

Trimethylsilylcyanid als Umpolungsreagens, VII¹⁾

Nucleophile Acylierung von Carbonylverbindungen mit α,β -ungesättigten Aldehyden

Siegfried Hünig* und Manfred Öller²⁾

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

Eingegangen am 9. Juli 1980

Die Additionsprodukte **9**–**12** von Trialkylsilylcyanid an konjugiert ungesättigte Aldehyde reagieren als Anionen **9_A**–**12_A** ausschließlich in α -Stellung mit Ketonen und Aldehyden, jeweils unter 1,4-*O,O*-Silylwanderung (**13**, **15**, **18**, **19**). Die Bildung von 2:1-Addukten (**20** aus **9_A** und Pivalinaldehyd) kann durch die langsamer wandernde Triethylsilylgruppe unterdrückt werden (**12_A**→**23**). **9_A** addiert sich an Mesityloxid in THF in 1,2-Stellung zu **24**, in Ether jedoch in 1,4-Stellung zu **25**. Michael-Additionen an α,β -ungesättigte Ester gelingen ebenfalls, wobei der Halogenester **38** zum Cyclopropan **40** weiterreagiert. Vergleichbare literaturbekannte Methoden werden diskutiert.

Trimethylsilyl Cyanide – A Reagent for Umpolung, VII¹⁾

Nucleophilic Acylation of Carbonyl Compounds with α,β -Unsaturated Aldehydes

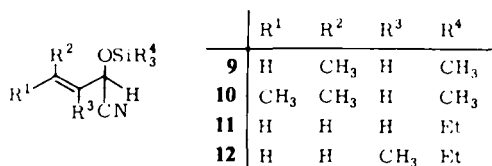
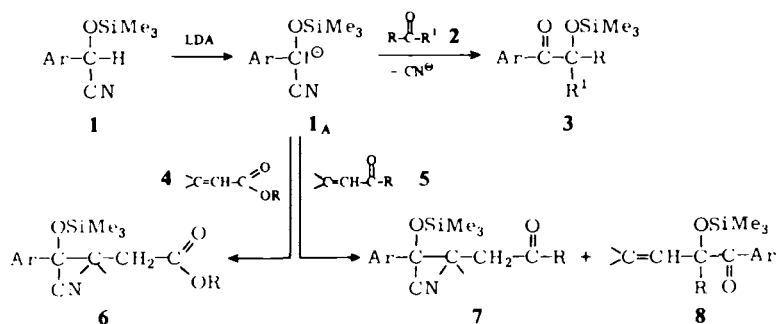
The addition products **9**–**12** of trialkylsilyl cyanide with conjugated aldehydes react as their anions **9_A**–**12_A** exclusively in the α -position with ketones and aldehydes, accompanied by a 1,4-*O,O*-silyl rearrangement (**13**, **15**, **18**, **19**). The formation of 2:1 adducts (**20** from **9_A** and pivalic aldehyde) can be suppressed by the slower rearranging triethylsilyl group (**12_A**→**23**). With **9_A** and mesityloxide 1,2-addition occurs in THF (**24**), however, 1,4-addition in ether (**25**). Michael-addition to α,β -unsaturated esters is possible also. Here, the halo ester **38** yields the cyclopropane **40**. Similar methods from the literature are discussed.

A. Einführung und Zielsetzung

Wie bereits gezeigt, lassen sich die aus aromatischen Aldehyden und Trimethylsilylcyanid bequem zugänglichen Addukte **1** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) glatt zu den Anionen **1_A** deprotonieren³⁾. Diese reagieren in hohen Ausbeuten außer mit Alkylierungsmitteln³⁾ auch mit Aldehyden und Ketonen (**2**) unter anionischer 1,4-*O,O*-Silylgruppenwanderung zu den Acyloinen **3**⁴⁾. An α,β -ungesättigte Carbonsäureester (**4**) addiert sich das Anion **1_A** zu **6**, während es mit α,β -ungesättigten Ketonen **5** in Abhängigkeit von dessen Struktur und vom Solvens⁵⁾ sowie vom *p*-Substituenten in **1_A**⁶⁾ zu den Michael-Addukten **7** und/oder den 1,2-Addukten **8** reagiert.

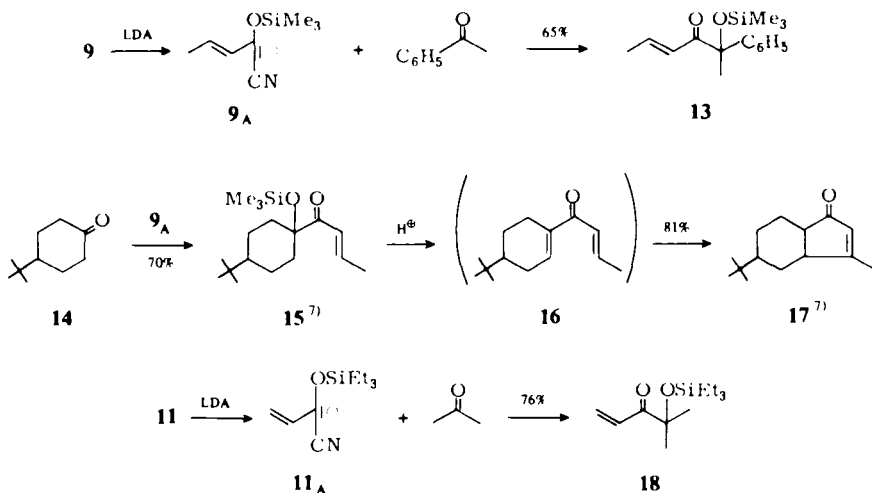
Nachdem auch die Anionen von umgepolten, konjugiert ungesättigten Aldehyden, wie z. B. **9**–**12** von Alkylierungsmitteln durchweg in α -Stellung und in hohen Ausbeuten angegriffen werden¹⁾, wurde an einigen charakteristischen Beispielen ihr Verhalten gegenüber Carbonylverbindungen vom Typ **2**, **4** und **5** geprüft.

Chem. Ber. 114 (1981)



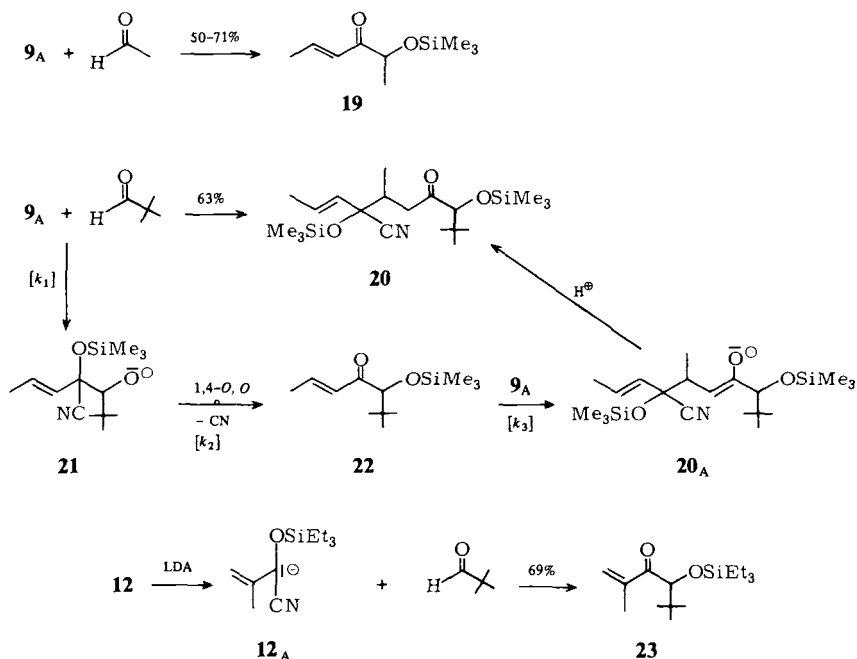
B. Nucleophile Acylierung von Ketonen und Aldehyden

Das mit LDA aus dem umgepolten Crotonaldehyd **9** in THF erzeugte Anion **9_A** addiert sich bereits bei -78°C rasch an Acetophenon zu **13**. Im Anschluß an unsere Versuche mit umgepolten aromatischen Aldehyden⁴⁾ haben kürzlich *Jacobson* und *Lahm*⁷⁾ die gleiche Reaktion mit 69% Ausbeute beschrieben und noch mehrere Ketone, z. B. **14** mit 64–89% Ausbeute mit **9_A** umgesetzt, wobei auch sie nur α -Angriff beobachten. Sie gewinnen mit den Addukten, wie z. B. **13** und **15**, ein bequemes Ausgangsmaterial für den Cyclopentenringschluß nach *Nazarov*⁸⁾ ohne die dafür erforderlichen 3-Keto-1,4-diene, wie z. B. **16**, isolieren zu müssen⁷⁾.



Auch das dem umgepolten Acrolein **11** entsprechende Anion **11_A**, in dem die *O*-Triethylsilylgruppe eine rasche Isomerisierung unter 1,4-*O*,*O*-Silylwanderung verhindert¹⁾, addiert sich in der α -Stellung an Ketone, wie das Beispiel **18** zeigt.

Aldehyde sind als Elektrophile problematischer. So entsteht zwar aus **9_A** mit Acetaldehyd in guter Ausbeute das Addukt **19**, in welchem ¹H-NMR-spektroskopisch keine Verunreinigung zu erkennen ist. Die Tatsache, daß **19** jedoch nicht analysenrein erhalten werden konnte, ist möglicherweise auf eine geringe Beimengung eines 2:1-Adduktes zurückzuführen. Diese 2:1-Addition tritt beim Pivalinaldehyd in den Vordergrund. Mit **9_A** wird als Hauptprodukt **20** isoliert, in das zwei Äquivalente **9_A** eingebaut sind. Offensichtlich verläuft in diesem Falle die Addition von **9_A** an den Aldehyd (sterische Hinderung!) zum Primäraddukt **21** langsamer als dessen Umlagerung zu **22** ($k_1 < k_2$). Damit liegen **9_A** und das α,β -ungesättigte Keton **22** nebeneinander vor, so daß unter 1,4-Addition schließlich **20_A** entsteht ($k_3 > k_1$), das bei der Aufarbeitung zu **20** protoniert wird. Diese Reaktionsfolge müßte sich danach bei **22** abbrechen lassen, wenn man für eine verringerte Umlagerungsgeschwindigkeit sorgt, so daß $k_1 > k_2$ wird.



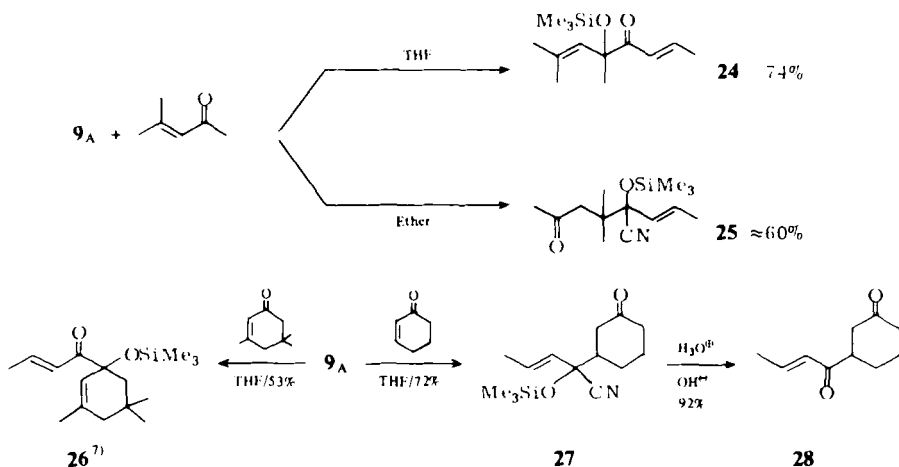
Das gelingt wiederum durch Ersatz der Trimethyl- durch die Triethylsilylgruppe und zwar sogar am umgepolten Methacrolein **12**, obwohl das 1:1-Addukt **23** zweifellos noch rascher 1,4-Additionen eingeht als **22**.

C. Nucleophile Acylierung von α,β -ungesättigten Ketonen

Wie schon gezeigt, hängt das Verhältnis der 1,2- und 1,4-Addition zu **8** und **7** von umgepolten aromatischen Aldehyden **1** sowohl vom *p*-Substituenten⁵⁾ als auch vom

ungesättigten Keton⁴⁾ und vor allem vom Solvens ab. Dabei erhöht Ether stets den 1,2-Anteil. Dieses Verhalten findet sich bei **9_A** und Mesityloxid wieder.

In THF tritt ausschließlich 1,2-Addition zu **24** ein, während das aus Ether isolierte Produkt das 1,4-Addukt **25** darstellt, allerdings mit Verunreinigungen, die einen Anteil an **24** nicht ausschließen. Leider ist die Stabilität von **9_A** in Ether geringer als in Tetrahydrofuran, was sich bei der durch die heterogene Reaktionsführung verlängerten Reaktionszeit deutlich bemerkbar macht.



Wie schon mitgeteilt⁵⁾, neigt 2-Cyclohexen-1-on im Vergleich zum Mesityloxid zu stärkerer 1,4-Addition. Tatsächlich addiert sich **9_A** an Cyclohexenon selbst in Tetrahydrofuran in 1,4-Stellung.

Weder im Addukt **27** (¹H-NMR) noch im 1,4-Diketon **28** (GC, IR) ließ sich 1,2-Addukt nachweisen. Offenbar wird jedoch im Isophoron der Angriff von **9_A** in 3-Stellung so verlangsamt, daß nur das 1,2-Addukt **26** isoliert wird⁷⁾.

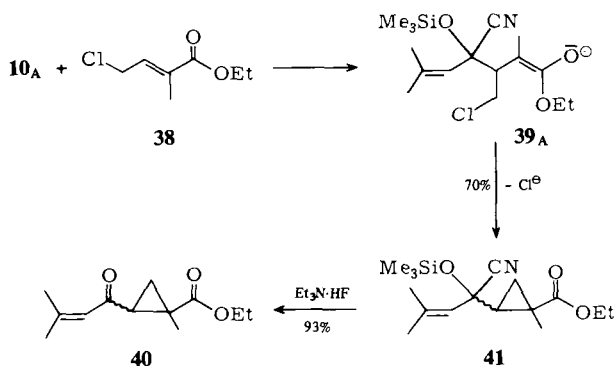
D. Nucleophile Acylierung von α,β -ungesättigten Estern

Die schon mit dem Anion **1_A** erprobte Addition an α,β -ungesättigte Carbonsäureester zu **6** ist auch auf umgepolte α,β -ungesättigte Aldehyde übertragbar. So reagiert **10_A** in vergleichbaren Ausbeuten mit den Estern **29**–**31** zu den Addukten **32**–**34**. Am günstigsten verhält sich der Crotonsäureester **30**. Während beim Acrylester **29** Polymerisationsreaktionen die Ausbeute stark drücken, wirkt im Zimtsäureester **31** der Phenylrest desaktivierend; an β,β -Diphenylacrylester erfolgt unter den angewandten Bedingungen keine Michael-Addition mehr. Aus den Addukten **32**–**34** setzt das bewährte Triethylamin-hydrofluoridreagens^{3,9)} unter milden Bedingungen fast quantitativ die 4-Oxocarbonester **35**–**37** frei.

Bemerkenswert verläuft die Reaktion des Anions **10_A** mit dem Ester **38**. Trotz des allylischen Halogens tritt unter den Standardbedingungen die Michael-Addition völlig in den Vordergrund.



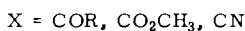
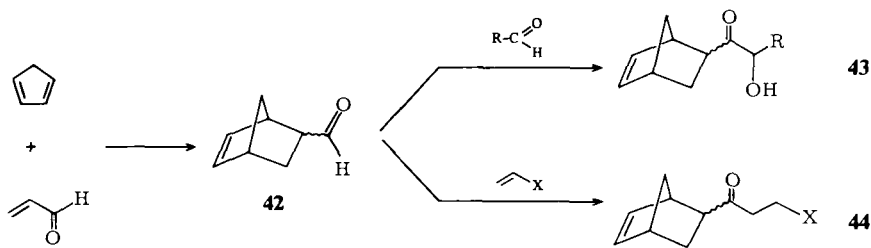
R ¹	R ²	R ³			
H	H	Et	29	32 (15%)	35 (91%)
H	CH ₃	Et	30	33 (76%)	36 (89%)
H	C ₆ H ₅	Et	31	34 (59%)	37 (96%)



Das Primäraddukt **39_A** schließt jedoch sofort den Ring zu **41**, aus dem sich das Cyclopropan **40** freisetzen läßt. Dieser Cyclopropanringschluß ist von ähnlichen Estern und anderen Nucleophilen bekannt¹⁰⁾, jedoch waren bisher keine α,β -ungesättigten Cyclopropylketone vom Typ **40** zugänglich. Mit Elektronenacceptoren substituierten Cyclopropanen kommt synthetische Bedeutung zu¹¹⁾.

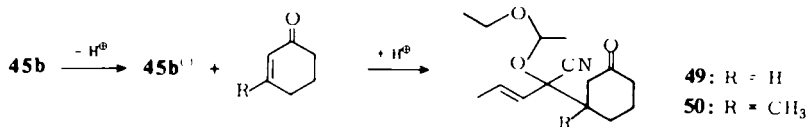
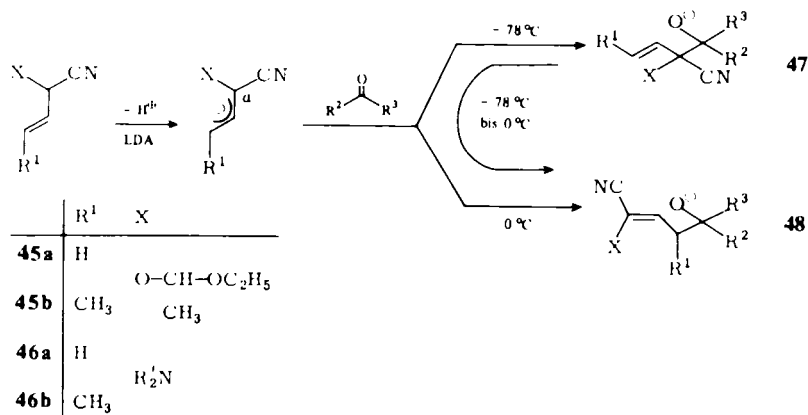
E. Vergleich mit bekannten Methoden der nucleophilen Acylierung von Carbonylverbindungen mit umgepolten α,β -ungesättigten Aldehyden

Die elegante katalytische Umpolung von Aldehyden mit Cyanid- oder besser Thiazoliumionen nach *Stetter*¹²⁾ ist auf α,β -ungesättigte Aldehyde nicht immer direkt anwendbar¹³⁾. Vor allem beim Acrolein muß die Doppelbindung durch Dienreaktion zu **42** blockiert werden. Dann sind nucleophile Acylierungen von Aldehyden zu **43**^{14a)} sowie Michael-Additionen an aktivierte in β -Stellung unsubstituierte Olefine zu **44**^{14b)} möglich. Anschließende Thermolyse setzt unter Retrodienreaktion die geschützte Doppelbindung wieder frei¹⁴⁾.



Die im Bereich aliphatischer Aldehyde breit anwendbare Dithianmethode¹⁵⁾ scheidet für die Umpolung α,β -ungesättigter Aldehyde aus, da diese mit Thiolen nur schwierig Dithiane bilden¹⁶⁾, so daß das gewünschte Nucleophil meist auf dem Umweg über Keten-dithioacetale erzeugt werden muß¹⁷⁾.

Dagegen lassen sich α,β -ungesättigte Aldehyde mit Blausäure und Ethylvinylether^{7,18)} bzw. Dialkylaminen¹⁹⁾ mit brauchbaren Ausbeuten in die deprotonierbaren Addukte **45** und **46** verwandeln.



Diese Anionen addieren bei -78°C Ketone reversibel nur in α -Stellung zu **47**, bei 0°C hingegen in γ -Stellung zu **48**. Eine Ausnahme bildet **45b**, dessen Anion erst bei 0°C zu **47** addiert^{7,19)}. Nur für **45b** sind einige Additionen an α,β -ungesättigte Ketone bekannt¹⁸⁾. In allen Fällen wird glatte 1,4-Addition berichtet, z. B. zu **49** und sogar zu **50**. Da der Reaktionsansatz erst nach Aufwärmen auf 0°C isoliert wurde, ist nicht sicher, ob eine reversible 1,2-Addition vorgelagert ist.

Wie man sieht, sind die nitrilaktivierten Derivate **45** und **46** für die hier besprochenen nucleophilen Acylierungen mit in Betracht zu ziehen, wenn man den reversiblen Charakter der α -Additionen berücksichtigt. Vorteile gegenüber den Siloxynitrilen **9** – **12** zeichnen sich jedoch bisher nicht ab.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung dieser Arbeit. M. Öller dankt außerdem dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums.

Experimenteller Teil

Geräte, Solventien, sowie allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV 1 – 4) vgl. Lit.¹⁾. Die angegebenen Siedepunkte entsprechen den Temperaturen im Kugelrohrföfen.

2-Phenyl-2-(trimethylsiloxy)-4-hexen-3-on (**13**): 1.69 g (10.0 mmol) **9** werden nach AAV 2¹⁾ mit 1.20 g (10.0 mmol) Acetophenon 1 h bei -78°C umgesetzt. Nach Aufarbeiten laut AAV 3¹⁾ werden 1.57 g (65%) **13** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $80^\circ\text{C}/0.01$ Torr erhalten.

IR (Film): 1687, 1623 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.13$ (s; 9H), 1.68 (s; 3H), 1.80 (m; 3H), 6.35 (m; 1H), 6.82 (m; 1H), 7.26 (m; 5H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}$ (262.4) Ber. C 68.66 H 8.45 Gef. C 68.76 H 8.61

4-Methyl-4-(triethylsilyloxy)-1-penten-3-on (**18**): 1.97 g (10.0 mmol) **11** werden laut AAV 2¹⁾ metalliert. Nach Zugabe von 0.66 g (12.0 mmol) Aceton wird die Reaktionsmischung auf -30°C erwärmt und analog AAV 3¹⁾ aufgearbeitet. Die Destillation ergibt 1.73 g (76%) **18** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. $80^\circ\text{C}/0.1$ Torr, die beim Stehenlassen glasartig erstarrt.

IR (Film): 1698, 1608 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.43$ –1.25 (m; 15H), 1.47 (s; 6H), 5.79 (dd, $J = 10$ Hz, $J = 2.5$ Hz; 1H), 6.43 (dd, $J = 17$ Hz; $J = 2.5$ Hz; 1H), 7.16 (dd, $J = 10$ Hz; $J = 17$ Hz; 1H). Die Verbindung ist sofort nach der Destillation spektroskopisch rein, zeigt allerdings bei der Elementaranalyse um 4% zu hohe C-Werte. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$ (228.4).

2-(Trimethylsilyloxy)-4-hexen-3-on (**19**): 1.69 g (10.0 mmol) **9** werden nach AAV 2¹⁾ mit 0.70 g (16 mmol) Acetaldehyd 30 min bei -78°C umgesetzt. Nach Aufarbeiten laut AAV 3 werden 1.31 g (71%) **19** mit Sdp. $100^\circ\text{C}/14$ Torr erhalten.

IR (Film): 1695, 1628 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.16$ (s; 9H), 1.32 (d; 3H), 1.88 + 1.99 (2s; 3H), 4.26 (q; 1H), 6.30–7.20 (m; 2H). Obwohl die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindung keine Verunreinigungen erkennen ließen, war keine befriedigende CH-Analyse erhältlich (vgl. Text S. 961). $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$ (186.3).

3,7,7-Trimethyl-5-oxo-2-(1-propenyl)-2,6-bis(trimethylsilyloxy)octannitril (**20**): 1.69 g (10.0 mmol) **9** werden mit 0.86 g (10.0 mmol) Pivalinaldehyd nach AAV 2¹⁾ umgesetzt. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf -30°C innerhalb von 2 h wird nach AAV 3¹⁾ aufgearbeitet. Filtration über eine kurze Säule (Al_2O_3 , Akt. III) mit Petrolether ergibt 1.25 g (63%) farblose Kristalle mit Schmp. 54°C .

IR (CCl_4): 1705, 1665 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.15$ + 0.19 (2s; 18H), 0.99 + 1.02 (2s; 12H), 1.81 (d; 3H), 2.25–2.96 (m; 3H), 3.60 (s; 1H), 5.32–6.30 (m; 2H). – MS: $m/e = 397$ (M^+).

$\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{NO}_3\text{Si}_2$ (397.7) Ber. C 60.40 H 9.88 N 3.52 Gef. C 60.30 H 9.95 N 3.48

2,5,5-Trimethyl-4-(triethylsilyloxy)-1-hexen-3-on (**23**): 2.11 g (10.0 mmol) **12** werden mit 0.95 g (11.0 mmol) Pivalinaldehyd nach AAV 2¹⁾ umgesetzt und nach AAV 3¹⁾ aufgearbeitet. Ausb. 1.86 g (69%) **23** mit Sdp. $90^\circ\text{C}/0.05$ Torr.

IR (Film): 1693, 1620 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.49$ –1.21 (m; 15H), 0.87 (s; 9H), 1.84 (dd; 3H), 4.48 (s; 1H), 5.76 (m; 1H), 6.01 (m; 1H). Trotz mehrfacher Reinigungsversuche konnte keine befriedigende CH-Analyse erhalten werden. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}$ (270.5).

5,7-Dimethyl-5-(trimethylsilyloxy)-2,6-octadien-4-on (**24**): 1.69 g (10.0 mmol) **9** werden nach AAV 2¹⁾ mit 0.89 g (10.0 mmol) Mesityloxid umgesetzt. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches in 1.5 h auf -60°C wird nach AAV 3¹⁾ aufgearbeitet. Ausb. 1.77 g (74%) **24** mit Sdp. $130^\circ\text{C}/16$ Torr.

IR (Film): 1690, 1656, 1621 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.08$ (s; 9H), 1.34 (s; 3H), 1.56 (d; 6H), 1.85 (d; 3H), 5.18 (m; 1H), 6.17–7.1 (m; 2H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$ (240.4) Ber. C 64.94 H 10.06 Gef. C 64.96 H 9.93

3,3-Dimethyl-5-oxo-2-(1-propenyl)-2-(trimethylsilyloxy)hexannitril (**25**): Aus **9** mit Mesityloxid, Ansatz und Versuchsführung wie oben, nur wird Ether als Lösungsmittel verwendet. Ausb. 1.60 g an **25**, einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. $65^\circ\text{C}/0.01$ Torr.

IR (Film): 1710, 1665 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.20$ (s; 9H), 1.13 (s; 6H), 1.85 (d; 3H), 2.20 (s; 3H), 2.55 (s; 2H), 5.30–6.35 (m; 2H). Die Verbindung zeigte streuende Analysenwerte (vgl. Text S. 962). $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Si}$ (267.4).

Tab. 1. Physikalische, spektroskopische und analytische Daten der nach der „Allgemeinen Arbeitsvorschrift“ aus den Extern hergestellten Verbindungen 32 – 37 sowie 40 und 41

Verbindung	Sdp. °C/Torr *) Ausb. g (%)	IR (Film) cm ⁻¹	¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃), δ (ppm)	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse C H N
4-Cyan-6-methyl-4-(trimethylsilyloxy)-5-heptensäure-ethylester (32)	120/0.05 0.42 (15)	1732 1665	0.22 (s; 9H), 1.25 (t; 3H), 1.82 (d; 6H), 2.00 – 2.95 (m; 4H), 4.11 (q; 2H), 5.17 (m; 1H)	C ₁₄ H ₂₇ NO ₃ Si (283.5)	Ber. 60.57 9.15 4.71 Gef. 60.50 9.14 4.74
4-Cyan-3,6-dimethyl-4-(trimethylsilyloxy)-5-heptensäure-ethylester (33)	100/0.01 2.25 (76)	1735 1663	0.21 (s; 9H), 1.09 (d; 3H), 1.25 (t; 3H), 1.87 (dd; 6H), 2.02 – 2.87 (m; 3H), 4.13 (q; 2H), 5.27 (m; 1H)	C ₁₅ H ₂₇ NO ₃ Si (297.5) M ⁺ = 297	Ber. 60.57 9.15 4.71 Gef. 60.50 9.14 4.74
4-Cyan-6-methyl-3-phenyl-4-(trimethylsilyloxy)-5-heptensäure-ethylester (34)	120/0.05 2.02 (59)	1737 1665	0.20 (s; 9H), 1.76 (dd; 6H), 2.82 – 3.15 (m; 2H), 3.42 – 3.88 (m; 1H), 3.55 (s; 3H), 5.20 (m; 1H), 7.28 (m; 5H)	C ₂₀ H ₂₉ NO ₃ Si (359.6)	***
6-Methyl-4-oxo-5-heptensäure-ethylester (35)	60/0.05 0.25 (91)	1732 1682 1614	1.20 (t; 3H), 1.97 (d; 6H), 2.65 (m; 4H), 4.10 (q; 2H), 6.05 (m; 1H)	C ₁₀ H ₁₆ O ₃ (184.2)	Ber. 65.19 8.75 Gef. 64.52 9.13
3,6-Dimethyl-4-oxo-5-heptensäure-ethylester (36)	60/0.04 1.34 (89)	1730 1685 1615	1.10 (d; 3H), 1.18 (t; 3H), 1.98 (d; 6H), 2.20 – 3.08 (m; 3H), 4.09 (q; 2H), 6.08 (m; 1H)	C ₁₁ H ₁₈ O ₃ (198.3) M ⁺ = 198	Ber. 66.64 9.15 Gef. 66.71 9.13
6-Methyl-4-oxo-3-phenyl-5-heptensäure-ethylester (37)	90/0.02 1.38 (96)	1730 1683 1615	1.98 (d; 6H), 2.52 (dd; 1H), 3.30 (dd; 1H), 3.65 (s; 3H), 4.21 (dd; 1H), 6.10 (m; 1H), 7.28 (s; 5H)	C ₁₅ H ₁₈ O ₃ (246.3) M ⁺ = 246	Ber. 73.15 7.37 Gef. 73.06 7.43
1-Methyl-2-(3-methyl-1-oxo-2-butenyl)-1-cyclopropan-carbonsäure-ethylester (40)	120/14 1.37 (93)	1721 1675 1615	0.95 – 1.52 (m; 8H), 1.96 (d; 6H), 2.47 (t; 1H), 4.08 (q; 2H), 6.11 (m; 1H)	C ₁₃ H ₁₈ O ₃ (210.3)	Ber. 68.55 8.63 Gef. 67.40 8.64
2-[1-Cyan-3-methyl-1-(trimethylsilyloxy)-2-butenyl]-1-methyl-1-cyclopropan-carbonsäure-ethylester (41)	85/0.01 2.18 (70)	1723 1665	0.20 (s; 9H), 0.95 – 1.40 (m; 6H), 1.41 (s; 3H), 1.80 (dd; 6H), 4.05 (q; 2H), 5.20 (m; 1H)	C ₁₆ H ₂₇ NO ₃ Si (309.5)	Ber. 62.09 8.79 4.52 Gef. 61.89 8.79 4.46

*) Temperatur des Kugelrohrfrens. – **) Die Verbindung wurde nach spektroskopischer Charakterisierung sofort weiter zum Keton umgesetzt.

3-[1-Cyan-1-(trimethylsilyloxy)-2-butenyl]-1-cyclohexanon (**27**): 1.69 g (10.0 mmol) **9** werden nach AAV 2¹⁾ mit 0.96 g (10.0 mmol) 2-Cyclohexen-1-on 2 h bei -78°C umgesetzt. Aufarbeitung nach AAV 3¹⁾ liefert 1.91 g (72%) **27** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $120^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr.

IR (Film): 1705, 1665 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.20$ (s; 9H), 1.25–2.50 (m; 12H), 5.17–6.39 (m; 2H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Si}$ (265.4) Ber. C 63.35 H 8.73 N 5.27 Gef. C 63.43 H 8.88 N 4.72

Hydrolyse von **27** nach AAV 5¹⁾ liefert 0.66 g (92%) 3-(1-Oxo-2-butenyl)-1-cyclohexanon (**28**) mit Sdp. $80^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr.

IR (Film): 1710, 1675, 1624 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.30$ –2.80 (m; 11H), 3.18 (m; 1H), 6.18 (m; 1H), 6.99 (m; 1H).

Reaktionen mit ungesättigten Estern

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1.84 g (10.0 mmol) **10** werden nach AAV 2¹⁾ mit 10.0 mmol der ungesättigten Esterkomponente umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach AAV 3¹⁾, die Hydrolyse zu den Ketonen nach AAV 6¹⁾. Ausbeuten, physikalische, spektroskopische und analytische Daten enthält Tab. 1.

- 1) VI. Mittel.: S. Hünig und M. Öller, Chem. Ber. **113**, 3803 (1980).
- 2) Aus der Dissertation M. Öller, Univ. Würzburg 1979.
- 3) K. Deuchert, U. Hertenstein, S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **112**, 2045 (1979).
- 4) S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **112**, 2062 (1979).
- 5) S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **113**, 302 (1980).
- 6) S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **113**, 324 (1980).
- 7) ^{7a)} R. M. Jacobson und G. P. Lahm, J. Org. Chem. **44**, 462 (1979). – ^{7b)} R. M. Jacobson, G. P. Lahm und J. W. Clader, ebenda **45**, 395 (1980).
- 8) I. N. Nazarov und L. N. Pinzina, J. Gen. Chem. USSR **20**, 2079 (1950) [Chem. Abstr. **46**, 11121i (1952)].
- 9) S. Hünig und G. Wehner, Synthesis **1975**, 391.
- 10) Vgl.: McCoy, J. Org. Chem. **25**, 2078 (1968); S. Torzi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **50**, 2825 (1977); R. D. Little, J. Am. Chem. Soc. **100**, 4607 (1978).
- 11) S. Danishefsky, Acc. Chem. Res. **12**, 66 (1979).
- 12) Übersicht: H. Stetter, Angew. Chem. **88**, 695 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 639 (1976).
- 13) H. Stetter, G. Hilboll und H. Kuhlmann, Chem. Ber. **112**, 84 (1979).
- 14) ^{14a)} H. Stetter und G. Dämbken, Synthesis **1980**, 309. – ^{14b)} H. Stetter und A. Landscheidt, Chem. Ber. **112**, 1410, 2419 (1979).
- 15) Übersicht über 2-Lithio-1,3-dithiane: D. Seebach, Synthesis **1969**, 17. D. Seebach und E. J. Corey, J. Org. Chem. **40**, 231 (1975).
- 16) A. Hoppmann, P. Weyerstahl und W. Zummack, Liebigs Ann. Chem. **768**, 1547 (1977).
- 17) D. Seebach, M. Kolb und B.-Th. Gröbel, Tetrahedron Lett. **1974**, 3171.
- 18) G. Stork und L. Maldonado, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5272 (1974).
- 19) R. M. Jacobson und J. W. Clader, Tetrahedron Lett. **1980**, 1205.

[225/80]