 9.69 | 7.64 7.19 |
| 2-Ethyl-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (4b2) | 0.20 (s; 9H), 0.87 (t; 3H), 1.52–1.98 (m; 5H), 5.21–6.20 (m; 2H) | $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NOSi}$ (193.3) 90/15 | Ber. 60.86 Gef. 60.65 | 9.70 9.92 | 7.09 6.66 |
| 2-Butyl-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (4b3) | 0.23 (s; 9H), 0.80–1.92 (m; 12H), 5.29–6.25 (m; 2H) | $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NOSi}$ (225.4) 60/0.05 | Ber. 63.94 Gef. 63.75 | 10.28 10.39 | 6.21 6.45 |
| 2-Isopropyl-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (4b4) | 0.21 (s; 9H), 0.97 (t; 6H), 1.67–2.12 (m; 4H), 5.15–6.21 (m; 2H) | $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NOSi}$ (211.4) 95/15 | | | c) |
| 2-tert-Butyl-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (4b5) | 0.23 (s; 9H), 1.05 (s; 9H), 1.84 (d, d; 3H), 5.23–6.37 (m; 2H) | $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NOSi}$ (225.4) 70/0.1 | Ber. 63.94 Gef. 64.01 | 10.28 10.31 | 6.21 6.59 |
| 2-(1,3-Dioxolan-2-ylmethyl)-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (4b6) | 0.21 (s; 9H), 1.91 (d, d; 3H), 2.13 (d; 2H), 3.97 (m; 4H), 5.01 (t; 1H), 5.30–6.35 (m; 2H) | $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}$ (255.4) 70/0.05 | Ber. 56.43 Gef. 56.58 | 8.28 8.29 | 5.48 5.74 |
| 2-(2-Phenylethyl)-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (4b7) | 0.22 (s; 9H), 1.69–2.23 (m; 5H), 2.75 (m; 2H), 5.20–6.27 (m; 2H), 7.20 (s; 5H) | $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NOSi}$ (273.4) 80/0.05 | Ber. 70.27 Gef. 70.25 | 8.47 8.25 | 5.12 5.27 |
| 2-(2-Propenyl)-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (4b8) | 0.21 (s; 9H), 1.81 (d, d; 3H), 2.45 (m; 2H), 4.93–6.31 (m; 5H) | $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NOSi}$ (209.4) 55/0.05 | Ber. 63.10 Gef. 62.76 | 9.14 8.90 | 6.69 6.41 |
| 2-Benzyl-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (4b9) | 0.19 (s; 9H), 1.79 (d, d; 3H), 2.97 (s; 2H), 5.28–6.30 (m; 2H), 7.19 (s; 5H) | $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NOSi}$ (259.4) 80/0.05 | | | c) |
| 4,7-Bis(trimethylsiloxy)-2,8-decadien-4,7-dicarbonitril (4b10) | 0.22 (s; 18H), 1.70–1.98 (m; 10H), 5.22–6.30 (m; 4H) | $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ (364.6) Schmp. 91°C (CCl_4) | Ber. 59.29 Gef. 58.70 | 8.84 8.86 | 7.68 7.63 |
| 4,8-Bis(trimethylsiloxy)-2,9-undecadien-4,8-dicarbonitril (4b11) | 0.20 (s; 18H), 1.50–2.13 (m; 12H), 5.30–6.28 (m; 4H) | $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ (378.7) 110/0.05 | Ber. 60.26 Gef. 59.50 | 9.05 8.95 | 7.39 7.60 |
| 2,3-Dimethyl-2-trimethylsiloxy-3-butenitril (4c1) | 0.18 (s; 9H), 1.58 (s; 3H), 1.82 (s; 3H), 5.05 (m; 1H), 5.43 (m; 1H) | $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NOSi}$ (183.3) 100/17 | Ber. 58.96 Gef. 59.13 | 9.34 9.40 | 7.64 7.20 |

Tab. 6 (Fortsetzung)

| Verbindung | ¹ H-NMR in CDCl ₃ ^{a)} δ [ppm] | Summenformel (Molmasse) Sdp. °C/Torr ^{b)} | Elementaranalyse | | |
|---|---|---|--------------------------|----------------|--------------|
| | | | C | H | N |
| 2-Isopropyl-3-methyl-2-trimethylsiloxy-3-butennitril (4c2) | 0.20 (s; 9H), 0.91 + 1.13 (2d; 6H), 1.57 – 2.20 (m; 4H), 5.09 (m; 1H), 5.45 (m; 1H) | C ₁₂ H ₂₃ NOSi (225.4) 105/17 | c) | | |
| 3-Methyl-2-(2-phenylethyl)-2-trimethylsiloxy-3-butennitril (4c3) | 0.20 (s; 9H), 1.81 (s; 3H), 1.87 – 2.85 (m; 4H), 5.15 (m; 1H), 5.50 (m; 1H), 7.26 (s; 5H) | C ₁₇ H ₂₅ NOSi (287.4) 120/0.3 | c) | | |
| 2,4-Dimethyl-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (4d1) | 0.19 (s; 9H), 1.85 (d, d; 6H), 5.24 (m; 1H) | C ₁₀ H ₁₉ NOSi (197.3) 105/17 | Ber. 60.86 Gef. 60.61 | 9.70 9.93 | 7.09 6.60 |
| 2-Isopropyl-4-methyl-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (4d2) | 0.18 (s; 9H), 0.87 + 1.02 (2d; 6H), 1.60 – 2.23 (m; 7H), 5.23 (m; 1H) | C ₁₂ H ₂₃ NOSi (225.4) 105/15 | Ber. 63.94 Gef. 64.02 | 10.28 10.19 | 6.21 6.49 |
| 4-Methyl-2-(2-phenylethyl)-2-trimethylsiloxy-3-pentennitril (4d3) | 0.18 (s; 9H), 1.70 + 1.87 (2d, J = 1 Hz; 2CH ₃), 1.90 – 2.30 + 2.60 – 3.00 (2m; 4H, CH ₂ – CH ₂), 5.23 (m; 1H, C = CH), 7.20 (s; 5H, C ₆ H ₅) | C ₁₇ H ₂₅ NOSi (287.4) 100/0.01 | Ber. 71.03 Gef. 71.33 | 8.77 8.98 | 4.87 4.62 |
| 2-Methyl-2-trimethylsiloxy-3,5-heptadiennitril (4e1) | 0.25 (s; 9H), 1.80 (s; 3H), 1.98 (d; 2H), 5.50 – 6.65 (m; 4H) | C ₁₁ H ₁₉ NOSi (209.4) 80.5 – 81.5/0.001 | c) | | |
| 2-Isopropyl-2-trimethylsiloxy-3,5-heptadiennitril (4e2) | 0.25 (s; 9H), 1.00 + 1.05 (2d; 6H), 1.85 (sept; 1H), 2.00 (d; 3H), 5.50 – 6.64 (m; 4H) | C ₁₃ H ₂₄ NOSi (238.4) 102/0.001 | c) | | |
| 3-Methoxy-2-methyl-2-trimethylsiloxy-3-butennitril (4h1) | 0.25 (s; 9H), 1.83 (s; 3H), 3.70 (s; 3H), 4.19 (d, J = 3 Hz; 1H), 4.63 (d, J = 3 Hz; 1H) | C ₉ H ₁₇ NO ₂ Si (199.3) 60/0.2 | Ber. 54.23 Gef. 54.32 | 8.59 8.73 | 7.02 7.39 |
| 2-Isopropyl-3-methoxy-2-trimethylsiloxy-3-butennitril (4h2) | 0.22 (s; 9H), 1.05 (2d; 6H), 2.28 (m; 1H), 3.58 (s; 3H), 4.18 (d, J = 3 Hz; 1H), 4.62 (d, J = 3 Hz; 1H) | C ₁₁ H ₂₁ NO ₂ Si (227.4) 90/0.2 | Ber. 58.11 Gef. 58.46 | 9.31 9.68 | 6.16 6.56 |
| 2-Benzyl-3-methoxy-2-trimethylsiloxy-3-butennitril (4h3) | 0.24 (s; 9H), 3.28 (2s; 2H), 3.76 (s; 3H), 4.18 (d, J = 3 Hz; 1H), 4.55 (d, J = 3 Hz; 1H), 7.20 (s; 5H) | C ₁₅ H ₂₁ NO ₂ Si (275.4) 130/0.2 | Ber. 65.41 Gef. 65.10 | 7.68 7.93 | 5.08 5.29 |

a) In den IR-Spektren (Film) treten als charakteristische Banden auf: 1650 (C = C) und 2250 cm⁻¹ (CN) (schwach). – b) Temperatur des Kugelrohrfens. – c) Die Verbindung zeigte streuende Analysenwerte.

AAV 2: Alkylierung der 2-Trimethylsiloxy-3-butennitrile 3 zu 4: In der üblichen Weise wird unter Stickstoff Lithium-diisopropylamid (11 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) erzeugt. Zu der auf -78°C gekühlten Lösung läßt man unter Rühren eine Lösung der Aldehydkomponente **3** (10 mmol) in absol. Tetrahydrofuran (2–5 ml) tropfen. Bei weiterem Rühren scheiden sich aus der gelben Lösung hellgelbe Kristalle ab. Nun läßt man die Lösung des Elektrophils R^4X (10 mmol) in absol. Tetrahydrofuran (1–5 ml) innerhalb 0.5–2.0h unter Rühren zutropfen und läßt anschließend das Reaktionsgemisch über Nacht schrittweise auf Raumtemp. kommen (a) oder rührt die bezeichnete Zeit bei angegebener Temperatur. Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **4** finden sich in den Tabellen 2 und 6.

AAV 3: Aufarbeitung der Alkylierungsansätze mit gesätt. NH_4Cl -Lösung: Die Reaktionslösung wird mit 20 ml gesätt. NH_4Cl -Lösung versetzt und noch kurz bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 25 ml Ether oder Petrolether wird die organische Phase noch zweimal mit gesätt. NH_4Cl -Lösung geschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Solvens befreit. Falls Produkte stärker verunreinigt sind, wird die organische Phase über eine kurze Säule mit basischem Aluminiumoxid (Aktivität III) filtriert. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation³¹⁾ oder Umkristallisation gereinigt.

AAV 4: Aufarbeitung der Alkylierungsansätze unter Ausschluß von Feuchtigkeit: Die nach AAV 2 erhaltene Reaktionslösung wird im Wasserstrahlvak. eingeeengt, dann werden 5–10 ml Ether zugegeben, von den Niederschlägen wird abfiltriert und das Solvens wieder entfernt. Erhält man keine klare Lösung, werden die letzten Operationen wiederholt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation³¹⁾ gereinigt.

AAV 5: Hydrolyse der 2-Trimethylsiloxy-3-butennitrile 4 mit verd. Salzsäure zu den Ketonen 5: Die nach AAV 2 oder AAV 3 (in 20 ml THF) erhaltene Reaktionslösung wird mit einem Gemisch aus 20 ml 2N HCl und 10 ml Methanol über Nacht gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser wird dreimal mit Ether oder Petrolether extrahiert. Die Extrakte werden kurz mit 2N NaOH und Wasser geschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach Entfernen des Solvens erhaltene Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation³¹⁾ gereinigt.

AAV 6: Hydrolyse der 2-Trimethylsiloxy-3-butennitrile 4 mit Triethylammoniumfluorid zu den Ketonen 5: Das nach AAV 3 oder AAV 4 erhaltene Reaktionsprodukt wird mit einer Lösung von 2.00 g Triethylammoniumfluorid⁴⁾ in 20 ml Tetrahydrofuran 0.5–2h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von Wasser wird zweimal mit Ether extrahiert, die organische Phase einmal mit 0.5N NaOH geschüttelt und über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach Abziehen des Solvens verbleibende Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation³¹⁾ gereinigt.

AAV 7: Hydrolyse der 2-Trimethylsiloxy-3-butennitrile 4 mit Benzyltrimethylammoniumfluorid zu den Ketonen 5: Das nach AAV 3 oder AAV 4 erhaltene Reaktionsprodukt wird mit einer Lösung von 1.70 g (10 mmol) Benzyltrimethylammoniumfluorid³²⁾ in 20 ml Methylenchlorid 2h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser wird die organische Phase noch einmal mit Wasser geschüttelt und dann über Na_2SO_4 getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation³¹⁾ gereinigt.

Ausbeuten der nach den AAV 5–7 erhaltenen Ketone **5** finden sich in Tab. 3.

3-Methoxy-1-phenyl-3-buten-2-on (5h3) und 1-Phenyl-2,3-butandion (5h3a): 1.70 g (6.20 mmol) **4h3** werden nach AAV 6 hydrolysiert, wobei 0.97 g (90%) **5h3** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $80^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr anfallen. – IR (Film): 1695, 1600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.43$ (s; 3H), 3.79 (s; 2H), 4.26 (d, $J = 3$ Hz; 1H), 5.03 (d, $J = 3$ Hz; 1H), 7.00 (s; 5H). – Die Verbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden.

1.10 g (4.00 mmol) **4h3** werden nach AAV 5 umgesetzt. Man erhält 0.56 g (87%) **5h3a** als hellgelbe Flüssigkeit mit Sdp. $80^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr; die Identifizierung erfolgte als Osazon: Schmp. $171 - 172^{\circ}\text{C}$ (Lit.²²⁾ 172°C).

5-Methyl-1-phenyl-4-hexen-3-on (5d3): 1.72 g (6.00 mmol) **4d3** werden nach AAV 6 hydrolysiert, wobei 0.89 g (79 %) **5d3** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 100°C/0.01 Torr anfallen. – IR (Film): 1685, 1620 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.87 + 2.15 (2d, J = 1 Hz; 2CH₃), 2.50–3.20 (m; 4H, CH₂CH₂), 6.10 (m; 1H, C=CH), 7.27 (s; 5H, C₆H₅).

C₁₃H₁₆O (188.3) Ber. C 82.94 H 8.57 Gef. C 80.92 H 8.88

Triethylsilylcyamid (9): 43.4 g (289 mmol) Chlortriethylsilan und 29.7 g (300 mmol) Trimethylsilylcyamid (**2**) werden mit einer Spatelspitze ZnI₂ 3 d unter Rückfluß gekocht. Dann wird bei Normaldruck das entstandene Chlortrimethylsilan über eine Ringspaltkolonne abdestilliert. Anschließende Destillation im Wasserstrahlvak. ergibt 38.1 g (94 %) **9** mit Sdp. 73–74°C/15 Torr. – IR (Film): 2186 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.53–1.30 (m).

C₇H₁₅NSi (141.3) Ber. C 59.51 H 10.70 N 9.91 Gef. C 59.54 H 10.76 N 9.96

2-Triethylsiloxy-3-butenitril (10): 14.1 g (100 mmol) **9** und 6.16 g (110 mmol) Propenal werden nach AAV 1 umgesetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Die Destillation ergibt 17.3 g (88 %) **10** mit Sdp. 103–105°C/15 Torr. – IR (Film): 1639 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.55–1.32 (m; 15H), 5.01 (m; 1H), 5.35 (m; 1H), 5.63 bis 6.21 (m; 2H).

C₁₀H₁₉NOSi (197.3) Ber. C 60.96 H 9.72 N 7.10 Gef. C 61.35 H 9.98 N 6.94

2-(2-Phenylethyl)-2-triethylsiloxy-3-butenitril (11): 1.97 g (10.0 mmol) **10** werden mit 1.85 g (10.0 mmol) 1-Brom-2-phenylethan nach AAV 2 36 h bei –30°C umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird nach AAV 3 aufgearbeitet. Die Destillation ergibt 2.31 g (77 %) **11** mit Sdp. 150°C/0.01 Torr. – IR (Film): 3055, 1598 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.43–1.20 (m; 15H), 2.38 (m; 4H), 5.13–6.05 (m; 3H), 7.18 (s; 5H).

C₁₈H₂₇NOSi (301.5) Ber. C 71.71 H 9.03 N 4.64 Gef. C 72.08 H 8.31 N 4.94

Darstellung von 5-Phenyl-1-penten-3-on (5a3): 1.50 g (4.99 mmol) **11** werden nach AAV 6 umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wird an Al₂O₃ (neutral, Akt. III) mit Petrolether als Lösungsmittel chromatographiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben 0.71 g (88 %) **5a3**. – IR (Film): 1675, 1609, 1600 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.81 (s; 4H), 5.49–6.27 (m; 3H), 7.14 (s; 5H).

C₁₁H₁₂O (160.2) Ber. C 82.46 H 7.55 Gef. C 81.91 H 7.12

3-Methyl-2-trimethylsiloxy-2,4-pentadiennitril (16): 2.41 g (10.0 mmol) **31** werden zu 11.0 mmol LDA in Tetrahydrofuran gegeben (AAV 2). Nach 3 h werden 1.62 g (15.0 mmol) Chlortrimethylsilan zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf Raumtemp. erwärmt. Anschließende Aufarbeitung nach AAV 4 ergibt 1.52 g (80 %) **16** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 150°C/14 Torr. – IR (Film): 2206, 1617, 1586 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.33 (s; 9H), 1.80 + 1.94 (2s; 3H), 5.12–5.50 (m; 2H), 6.34–7.05 (m; 1H). – Die Verbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden.

5-Methoxy-3-methyl-2-trimethylsiloxy-2,4-pentadiennitril (17): 2.34 g (10.0 mmol) **3m** werden analog **31** umgesetzt. Die Aufarbeitung laut AAV 4 ergibt 1.32 g (62 %) **17** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 65°C/0.001 Torr. – IR (Film): 2204, 1682, 1592 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.35 (s; 9H), 1.83 + 1.97 (2s; 3H), 3.67 (s; 3H), 5.85 + 5.90 (2d, J = 13 Hz; 1H), 6.73–6.77 (2d, J = 13 Hz; 1H). Die Verbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden.

Versuch der Alkylierung von 3n: 2.83 g (10.0 mmol) **3n** werden nach AAV 2 mit LDA umgesetzt. Zu der braunen Lösung werden nach 3 h 1.42 g (10.0 mmol) CH₃I gegeben. Anschließend wird laut AAV 3 aufgearbeitet. Dabei werden 2.37 g eines zähen, braunen Öls erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß das Edukt unter Bildung undefinierter Produkte verbraucht ist.

*Umsetzung von 3o mit Methylidid*¹²⁾: 2.32 g (10.0 mmol) **3o** werden nach AAV 2 mit 1.42 g (10.0 mmol) Methylidid umgesetzt; die auf Raumtemp. erwärmte Reaktionslösung wird mit 20 ml 2N HCl 5 h bei Raumtemp. gerührt. Danach macht man mit 2N NaOH alkalisch und extrahiert mit Ether (Etherphase I). Die wäßr. Phase wird nunmehr mit verd. Salzsäure bis pH 1 angesäuert und erneut mit Ether extrahiert (Etherphase II). Nach Trocknen der jeweiligen Phase über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels erhält man aus Etherphase I 0.92 g (63 %) *4-Phenyl-3-buten-2-on* als bei 78–80 °C/0.5 Torr siedende, in der Vorlage erstarrende Flüssigkeit und aus Etherphase II 0.44 g (27 %) *3-Phenylbutansäure* als kristalline Verbindung mit Schmp. 50–52 °C.

Umsetzung von 2-Trimethylsiloxy-4-trimethylsilyl-2-butennitril (22) mit Methylidid: 1.13 g (5.00 mmol) **22**¹⁵⁾ werden nach AAV 2 mit 0.85 g (6.00 mmol) Methylidid umgesetzt. Nach Aufarbeitung analog AAV 4 werden 0.93 g (77 %) Gemisch aus *2-Methyl-2-trimethylsiloxy-4-trimethylsilyl-3-butennitril (23)* und *2-Trimethylsiloxy-4-trimethylsilyl-2-pentennitril (24)* mit Sdp. 60 °C/0.02 Torr erhalten. – IR (Film): 2210, 1624 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.08 + 0.20 + 0.31 + 0.37 (4s; 36H), 1.13* (d; 3H, 40%), 1.71 (s, 3H, 60%), 2.00–2.40* (m; 1H, 40%), 5.38 + 5.66* (2d; 1H, 40%), 5.75 + 6.28 (2d, *J* = 19 Hz; 2H, 60%). * Signale von **24**.

Umsetzung von 3-Methyl-4-oxo-2-butensäure-ethylester (1p) mit Trimethylsilylcyamid (2): 14.2 g (100 mmol) **1p** werden mit **2** nach AAV 1 umgesetzt. Nach 4 h Kochen unter Rückfluß ergibt die Destillation 18.8 g (83 %) Gemisch aus **3p** und **25** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 60–67 °C/0.03 Torr. – IR (Film): 2204, 1727, 1541 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.23* + 0.29 (2s), 1.25* (2t), 1.72 + 1.93 (2s), 2.16* (s), 3.15 (s), 3.50–4.40* (m), 4.86* (s), 5.81* + 6.11* (2m). * Signale von **3p**.

4-Cyan-3-methyl-4-trimethylsiloxy-3-butensäure-ethylester (25): 2.41 g (10.0 mmol) des Reaktionsgemisches aus **3p** und **25** werden mit einer Spatelspitze KCN 2 h auf 100 °C erhitzt. Die Destillation ergibt 2.21 g (92 %) **25** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 80 °C/0.005 Torr. Ohne KCN ist laut NMR-Versuch keine Reaktion zu beobachten. – IR (Film): 2204, 1730, 1641 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.29 (s; 9H), 1.25 (t; 3H), 1.72 + 1.93 (2s; 3H), 3.15 + 3.20 (2s; 2H), 4.17 (q; 2H).

C₁₁H₁₉NO₃Si (241.4) Ber. C 54.74 H 7.93 N 5.80 Gef. C 54.48 H 8.10 N 6.01

Alkylierung von 25 mit Methylidid zu 4-Cyan-2,3-dimethyl-4-trimethylsiloxy-3-butensäure-ethylester (28): 2.41 g (10.0 mmol) **25** werden nach AAV 1 mit 1.42 g (10.0 mmol) Methylidid umgesetzt. Aufarbeitung erfolgt nach AAV 3. Die Destillation ergibt 2.06 g (83 %) **28** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 110 °C/0.02 Torr. – IR (Film): 2210, 1730, 1637 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.29 (s; 9H), 1.15 + 1.20 (d + t; 6H), 1.71 + 1.90 (2s; 3H), 3.75 (m; 1H), 4.15 (q; 2H). – MS: *m/e* = 255 (M⁺).

C₁₂H₂₁NO₃Si (255.4) Ber. C 56.44 H 8.29 N 5.48 Gef. C 55.99 H 8.32 N 5.34

Umsetzung von 10 mit Methylidid zu 2-Methyl-2-triethylsiloxy-3-butennitril (29): 1.97 g (10.0 mmol) **10** werden nach AAV 2 metalliert. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch innerhalb 3 h auf Raumtemp. erwärmen und gibt dann sofort 1.42 g (10.0 mmol) Methylidid zu. 1 h nach Zugabe des Elektrophils wird nach AAV 3 aufgearbeitet. Ausb. 1.78 g (79 %) **29** mit Sdp. 70 °C/0.2 Torr. – IR (Film): 1640 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.43–1.20 (m; 15H), 1.63 (s; 3H), 5.23 (m; 1H), 5.63–6.11 (m; 2H). – Trotz mehrfacher Destillation konnte die Verbindung nicht analysenrein erhalten werden.

3-Methyl-2-triethylsiloxy-3-butennitril (31): 14.1 g (100 mmol) **9** werden mit 7.70 g (110 mmol) *2-Methylpropenal* in Analogie zu AAV 1 umgesetzt. Nach Rühren des Reaktionsgemisches über Nacht wird destilliert. Ausb. 18.9 g (90 %), Sdp. 58–60 °C/0.2 Torr. – IR (Film): 1653 cm⁻¹.

– $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.53 - 1.32$ (m; 15H), 1.91 (s; 3H), 4.92 (s; 1H), 5.12 (m; 1H), 5.31 (m; 1H). – Die Verbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden.

Reaktion von 31 mit Methylodid zu einem Gemisch aus 2,3-Dimethyl-2-triethylsiloxy-3-butenitril (32) und 3-Methyl-2-triethylsiloxy-2-pentennitril (33): 2.11 g (10.0 mmol) 31 werden nach AAV 2 mit 1.42 g (10.0 mmol) Methylodid umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach AAV 3. Die Destillation ergibt 2.02 g (90 %) einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. 60–65 °C/0.2 Torr. – IR (Film): 2202, 1637 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.42 - 1.23$ (m), 1.65 (s), 1.86 (m), 2.16 (m), 4.98 (s), 5.34 (s).

Das Integrationsverhältnis des Methyl- und Methylengruppensignals bei 1.65 und 2.16 ppm ergibt ein Verhältnis 32:33 = 71:29.

Die Identifizierung von 33 erfolgte durch Hydrolyse des Gemisches laut AAV 5, wobei dreimal mit Natronlauge ausgeschüttelt wurde; nach Ansäuern der wäßr. Phase wird dreimal mit Ether ausgeschüttelt und die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und anschließender Kugelrohrdestillation werden 0.25 g (25 %) 2-Methylbutansäure (IR-Spektrenvergleich mit authentischer Substanz) mit Sdp. 100 °C/16 Torr erhalten.

2-Isopropyl-3-methyl-2-triethylsiloxy-3-butenitril (34): 2.11 g (10.0 mmol) 31 werden nach AAV 2 mit 2.04 g (12.0 mmol) Isopropylodid umgesetzt. Die Aufarbeitung nach AAV 3 liefert 2.25 g (89 %) 34 mit Sdp. 80 °C/0.2 Torr. Die Abwesenheit des 3-Alkylierungsprodukts ist am Fehlen einer Nitrilbande im IR-Spektrum zu erkennen. – IR (Film): 1641 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.43 - 1.23$ (m; 21H), 1.76 (s; 3H), 1.99 (sept; 1H), 5.05 (m; 1H), 5.37 (s; 1H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{NOSi}$ (253.7) Ber. C 66.34 H 10.73 N 5.52 Gef. C 66.04 H 10.84 N 5.63

Literatur

- 1) IV. Mittel.: S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **113**, 324 (1980).
- 2) Dissertation U. Hertenstein, Univ. Würzburg 1977.
- 3) Dissertation M. Öller, Univ. Würzburg 1979.
- 4) K. Deuchert, U. Hertenstein, S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **112**, 2045 (1979), dort ausführliche Diskussion aller Schritte mit zugehöriger Literatur.
- 5) ^{5a)} D. A. Evans, L. K. Truesdale und L. O. Caroll, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 55; D. A. Evans, L. K. Truesdale, K. G. Grimm und S. L. Nesbitt, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5009 (1976). – ^{5b)} W. Lidy und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **106**, 587 (1973). – ^{5c)} Die Cyanid-Katalyse eignet sich ebenfalls, und zwar unter sehr milden Bedingungen: E. J. Corey und G. Schmidt, Tetrahedron Lett. **1980**, 731. – ^{5d)} L. Colombo, C. Gennari, M. Santandrea, E. Narisano und C. Scolastico, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1980**, 136.
- 6) Vorläufige Mitteilung: S. Hünig, M. Öller und U. Hertenstein, Synthesis **1976**, 416.
- 7) ^{7a)} Bequeme Synthese: S. Hünig und G. Wehner, Synthesis **1979**, 522. – ^{7b)} J. K. Rasmussen und S. M. Heilmann, ebenda **1979**, 523.
- 8) D. A. Evans, J. M. Hoffman und L. K. Truesdale, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5822 (1973).
- 9) U. Hertenstein und S. Hünig, Angew. Chem. **87**, 195 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 179 (1975).
- 10) Wir danken Herrn Dr. A. Nürrenbach von der BASF für die freundliche Überlassung der Ausgangsverbindungen.
- 11) Vgl. die Li-Esterenolate bei M. W. Rathke und D. F. Sullivan, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3050 (1973).
- 12) Dissertation R. Schaller, Univ. Würzburg 1980.
- 13) Übersicht über 2-Lithio-1,3-dithiane: D. Seebach, Synthesis **1969**, 17; D. Seebach und E. J. Corey, J. Org. Chem. **40**, 231 (1975).
- 14) D. Seebach und E. Wilka, Synthesis **1976**, 476.
- 15) S. Hünig und M. Öller, Chem. Ber. **113**, 3803 (1980), nachstehend.
- 16) Vgl. die Phosphonate bei D. A. Evans, J. M. Takacs und K. M. Hurst, J. Am. Chem. Soc. **101**, 371 (1979).
- 17) R. H. Baker, S. W. Tinsley jr., D. Butler und B. Riegel, J. Am. Chem. Soc. **72**, 393 (1950).
- 18) D. Bürgi, H. Sterchi und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta **60**, 2195 (1977).

- 19) J. Ficini und H. Normant, Bull. Soc. Chim. Fr. **1964**, 1294.
- 20) W. J. Dauben und R. E. Wolf, J. Org. Chem. **35**, 374 (1970).
- 21) T. W. Gibson und W. F. Erman, J. Org. Chem. **37**, 1148 (1972).
- 22) P. Duhamel, L. Duhamel und V. Truxillo, Tetrahedron Lett. **1974**, 51.
- 23) V. Franzen und L. Fikentscher, Liebigs Ann. Chem. **623**, 68 (1959).
- 24) G. Stork und L. Maldonado, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5286 (1971).
- 25) T. Hata, M. Nakajima und M. Sekine, Tetrahedron Lett. **1979**, 2047.
- 26) H. Ahlbrecht und C. Vonderheid, Synthesis **1975**, 512.
- 27) H. Ahlbrecht, Chimia **31**, 391 (1977).
- 28) H. Ahlbrecht, B. König und H. Simon, Tetrahedron Lett. **1978**, 1191.
- 29) 29a) D. Seebach und M. Kolb, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 811; D. Seebach, R. Bürstinghaus, B.-Th. Gröbel und M. Kolb, ebenda **1977**, 830. — 29b) B.-Th. Gröbel und D. Seebach, Synthesis **1977**, 357. — 29c) E. J. Corey und A. P. Kozikowski, Tetrahedron Lett. **1975**, 925. — 29d) D. Seebach, M. Kolb und B.-Th. Gröbel, ebenda **1974**, 3171.
- 30) 30a) D. L. Coffen, T. E. McEntee jr. und D. R. Williams, J. Chem. Soc. D **1970**, 913. — 30b) A. I. Meyers und R. C. Strickland, J. Org. Chem. **37**, 2579 (1972). — 30c) W. S. Murphy und S. Wattanasin, Tetrahedron Lett. **1979**, 1827.
- 31) Die angegebenen Siedepunkte bei 10-mmol-Ansätzen (oder kleiner) entsprechen daher jeweils der Temperatur des Kugelrohrofens.
- 32) W. B. Moniz und C. F. Poranski, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3258 (1975).

[79/80]