

## Lewis-Säure-bedingte $\alpha$ -*tert*-Alkylierung von Carbonsäuren und Carbonsäureestern

Manfred T. Reetz\*, Konrad Schwellnus, Friedhelm Hübner, Werner Massa\*  
und Roland E. Schmidt\*

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

Eingegangen am 1. März 1983

Carbonsäuren und Carbonsäureester lassen sich über die entsprechenden Keten-silylacetale **2** bzw. **4** mit tertiären Alkylhalogeniden oder Acetaten in Gegenwart von  $\text{ZnCl}_2$   $\alpha$ -*tert*-alkylieren. Die Methode funktioniert selbst dann noch, wenn die Produkte aufgrund der Anwesenheit von zwei benachbarten quartären C-Atomen sterisch gespannt sind (z. B. **5a–h**). Verbindungen mit zwei tertiären Alkylresten an einem C-Atom sind ebenfalls zugänglich, so z. B. Di(1-adamantyl)-essigsäure (**12f**); letztere kann in Di(1-adamantyl)keten (**14**) übergeführt werden. Das Ketenacetal **18** aus 4-*tert*-Butyl-1-cyclohexancarbonsäureester wird stereoselektiv von der äquatorialen Seite alkyliert, wie die Röntgenstrukturanalyse des Produkts **19** zeigt.

### Lewis Acid-mediated $\alpha$ -*tert*-Alkylation of Carboxylic Acids and Carboxylic Esters

Carboxylic acids and carboxylic esters can be  $\alpha$ -*tert*-alkylated via the corresponding ketene silyl acetals **2** and **4** using tertiary alkyl halides or acetates in the presence of  $\text{ZnCl}_2$ . The method is successful even if the products are sterically strained due to the presence of two neighboring quaternary C-atoms (e. g., **5a–h**). Compounds having two tertiary groups bonded to one C-atom are also accessible, e. g., di(1-adamantyl)acetic acid (**12f**); the latter can be converted into di(1-adamantyl)ketene (**14**). Ketene acetal **18** derived from 4-*tert*-butyl-1-cyclohexancarboxylic acid is alkylated stereoselectively from the equatorial direction, as shown by the X-ray structure determination of the product **19**.

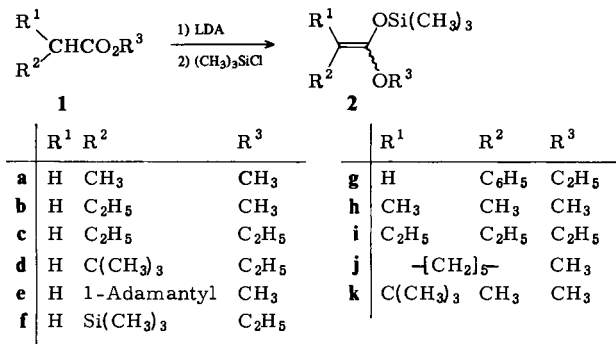
Die  $\alpha$ -Alkylierung von Carbonylverbindungen über die entsprechenden Enolat-Anionen ist eine wichtige C–C-Verknüpfungsmethode, gelingt jedoch nur mit  $\text{S}_{\text{N}}2$ -aktiven Alkylhalogeniden, Tosylaten oder Sulfaten<sup>1</sup>). Aufgrund der hohen Basizität der Agenzien erleiden tertiäre sowie manche sekundäre Alkylierungsmittel unerwünschte HX-Eliminierung<sup>1</sup>). Die Lösung dieses klassischen Problems läßt sich herbeiführen, indem die aus Carbonylverbindungen leicht zugänglichen und nur schwach basischen *O*-silylierten Derivate mit  $\text{S}_{\text{N}}1$ -aktiven Alkylierungsmitteln in Gegenwart von geeigneten Lewis-Säuren umgesetzt werden<sup>2</sup>). Nachdem wir zwei ausführliche Arbeiten über die  $\alpha$ -*tert*-Alkylierung von Ketonen veröffentlicht haben<sup>3</sup>), folgt nun unser Bericht über ähnliche Reaktionen von Carbonsäuren und Carbonsäureestern<sup>4</sup>). Verbindungen mit quartären C-Atomen verdienen theoretisches und praktisches Interesse<sup>5</sup>).

### Darstellung der Keten-silylacetale

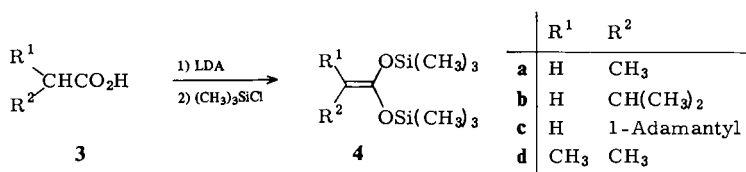
Die für die  $\alpha$ -*tert*-Alkylierung erforderlichen Keten-silylacetale **2** lassen sich nach Ainsworth durch Deprotonierung der entsprechenden Carbonsäureester **1** mit Lithium-

\*) Röntgenstrukturanalyse.

diisopropylamid (LDA)<sup>6)</sup> und Silylierung der dabei entstehenden Enolat-Anionen bequem herstellen (Ausb. 65–85%)<sup>7,8)</sup>. Sie fallen in der Regel als *Z/E*-Gemische an<sup>7,8,9)</sup>.

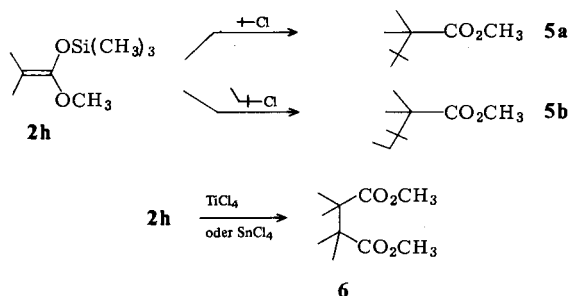


Ebenfalls von *Ainsworth* stammt eine Vorschrift, wonach Carbonsäuren **3** durch doppelte Deprotonierung bzw. Silylierung in die Bis(silyl)-Derivate **4** übergeführt werden können (Ausb. 53–80%)<sup>7,10)</sup>.



### Optimierung der $\alpha$ -*tert*-Alkylierung

Unter Verwendung von *tert*-Butylchlorid, *tert*-Pentylchlorid und dem Ketenacetal **2h** sowie verschiedener Lewis-Säuren wurde eine Teiloptimierung des  $\alpha$ -*tert*-Alkylierungsverfahrens vorgenommen<sup>9)</sup>.



Es zeigte sich, daß von den verschiedenen Lewis-Säuren lediglich ZnCl<sub>2</sub> die Bildung der gewünschten Produkte **5a, b** zu > 80% ermöglicht, wobei der Ersatz des ursprünglich benutzten Solvens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>4)</sup> durch CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub><sup>9)</sup> eine Steigerung des Umsatzes bewirkt. Die Reaktionen sind rascher in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, so daß tiefere Temperaturen gewählt

werden können, d. h. Bedingungen, unter denen weniger unerwünschte HCl-Eliminierung eintritt (Tab. 1). Im Fall von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  – die bei entsprechenden Alkylierungen von Silylenolethern aus Ketonen besonders wirksam sind<sup>3)</sup> – tritt oxidative Kupplung unter Bildung von **6** ein (> 80%), wobei vermutlich  $\text{TiCl}_3$  bzw.  $\text{SnCl}_2$  gebildet wird<sup>9,10)</sup>. Das elektronenreiche **2h** scheint ein besonders guter Elektronen-Donor zu sein.

Tab. 1. Optimierung der  $\alpha$ -*tert*-Alkylierung von **2h**

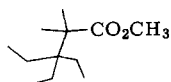
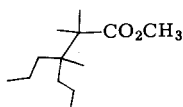
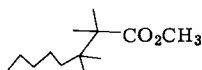
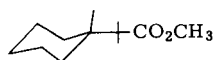
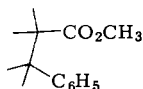
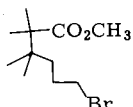
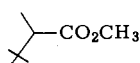
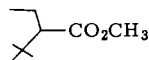
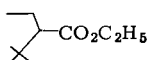
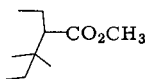
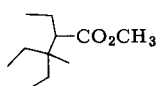
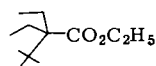
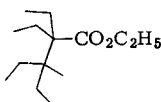
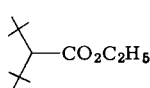
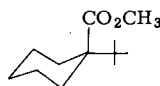
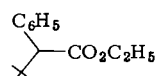
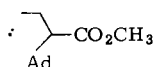
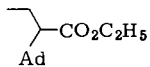
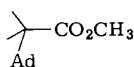
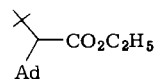
| Alkylierungs-<br>mittel    | Lewis-<br>Säure<br>(mol-%) | Solvens                  | Temp.<br>[°C] | Reakt.-<br>Zeit<br>[h] | % Umsatz<br>zu <b>5a</b><br>bzw. <b>5b</b> |
|----------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------|------------------------|--|
| <i>tert</i> -Butylchlorid  | $\text{TiCl}_4$<br>(100)   | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | -55           | 3                      | < 10                                       |
| <i>tert</i> -Butylchlorid  | $\text{SnCl}_4$<br>(30)    | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | RT            | 20                     | ≈ 60                                       |
| <i>tert</i> -Butylchlorid  | $\text{SnCl}_4$<br>(10)    | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 0             | 15                     | < 5  |
| <i>tert</i> -Butylchlorid  | $\text{SnCl}_4$<br>(100)   | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 0             | 2                      | < 5  |
| <i>tert</i> -Butylchlorid  | $\text{ZnCl}_2$<br>(30)    | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | RT            | 5                      | ≈ 85                                       |
| <i>tert</i> -Butylchlorid  | $\text{ZnCl}_2$<br>(7)     | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | RT            | 5                      | ≈ 85                                       |
| <i>tert</i> -Butylchlorid  | $\text{ZnCl}_2$<br>(20)    | - a)                     | RT            | 10                     | ≈ 80                                       |
| <i>tert</i> -Pentylchlorid | $\text{ZnCl}_2$<br>(20)    | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | RT            | 4                      | ≈ 75                                       |
| <i>tert</i> -Pentylchlorid | $\text{ZnCl}_2$<br>(20)    | Ether                    | RT            | 4                      | 0  |
| <i>tert</i> -Pentylchlorid | $\text{ZnCl}_2$<br>(20)    | $\text{CH}_3\text{CN}$   | RT            | 4                      | ≈ 20                                       |
| <i>tert</i> -Pentylchlorid | $\text{ZnCl}_2$<br>(20)    | $\text{CH}_3\text{NO}_2$ | -20           | 4                      | > 90                                       |

a) Kein Solvens.

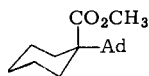
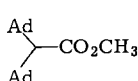
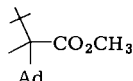
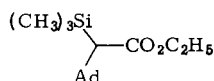
### $\alpha$ -*tert*-Alkylierung von Keten-alkylsilylacetalen 2

Mit Hilfe des obigen  $\alpha$ -*tert*-Alkylierungsverfahrens wurden die Verbindungen **5a** – **z** hergestellt, wobei sich die Angaben in Klammern auf die Ausbeute an isoliertem Produkt bzw. das Lösungsmittel beziehen. Alle Reaktionen wurden mit Ketenacetalen **2** und den entsprechenden tertiären Alkylhalogeniden in Gegenwart von katalytischen Mengen  $\text{ZnCl}_2$  durchgeführt.

Die Ergebnisse machen die Möglichkeiten und Grenzen der Methode sichtbar. Obwohl nicht in allen Fällen getestet, hat  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  als Solvens einen außerordentlich positiven Einfluß auf die Ausbeute an alkyliertem Produkt. So ist denkbar, daß bei einigen, lediglich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchgeführten Reaktionen Ausbeutesteigerungen möglich sind. Dies wird z. B. dadurch deutlich, daß die sterisch gespannte Verbindung **5o** immerhin noch zu 13% isoliert werden konnte, während nach dem ursprünglichen Verfahren in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  keine C – C-Verknüpfung zu erzielen war<sup>11)</sup>.

**5c** (29%; CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)**5d** (67%; CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)**5e** (49%; CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)**5f** (28%; CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)**5g** (57%; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)**5h** (35%; CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)**5i** (72%; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)**5j** (64%; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)**5k** (66%; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)**5l** (51%; CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)**5m** (52%; CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)**5n** (28%; CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)**5o** (13%; CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)**5p** (18%; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)**5q** (47%; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)**5r** (35%; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)**5s** (85%; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)**5t** (76%; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)**5u** (71%; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)**5v** (70%; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

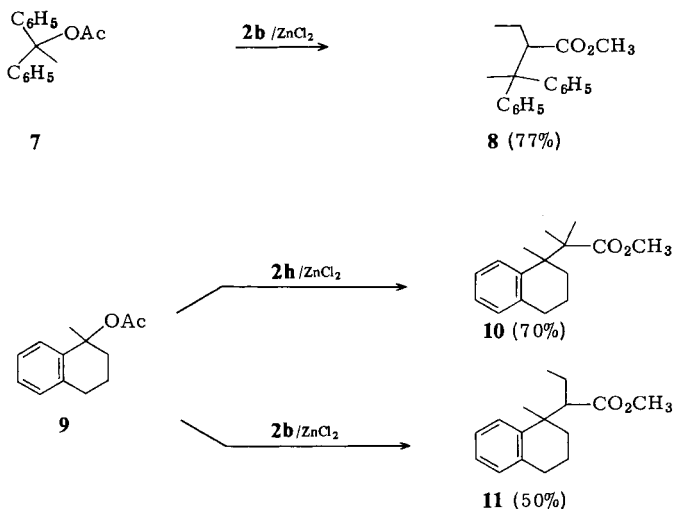
Ad = 1-Adamantyl

**5w** (80%; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)**5x** (63%; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)**5y** (51%; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)**5z** (33%; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Nimmt die Verzweigung des *tert*-Alkylhalogenids zu, so sinkt die Ausbeute von **5**. Dies hängt damit zusammen, daß olefinbildende HX-Eliminierung in den Vordergrund tritt. Dennoch dürften viele der Verbindungen auf anderem Weg schlecht oder gar nicht zugänglich sein. Interessanterweise können Ester hergestellt werden, die am  $\alpha$ -C-Atom *zwei* tertiäre Reste tragen (vgl. **5p, v, x, y**). Dabei gelingt die Einführung einer 1-Adamantylgruppe als zweiter Rest besonders leicht, da konkurrierende HX-Eliminierung nicht möglich ist. Ferner sind Verbindungen mit zwei benachbarten quartären C-Atomen (hexasubstituierte Ethane) leicht zugänglich. Sogar octasubstituierte

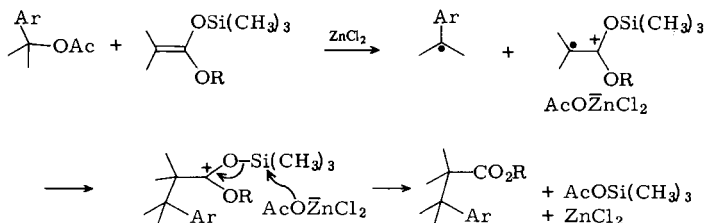
Propane (vgl. **5y**) können hergestellt werden. Eine deutliche Grenze der Methode bezieht sich auf die potentielle  $\alpha$ -*tert*-Alkylierung des Grundkörpers, also des Essigsäureesters. Das entsprechende Keten-alkylsilylacetal erleidet eine rasche  $\text{ZnX}_2$ -bedingte Umlagerung zu (Trimethylsilyl)essigsäure-alkylester, der nicht mehr zur Alkylierung befähigt ist<sup>9</sup>. In solchen Fällen empfiehlt es sich, Malonsäureester zu alkylieren und eine Decarboxylierung anzuschließen<sup>12</sup>.

Zur Prüfung der Frage, ob auch tertiäre *Acetate* als Alkylierungsmittel wirksam sind, wurde *tert*-Butylacetat mit **2h** in Gegenwart von  $\text{ZnX}_2$  umgesetzt<sup>9</sup>. Im Fall von  $\text{ZnCl}_2$  konnte **5a** zu 40% isoliert werden, so daß sich gegenüber *tert*-Butylchlorid kein Vorteil ergibt. Anders ist es bei den basenempfindlichen arylsubstituierten Chloriden bzw. Acetaten. Überraschenderweise ließen sich die Reaktionen **7**  $\rightarrow$  **8** und **9**  $\rightarrow$  **10** bzw. **11** relativ glatt realisieren.



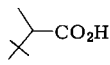
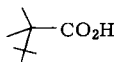
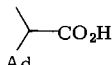
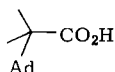
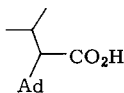
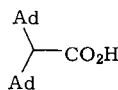
Da weder die Acetate **7** und **9**, noch die entsprechenden tertiären Chloride mit den weniger basischen Silylenolethern aus *Ketonen* analoge C–C-Verknüpfungen eingehen (lediglich Eliminierung)<sup>13</sup>, sind die obigen Ergebnisse nicht leicht zu verstehen. Möglicherweise handelt es sich nicht um rein ionische<sup>2</sup>, sondern um radikalische Prozesse<sup>9</sup> (Schema 1).

Schema 1

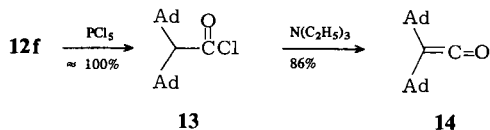


**$\alpha$ -*tert*-Alkylierung von Keten-disilylacetalen 4**

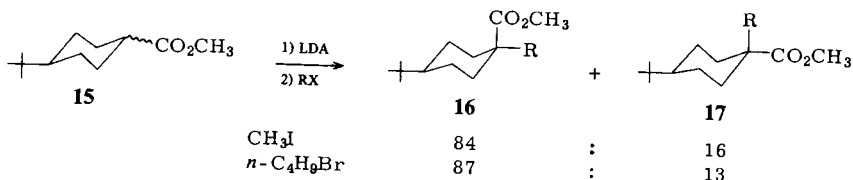
Die  $\text{ZnCl}_2$ -bedingte  $\alpha$ -Alkylierung von Keten-disilylacetalen **4** sollte nach der wäßrigen Aufarbeitung direkt die entsprechenden Carbonsäuren liefern. Tatsächlich gelang so die Darstellung von **12a** – **f**; die nicht-optimierten Ausbeuten liegen niedriger als im Fall der Ester.

**12a** (18%)**12b** (45%)**12c** (31%)**12d** (54%)**12e** (59%)**12f** (67%)**Darstellung von Di(1-adamantyl)keten**

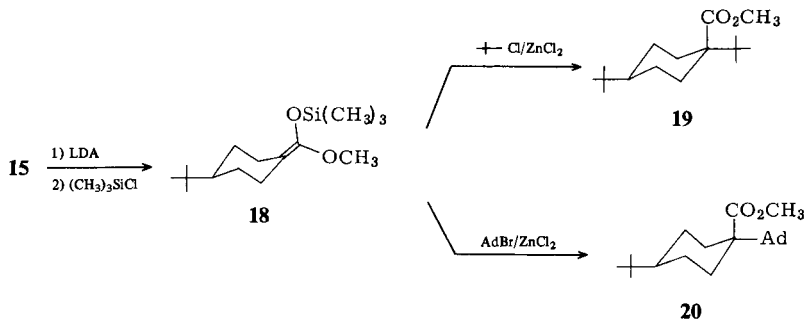
Angesichts des einfachen Zugangs zu den neuen Di(1-adamantyl)-Derivaten **5x** bzw. **12f**, lag es nahe, das theoretisch interessante und ebenfalls in der Literatur noch nicht beschriebene Di(1-adamantyl)keten (**14**) zu synthetisieren. Da die Hydrolyse des sperrigen Esters **5x** auch unter drastischen Bedingungen (Kalium-*tert*-butylat in DMSO)<sup>14</sup> nur 56% **12f** lieferte<sup>9</sup>, wurden größere Mengen der Säure direkt über das Keten-disilylacetal **4c** dargestellt. Die Überführung in das Säurechlorid **13** gelang mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  nur zu etwa 20%<sup>9</sup>, im Gegensatz zur quantitativen Reaktion mit  $\text{PCl}_5$ . Die Triethylamin-bedingte HCl-Eliminierung führte zum gewünschten Produkt **14**, welches eine Verwandtschaft mit dem von *Newman*<sup>15</sup> erstmals dargestellten Di(*tert*-butyl)keten aufweist.

**Stereochemie der  $\alpha$ -*tert*-Alkylierung von Cyclohexancarbonsäureestern**

Die Frage, ob konformativ starre Cyclohexancarbonsäureester und verwandte Verbindungen über ihre deprotonierte Form von der axialen oder äquatorialen Seite alkyliert werden, wurde verschiedentlich beantwortet. Während doppelt anionisierte 4-*tert*-Butyl-1-cyclohexancarbonsäure bei der Reaktion mit Methylidid nur geringe Diastereoselektivität aufweist, wird nach *Krapcho* das Mono-Anion des Esters **15** überwiegend von der äquatorialen Seite alkyliert<sup>16</sup>. Allerdings drehen sich die Verhältnisse im Fall der Natrium- und Kalium-Salze um<sup>16</sup>. Bevorzugter äquatorialer Angriff findet statt bei den Anionen von 1-Acetyl-<sup>17</sup>, 1-Cyan-<sup>18</sup> und 1-(2-Benzothiazolyl)-<sup>19</sup> Derivaten des 4-*tert*-Butylcyclohexans, obgleich das Ausmaß der Diastereoselektivität in der Regel geringer ist.



Mit dem Ziel, die Stereochemie der ZnX<sub>2</sub>-bedingten  $\alpha$ -*tert*-Alkylierung zu untersuchen, synthetisierten wir zunächst das aus **15** zugängliche Ketenacetal **18**. Die Alkylierung mit *tert*-Butylchlorid und 1-Adamantylbromid lieferte jeweils nur *ein* Alkylierungsprodukt **19** und **20** mit einem Umsatz von 67% bzw. 80%.



Die Vermutung, daß es sich um streng äquatoriale Alkylierungen handelt, konnte mit den gängigen spektroskopischen Methoden nicht eindeutig bewiesen werden<sup>9)</sup>. Deshalb wurde im Fall von **19** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Abb. 1 zeigt, daß die Zuordnung **19** korrekt ist. Bindungslängen, Winkel und weitere Daten sind im Experimentellen Teil enthalten. Wir nehmen an, daß es sich im Fall der Adamantylie- rung ebenfalls um das äquatorial alkylierte Produkt **20** handelt.

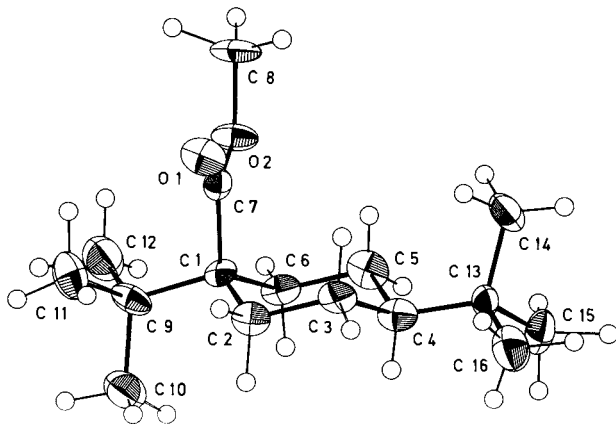


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung eines Moleküls von **19**. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die H-Atome sind mit willkürlichen Radien gezeichnet

Postuliert man, daß das Ketenacetal aus der Sesselform **18** heraus reagiert, so dürften für die Diastereoselektivität zwei Faktoren besonders wichtig sein. Der axiale Angriff wird durch die axial stehenden H-Atome an den 3- und 5-Positionen behindert (1,3-Wechselwirkung), der äquatoriale Angriff durch die 2,6-H-Atome (Torsionsspannung). Die sterische 1,3-Wechselwirkung mit dem „großen“ Alkylierungsmittel bedingt einen größeren Energiebetrag, so daß nur äquatorialer Angriff resultiert.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

## Experimenteller Teil

Alle Alkylierungen wurden in trockenen Apparaturen unter gereinigtem Stickstoff mit wasserfreien Lewis-Säuren durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren absolutiert. 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 sowie im Mikroanalytischen Labor *Beller* (Göttingen) ausgeführt.

### Darstellung der Ketenacetale

Die Methode von *Ainsworth*<sup>7)</sup> wurde auch zur Darstellung folgender Verbindungen herangezogen:

1) *1-Ethoxy-2-ethyl-1-(trimethylsiloxy)-1-buten (2i)*: 100-mmol-Ansatz. Ausb. 15.8 g (73%). Sdp. 74–75°C/15 Torr. – IR (Film): 1690  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.1 (s; 9H), 0.82 (t,  $J$  = 7 Hz; 6H), 1.1 (t,  $J$  = 7 Hz; 3H), 1.80 und 1.86 (jeweils q,  $J$  = 7 Hz; zusammen 4H), 3.31 (q,  $J$  = 7 Hz; 2H). – MS:  $m/e$  = 216 ( $\text{M}^+$ , 16%), 201 (25), 98 (12), 83 (100), 73 (82).

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$  (216.4) Ber. C 61.05 H 11.18 Gef. C 60.98 H 11.33

2) *1-Methoxy-2,3,3-trimethyl-1-(trimethylsiloxy)-1-buten (2k)*: 44-mmol-Ansatz. Ausb. 5.0 g (56%). Sdp. 81–84°C/15 Torr. – IR (Film): 1665  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.1 (s; 9H), 0.98 (s; 9H), 1.4 (s; 3H), 3.4 (s; 3H). – MS:  $m/e$  = 216 ( $\text{M}^+$ , 13%), 201 (26), 97 (100), 73 (47), 69 (26).

3) *2-(1-Adamantyl)-1,1-bis(trimethylsiloxy)ethen (4c)*: 120-mmol-Ansatz. Ausb. 31.7 g (78%). Sdp. 105–108°C/10<sup>-3</sup> Torr. – IR (Film): 1670  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.2 (s; 18H), 1.5–2.0 (m; 15H), 3.2 (s; 1H). – MS:  $m/e$  = 340 ( $\text{M}^+$  + 2, 8%), 339 ( $\text{M}^+$  + 1, 76), 338 ( $\text{M}^+$ , 76), 251 (21), 147 (49), 135 (84), 73 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}_2$  (338.7) Ber. C 63.84 H 10.12 Gef. C 63.79 H 10.15

4) *1-tert-Butyl-4-[methoxy(trimethylsiloxy)methylen]cyclohexan (18)*: 55-mmol-Ansatz. Ausb. nach Destillation mit 1-m-Drehbandkolonne (73–75°C/17 Torr) 6.3 g (42%). – IR (Film): 1700  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.2 (s; 9H), 0.81 (s; 9H), 0.8–1.1 (m; 3H), 1.3–1.9 (m; 4H), 2.27–2.73 (m; 2H), 3.43 (s; 3H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}$  (270.5) Ber. C 66.61 H 11.18 Gef. C 66.53 H 11.33

### Standardverfahren zur $\alpha$ -*tert*-Alkylierung mit *tert*-Alkylhalogeniden und Acetaten

Alle Reaktionen werden in trockenen Apparaturen unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Wasserfreies  $\text{ZnCl}_2$  wird im ausgeheizten Kolben im Stickstoffstrom aufgeschmolzen, die



glasige Schicht nach dem Abkühlen von der Wandung des Kolbens gekratzt und trockenes Lösungsmittel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) zugegeben. Durch heftiges Rühren (Magnetrührer) oder Schütteln wird eine möglichst feine Verteilung erreicht.

#### Variante A

Etwa 3 mmol  $\text{ZnCl}_2$  werden wie oben beschrieben in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kleingerührt. Dazu werden bei Raumtemp. über eine trockene Spritze 10 mmol des Ketenacetals **2** oder **4**, gefolgt von 10 mmol des *tert*-Alkylhalogenids oder Acetals unter Rühren zugegeben. Im Fall von arylsubstituierten Alkylierungsmitteln wird das Chlorid oder Acetat in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und bei 0 °C zugegeben. Die Reaktion ist meist innerhalb von 5 h beendet, es kann jedoch auch über Nacht nachgerührt werden. Die Reaktionslösung wird auf 100 ml Wasser gegeben (bei der Darstellung der Säuren aus **4**: 6 N HCl), ausgeschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird zweimal mit je 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Solvens wird abgezogen und der Rückstand destilliert oder kristallisiert. In einigen Fällen wird mit Flüssigkeitschromatographie getrennt (Lobar-Säulen der Fa. Merck; Petrolether (40–60°)/Ether im Verhältnis 10:1). Diese Vorschrift ist für Ansätze von 10–100 mmol geeignet. Eine nicht-wäßrige Aufarbeitung ist ebenfalls möglich und führt zum gleichen Ergebnis. Dazu wird die Reaktionslösung auf eine ca. 15 cm lange Kieselgelsäule gegeben und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgespült. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. destilliert.

#### Variante B

Es wird wie oben verfahren, jedoch die Reaktionspartner in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  bei –25 °C etwa 4 h gerührt. Dann wird 4–5 h bei 0 °C nachgerührt und mit Wasser wie oben aufgearbeitet ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zum Ausschütteln).

1) 2,2,3,3-Tetramethylbuttersäure-methylester (**5a**)<sup>20</sup>: Variante A mit *tert*-Butylchlorid: Ausb. 65%. Sdp. 107–109 °C/105 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.92 (s; 9H), 1.1 (s; 6H), 3.7 (s; 3H).

2) 2,2,3,3-Tetramethylvaleriansäure-methylester (**5b**): Variante B mit *tert*-Pentylchlorid: Ausb. 76% (Variante A: 38%), durch Kugelrohrdestillation (75 °C/13 Torr) isoliert. – IR (Film): 1725  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.86 (s; 6H, überlagert von t, *J* = 7 Hz; 3H), 1.13 (s; 6H), 1.27 (q, *J* = 7 Hz; 2H), 3.77 (s; 3H). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.72, 21.2, 29.0, 37.6, 48.9, 51.0, 177.8. – MS: *m/e* = 157 (3%), 143 (4), 102 (100), 79 (33), 71 (37), 57 (29), 43 (50).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (172.3) Ber. C 69.72 H 11.70 Gef. C 69.80 H 11.92

3) 3,3-Diethyl-2,2-dimethylvaleriansäure-methylester (**5c**): Variante B mit 3-Chlor-3-ethylpentan: Ausb. 29% (Variante A: 19%), durch Flüssigkeitschromatographie isoliert. – IR (Film): 1728  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.82 (t, *J* = 7 Hz; 9H), 1.15 (s; 6H), 1.45 (q, *J* = 7 Hz; 6H), 3.53 (s; 3H). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.6, 23.5, 26.5, 42.2, 49.1, 51.2, 178.4. – MS: *m/e* = 171 (22%), 111 (27), 102 (99), 97 (14), 93 (19), 65 (27), 57 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (200.3) Ber. C 71.95 H 12.08 Gef. C 72.02 H 11.94

4) 2,2,3-Trimethyl-3-propylhexansäure-methylester (**5d**): Variante B mit 4-Chlor-4-methylheptan: Ausb. 67% (Variante A: 12%), durch Kugelrohrdestillation (70 °C/0.01 Torr) isoliert. – IR (Film): 1728  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.8 (m; 6H, und s; 3H), 1.06 (s; 6H), 1.1–1.35 (m; 8H), 3.62 (s; 3H). – MS: *m/e* = 171 (9%), 113 (6), 111 (13), 102 (100), 71 (33), 69 (12), 57 (37), 43 (24).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (214.4) Ber. C 72.84 H 12.23 Gef. C 72.91 H 12.44

5) 2,2,3,3-Tetramethyloctansäure-methylester (**5e**): Variante B mit 2-Chlor-2-methylheptan: Ausb. 49% (Variante A: 23%), durch Kugelrohrdestillation (75 °C/0.01 Torr) isoliert. – IR (Film): 1727  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.81 (s; 6H), 1.06 (s; 6H), 1.0–1.3 (m; 11H), 3.56

(s; 3H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.1, 18.1, 20.6, 22.0, 38.3, 40.1, 51.0, 178.0$ . – MS:  $m/e = 155$  (1.5%), 102 (100), 73 (12), 71 (18), 57 (31), 43 (18), 41 (13).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (214.4) Ber. C 72.84 H 12.23 Gef. C 73.14 H 12.24

6)  $\alpha, \alpha, 1$ -Trimethyl-1-cyclohexanessigsäure-methylester (5f): Variante B mit 1-Chlor-1-methylcyclohexan: Ausb. 28% (Variante A: 10%), durch Flüssigkeitschromatographie isoliert. – IR (Film):  $1725\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.88$  (s; 3H), 1.06 (s; 6H), 1.1–1.6 (m; 10H), 3.56 (s; 3H). – MS:  $m/e = 139$  (5%), 102 (100), 97 (60), 87 (11), 57 (11), 55 (77).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (198.3) Ber. C 72.67 H 11.18 Gef. C 72.46 H 11.01

7) 2,2,3-Trimethyl-3-phenylbuttersäure-methylester (5g): Variante A mit 2-Chlor-2-phenylpropan: Ausb. 57%, durch Kugelrohrdestillation ( $65^\circ\text{C}/0.03$  Torr) isoliert. – IR (Film):  $1720\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.1$  (s; 6H), 1.45 (s; 6H), 3.47 (s; 3H), 7.1–7.37 (m; 5H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.0, 24.8, 42.5, 48.9, 51.0, 125.9, 127.2, 127.6, 145.8, 177.1$ . – MS:  $m/e = 220$  (2%), 120 (19), 119 (100), 102 (15), 91 (30), 41 (16).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (220.3) Ber. C 76.33 H 9.15 Gef. C 75.86 H 9.13

8) 6-Brom-2,2,3,3-tetramethylhexansäure-methylester (5h): Variante B mit 1-Brom-4-chlor-4-methylpentan: Ausb. 35% (Variante A: 12%), durch Flüssigkeitschromatographie isoliert. – IR (Film):  $1720\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.83$  (s; 6H), 1.1 (s; 6H), 1.2–1.9 (m; 4H), 3.36 (t,  $J = 7$  Hz; 2H), 3.68 (s; 3H). – MS:  $m/e = 251$  (2.9%), 249 (3.3), 207 (10), 205 (10), 163 (27), 162 (26), 143 (24), 103 (50), 102 (100), 87 (61), 84 (52), 83 (100), 73 (99), 70 (33), 63 (64), 57 (98), 55 (100), 43 (100), 41 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BrO}_2$  (265.2) Ber. C 49.82 H 7.98 Gef. C 50.43 H 8.27

9) 2,3,3-Trimethylbuttersäure-methylester (5i): Variante A mit *tert*-Butylchlorid: Ausb. 72%, durch Vakuumdestillation ( $83\text{--}85^\circ\text{C}/90$  Torr) isoliert. – IR (Film):  $1735\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.88$  (s; 9H), 1.02 (d,  $J = 7$  Hz; 3H), 2.12 (m; 1H), 3.49 (s; 3H). – MS:  $m/e = 113$  (5%), 88 (100), 85 (13), 73 (43), 69 (13), 57 (63), 44 (21), 42 (44).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$  (144.2) Ber. C 66.63 H 11.18 Gef. C 66.51 H 11.26

10) 2-Ethyl-3,3-dimethylbuttersäure-methylester (5j): Variante A mit *tert*-Butylchlorid: Ausb. 64%, durch Vakuumdestillation ( $93\text{--}95^\circ\text{C}/80$  Torr) isoliert. – IR (Film):  $1735\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.90$  (s; 9H), 0.92 (t,  $J = 7$  Hz; 3H), 1.30–2.16 (m; 3H), 3.60 (s; 3H). – MS:  $m/e = 102$  (100%), 99 (10), 87 (98), 83 (14), 73 (14), 57 (84), 55 (16), 44 (13).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$  (158.2) Ber. C 68.31 H 11.46 Gef. C 68.05 H 11.34

11) 2-Ethyl-3,3-dimethylbuttersäure-ethylester (5k): Variante A mit *tert*-Butylchlorid: Ausb. 66%, durch Vakuumdestillation ( $106\text{--}107^\circ\text{C}/80$  Torr) isoliert. – IR (Film): 2960, 1730, 1430, 1370,  $1150\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.90$  (s; 9H), 0.92 (t,  $J = 7$  Hz; 3H), 1.20 (t,  $J = 7$  Hz; 3H), 1.43–2.3 (m, 3H), 3.60 (q,  $J = 7$  Hz, 2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (172.3) Ber. C 69.72 H 11.70 Gef. C 69.45 H 11.55

12) 2-Ethyl-3,3-dimethylvaleriansäure-methylester (5l): Variante B mit *tert*-Pentylchlorid: Ausb. 51% (Variante A: 44%), durch Kugelrohrdestillation ( $60^\circ\text{C}/13$  Torr) isoliert. – IR (Film):  $1735\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.77$  (t,  $J = 7$  Hz; 6H, und s; 6H), 1.05–1.77 (m; 4H), 2.2 (m; 1H), 3.57 (s; 3H). – MS:  $m/e = 157$  (2%), 143 (5), 141 (4), 102 (100), 87 (10), 73 (19), 71 (38), 57 (16), 55 (16), 43 (5), 41 (18).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (172.3) Ber. C 69.72 H 11.70 Gef. C 69.76 H 11.96

13) 2,3-Diethyl-3-methylvaleriansäure-methylester (5m): Variante B mit 3-Chlor-3-methylpentan: Ausb. 52% (Variante A: 16%), durch Kugelrohrdestillation ( $90\text{--}100^\circ\text{C}/6$  Torr) isoliert.

– IR (Film): 1735  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.74$  (s; 3H), 0.65–0.9 (m; 9H), 1.0–1.58 (m; 6H), 2.13 (m; 1H), 3.52 (s; 3H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.6, 12.8, 19.9, 20.9, 28.5, 29.2, 37.8, 50.6, 54.6, 176.0$ . – MS:  $m/e = 157$  (9%), 127 (4), 102 (100), 97 (25), 87 (41), 85 (26), 55 (20), 43 (42), 41 (19).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (186.3) Ber. C 70.92 H 11.91 Gef. C 71.06 H 12.16

14) *2-(1,1-Dimethylethyl)-2-ethylbuttersäure-ethylester* (5n): Variante B mit *tert*-Butylchlorid: Ausb. 28%, durch Flüssigkeitschromatographie isoliert. – IR (Film): 1720  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.88$  (t,  $J = 7$  Hz; 6H), 0.94 (s; 9H), 1.25 (t,  $J = 7$  Hz; 3H), 1.55–1.85 (m; 4H), 4.10 (q,  $J = 7$  Hz; 2H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.4, 14.2, 23.1, 27.7, 36.4, 54.6, 59.5, 176.1$ . – MS:  $m/e = 144$  (100%), 129 (47), 101 (31), 71 (29), 57 (57), 55 (13), 43 (13), 41 (21), 29 (29).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (200.3) Ber. C 71.95 H 12.08 Gef. C 71.72 H 12.38

15) *2,2,3-Triethyl-3-methylvaleriansäure-ethylester* (5o): Variante B mit 3-Chlor-3-methylpentan: Ausb. 13%, durch Flüssigkeitschromatographie isoliert. – IR (Film): 1720  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.81$  (t,  $J = 7.5$  Hz; 6H), 0.87 (t,  $J = 7.5$  Hz; 6H), 0.87 (s; 3H), 1.25 (t,  $J = 7.2$  Hz; 3H), 1.43 (q,  $J = 7.3$  Hz; 4H), 1.48 (ABX-System,  $J_{\text{AB}} = 14.5$  Hz,  $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 7.2$  Hz; 4H), 4.08 (q,  $J = 7.1$  Hz; 2H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.7, 10.6, 14.1, 20.5, 23.6, 28.3, 41.4, 56.2, 59.6, 176.4$ . – MS:  $m/e = 199$  (12%), 144 (100), 129 (32), 101 (16), 85 (38), 69 (13), 57 (11), 55 (10), 43 (46).

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$  (228.4) Ber. C 73.63 H 12.36 Gef. C 73.73 H 12.66

16) *2-(1,1-Dimethylethyl)-3,3-dimethylbuttersäure-ethylester* (5p): Variante A mit *tert*-Butylchlorid: Ausb. 18%, durch Gaschromatographie isoliert. – IR (Film): 1730  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.01$  (s; 18H), 1.21 (t,  $J = 7$  Hz; 3H), 2.06 (s; 1H), 4.02 (q,  $J = 7$  Hz; 2H). – MS:  $m/e = 155$  (3%), 144 (19), 129 (100), 101 (34), 83 (9), 57 (56), 42 (19).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (200.3) Ber. C 71.94 H 12.08 Gef. C 72.04 H 11.80

17) *1-(1,1-Dimethylethyl)-1-cyclohexancarbonsäure-methylester* (5q): Variante A mit *tert*-Butylchlorid: Ausb. 47%, durch Vakuumdestillation (105°C/15 Torr) isoliert. – IR (Film): 1720  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.93$  (s; 9H), 1.03–2.37 (m; 10H), 3.71 (s; 3H). – MS:  $m/e = 142$  (100%), 113 (14), 87 (3), 81 (10), 74 (12), 57 (27), 42 (17).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (198.3) Ber. C 72.67 H 11.18 Gef. C 72.90 H 11.20

18)  $\alpha$ -*1-(1-Dimethylethyl)phenyllessigsäure-ethylester* (5r): Variante A mit *tert*-Butylchlorid: Ausb. 35%, durch Vakuumdestillation (70–71°C/0.07 Torr) isoliert. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.96$  (s; 9H), 1.18 (t,  $J = 7$  Hz; 3H), 3.27 (s; 1H), 4.04 (q,  $J = 7$  Hz; 2H), 7.08–7.40 (m; 5H). – MS:  $m/e = 164$  (100%), 147 (9), 136 (54), 118 (16), 91 (29), 57 (25), 42 (15).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (220.3) Ber. C 76.33 H 9.15 Gef. C 76.70 H 9.20

19) *2-(1-Adamantyl)buttersäure-methylester* (5s): Variante A mit 1-Bromadamantan. Ausb. 85%, durch Kugelrohrdestillation (120°C/0.4 Torr) isoliert. – IR (Film): 1728  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.74$ –1.03 (m; 3H), 1.20–2.20 (m; 18H), 3.66 (s; 3H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (236.4) Ber. C 76.23 H 10.23 Gef. C 75.69 H 10.24

20) *2-(1-Adamantyl)buttersäure-ethylester* (5t): Variante A mit 1-Bromadamantan: Ausb. 76%, durch Kugelrohrdestillation (130°C/0.4 Torr) isoliert. – IR (Film): 1730  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.68$ –0.9 (m; 3H), 1.21 (t,  $J = 7$  Hz; 3H), 1.30–2.23 (m; 18H), 4.03 (q,  $J = 7$  Hz; 2H). – MS:  $m/e = 135$  (100%), 107 (31), 93 (8), 79 (9), 67 (4), 55 (4).

21) *2-(1-Adamantyl)-2-methylpropionsäure-methylester* (5u): Variante A mit 1-Bromadamantan: Ausb. 71%, durch Umkristallisation aus Methanol (Schmp. 58–59°C) isoliert. – IR (KBr):

1710  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.0$  (s; 6H), 1.43–2.11 (m; 15H), 3.53 (s; 3H). – MS:  $m/e = 177$  (2%), 136 (10), 135 (100), 107 (4), 93 (9), 79 (9), 67 (4), 55 (2).

22) *2-(1-Adamantyl)-3,3-dimethylbuttersäure-ethylester* (5v): Variante A mit 1-Bromadamantan. Ausb. 70%, durch Kugelrohrdestillation (145°C/0.4 Torr) isoliert. – IR (Film): 1725  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.03$  (s; 9H), 1.20 (t,  $J = 7$  Hz; 3H), 1.50–2.06 (m; 16H), 4.0 (q,  $J = 7$  Hz; 2H). – MS:  $m/e = 278$  (1%), 222 (9), 136 (40), 135 (100), 107 (16), 93 (39), 91 (20), 79 (49), 67 (16), 57 (31), 42 (31).

23) *1-(1-Adamantyl)-1-cyclohexancarbonsäure-methylester* (5w): Variante A mit 1-Bromadamantan. Ausb. 80%, durch Umkristallisation aus Methanol (Schmp. 103.5°C) isoliert. – IR (KBr): 1720  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.96$ –2.16 (m; 25H), 3.60 (s; 3H). – MS:  $m/e = 276$  (1%), 136 (9), 135 (100), 107 (3), 93 (8), 79 (8), 67 (4), 55 (3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$  (276.4) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.34 H 10.23

24) *Di(1-adamantyl)essigsäure-methylester* (5x): Variante A mit 1-Bromadamantan: Ausb. 63%, durch Umkristallisation aus Ethanol isoliert. Schmp. 126–129°C. – IR (KBr): 1725  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.47$ –2.1 (m; 31H), 3.53 (s; 3H). – MS:  $m/e = 342$  (26%), 208 (15), 206 (18), 167 (11), 136 (100), 93 (57), 79 (61).

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_2$  (342.5) Ber. C 80.65 H 10.01 Gef. C 80.84 H 9.95

25) *2-(1-Adamantyl)-2,3,3-trimethylbuttersäure-methylester* (5y): Variante A mit 1-Bromadamantan: Ausb. 51%, durch Kugelrohrdestillation (140°C/0.2 Torr) isoliert. – IR (Film): 1722  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.03$  (s; 9H), 1.06 (s; 3H), 1.4–2.1 (m; 15H), 3.53 (s; 3H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.2, 29.2, 30.3, 37.0, 38.9, 39.2, 41.3, 50.3, 58.7, 175.9$ . – MS:  $m/e = 222$  (6%), 135 (100), 93 (6), 79 (6), 28 (25).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$  (278.4) Ber. C 77.65 H 10.86 Gef. C 77.47 H 10.50

26) *(1-Adamantyl)(trimethylsilyl)essigsäure-ethylester* (5z): Variante A mit 1-Bromadamantan: Ausb. 33%, durch Flüssigkeitschromatographie isoliert. – IR (Film): 1715  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.05$  (s; 9H), 1.22 (t,  $J = 7$  Hz; 3H), 1.5–2.1 (m; 16H), 3.97 (q,  $J = 7$  Hz; 2H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.5, 14.4, 28.3, 36.2, 36.8, 42.8, 52.3, 59.4, 174.1$ . – MS:  $m/e = 295$  (12%), 294 (59), 176 (28), 135 (100), 118 (50), 116 (10), 103 (10), 93 (10), 91 (14), 79 (13), 75 (15), 73 (73).

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}$  (294.5) Ber. C 69.33 H 10.27 Gef. C 69.41 H 10.58

27) *2-Ethyl-3,3-diphenylbuttersäure-methylester* (8): Variante A mit (1,1-Diphenylethyl)acetat (7): Ausb. 77%, isoliert durch Kugelrohrdestillation (110–120°C/0.03 Torr). – IR (Film): 1730  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.8$  (t,  $J = 7$  Hz; 3H), 1.36–1.7 (m; 3H), 1.7 (s; 3H), 3.03 (s; 3H), 7.01 (m; 5H), 7.13 (m; 5H). – MS:  $m/e = 282$  (0.5%), 182 (12), 181 (100), 103 (11), 28 (22).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (282.4) Ber. C 80.81 H 7.85 Gef. C 81.00 H 7.94

28) *1,2,3,4-Tetrahydro- $\alpha,\alpha$ ,1-trimethyl-1-naphthalinessigsäure-methylester* (10): Variante A mit 1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-1-naphthyl-acetat (9): Ausb. 70%, durch Flüssigkeitschromatographie isoliert. – IR (Film): 1722  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.83$  (s; 3H), 1.13 (s; 3H), 1.38 (s; 3H), 1.2–1.9 (m; 4H), 2.38–2.6 (m; 2H), 3.36 (s; 3H), 6.6–7.2 (m; 4H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.9, 22.4, 22.6, 26.3, 31.6, 35.4, 42.7, 50.3, 51.3, 125.2, 125.5, 128.2, 128.8, 139.1, 142.0, 177.9$ . – MS:  $m/e = 146$  (12%), 145 (100), 129 (7), 128 (6), 117 (6), 115 (5), 91 (6), 28 (28).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (246.4) Ber. C 78.01 H 9.00 Gef. C 78.29 H 8.71

29)  *$\alpha$ -Ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-1-naphthalinessigsäure-methylester* (11): Variante A mit 1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-1-naphthyl-acetat (9): Ausb. 50%, durch Flüssigkeitschromato-

graphie isoliert. – IR (Film):  $1725\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.81$  und  $0.86$  (t,  $J = 7$  Hz; Diastereomere im Verhältnis 1:1; zusammen 3H),  $1.30$  und  $1.33$  (s; zusammen 3H),  $1.25$ – $2.07$  (m; 7H),  $2.5$ – $2.8$  (m; 2H),  $3.2$  und  $3.48$  (s; zusammen 3H),  $7.1$ – $7.7$  (m; 4H). – MS:  $m/e = 246$  (1.7%), 146 (22), 145 (100), 129 (9), 128 (6), 117 (6), 115 (9), 91 (7), 28 (19).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (246.4) Ber. C 78.01 H 9.00 Gef. C 78.32 H 8.90

30) **2,3,3-Trimethylbuttersäure (12a)**: Variante A mit *tert*-Butylchlorid: Ausb. 18%, durch Kugelrohrdestillation ( $90$ – $100^\circ\text{C}/13$  Torr) isoliert. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.9$  (s; 9H),  $1.0$  (d;  $J = 7$  Hz; 3H),  $2.2$  (q,  $J = 7$  Hz; 1H),  $12.2$  (s; 1H).

31) **2,2,3,3-Tetramethylbuttersäure (12b)**: Variante B mit *tert*-Butylchlorid: Ausb. 45% (Variante A: 27%), durch Kristallisation isoliert. Sublimiert ab  $100^\circ\text{C}$  (Schmp.  $194$ – $195^\circ\text{C}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.86$  (s; 9H),  $1.01$  (s; 6H),  $12.0$  (s; 1H).

32) **2-(1-Adamantyl)propionsäure (12c)**: Variante A mit 1-Bromadamantan: Ausb. 31%, durch Kristallisation isoliert. Schmp.  $147$ – $149^\circ\text{C}$  (aus Petrolether/Ether) (Lit.<sup>21</sup>)  $158$ – $159^\circ\text{C}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.03$  (d,  $J = 7$  Hz; 3H),  $1.36$ – $2.15$  (m; 15H),  $2.23$  (q,  $J = 7$  Hz; 1H),  $12.2$  (s; 1H).

33) **2-(1-Adamantyl)-2-methylpropionsäure (12d)**: Variante A mit 1-Bromadamantan: Ausb. 54%, durch Kristallisation isoliert. Schmp.  $164^\circ\text{C}$  (aus Ethanol/Wasser 8:1). – IR (KBr):  $3300$ – $2500$ ,  $1690\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.08$  (s; 6H),  $1.5$ – $2.15$  (m; 15H),  $11.4$  (s; 1H). – MS:  $m/e = 222$  (2%), 136 (45), 135 (100), 107 (13), 93 (37), 91 (11), 81 (13), 79 (43), 67 (17), 55 (12), 41 (18).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (222.3) Ber. C 75.63 H 9.98 Gef. C 75.50 H 10.04

34) **2-(1-Adamantyl)-3-methylbuttersäure (12e)**: Variante A mit 1-Bromadamantan: Ausb. 59%, durch Blitzchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ether (5:1) isoliert. Schmp.  $163^\circ\text{C}$  (aus Petrolether/Ether). – IR (KBr):  $3200$ – $2500$ ,  $1690\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  (d,  $J = 5.5$  Hz; 3H),  $1.0$  (d,  $J = 5.5$  Hz; 3H),  $1.47$ – $1.97$  (m; 17H),  $11.9$  (s; 1H). – MS:  $m/e = 236$  (9%), 136 (100), 107 (22), 93 (64), 91 (30), 81 (23), 79 (74), 77 (16), 67 (34), 55 (26), 43 (19), 41 (36).

35) **Dü(1-adamantyl)essigsäure (12f)**: Variante A mit 1-Bromadamantan: Ausb. 67%, durch Kristallisation isoliert. Schmp.  $263^\circ\text{C}$  (aus DMSO/Wasser 10:1). – IR (KBr):  $1698\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.5$ – $2.3$  (m; 30H),  $2.33$  (s; 1H),  $11.8$  (s; 1H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 28.0$ ,  $36.0$ ,  $36.5$ ,  $41.3$ ,  $67.5$ ,  $172.8$ . – MS:  $m/e = 328$  (5%), 136 (54), 135 (100), 93 (24), 79 (30), 67 (11), 18 (19).

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2$  (328.5) Ber. C 80.44 H 9.82 Gef. C 80.77 H 9.91

36) **trans-1,4-Bis(1,1-dimethylethyl)-1-cyclohexancarbonsäure-methylester (19)**: Variante A mit *tert*-Butylchlorid: Ausb. 40% farblose Nadeln nach dreimaligem Umkristallisieren des Rohproduktes der wäßrigen Aufarbeitung aus Methanol/Wasser (Schmp.  $88$ – $89^\circ\text{C}$ ). Alternativ dazu kann die Reaktionslösung über Kieselgel filtriert werden. Ausb. 80% farblose Kristalle, einmaliges Umkristallisieren aus Methanol/Wasser liefert Nadeln (Schmp.  $88$ – $89^\circ\text{C}$ ). – IR (KBr):  $1730\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.81$  (s; 9H),  $0.89$  (s; 9H),  $0.96$ – $1.46$  (m; 4H),  $1.47$ – $1.84$  (m; 2H),  $2.05$ – $2.17$  (m; 1H),  $2.17$ – $2.30$  (m; 1H),  $3.70$  (s; 3H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.18$ ,  $26.57$ ,  $27.51$ ,  $29.39$ ,  $32.30$ ,  $35.44$ ,  $47.58$ ,  $50.73$ ,  $53.47$ ,  $175.98$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$  (254.4) Ber. C 75.54 H 11.89 Gef. C 75.70 H 12.02

37) **trans-1-Adamantyl-4-(1,1-dimethylethyl)-1-cyclohexancarbonsäure-methylester (20)**: Variante A mit 1-Bromadamantan: Ausb. 49% farblose Nadeln nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Methanol (Schmp.  $134.5$ – $136^\circ\text{C}$ ). – IR (KBr):  $1715\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.81$

(s; 9H), 0.86–1.40 (m; 4H), 1.41–1.82 (m; 14H), 1.87–2.04 (m; 4H), 2.05–2.14 (m; 1H), 2.14–2.26 (m; 1H), 3.70 (s; 3H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.18, 27.48, 28.13, 29.10, 32.37, 37.09, 37.19, 47.71, 50.56, 54.44, 175.56. – MS:  $m/e$  = 332 (9%), 197 (10), 196 (10), 136 (60), 135 (100), 93 (19), 79 (20), 57 (14), 28 (26).

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2$  (332.5) Ber. C 79.46 H 10.91 Gef. C 79.60 H 10.78

*1-Acetoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-methylnaphthalin* (**9**): Anwendung der allgemeinen Acylierungsmethode von Steglich<sup>22</sup> auf 1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-1-naphthol führt zu **9** mit einer Ausbeute von 80%; Isolierung durch Kugelrohrdestillation (100°C/0.05 Torr). – IR (Film): 2940, 1740, 1600, 1580, 1490, 1440, 1370  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.9–3.57 (m; 6H), 1.57 (s; 3H), 1.77 (s; 3H), 6.5–7.5 (m; 4H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (204.3) Ber. C 76.44 H 7.80 Gef. C 76.41 H 7.91

#### *Di(1-adamantyl)keten* (**14**)

1) *Hydrolyse von Di(1-adamantyl)essigsäure-methylester* (**5x**): Die Spaltung des Esters **5x** wird analog Lit.<sup>14</sup> durchgeführt. 0.76 g (2.2 mmol) **5x** werden zu 2.5 g Kalium-*tert*-butylat in 30 ml DMSO gegeben und bei 40°C 2 h gerührt, daraufhin bei 60, 70 und 80°C je 1 h. Die Reaktionslösung wird auf Eiswasser geschüttelt und mit 6 N HCl angesäuert. Die ausgefallene Carbonsäure wird abfiltriert und aus Diethylether umkristallisiert: Ausb. 0.4 g (56%) **12f** vom Schmp. 262°C.

2) *Di(1-adamantyl)acetylchlorid* (**13**): Zu 2.0 g (6.08 mmol) **12f** (dargestellt aus **4c** oder durch Hydrolyse von **5x**) in 50 ml trockenem Ether werden 1.28 g (6.15 mmol)  $\text{PCl}_5$  bei 0°C gegeben, die Mischung 1 h gerührt und 2 h bei Raumtemp. nachgerührt. Das Solvens sowie  $\text{POCl}_3$  werden abgezogen, der Rückstand mit 10 ml trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt und unter Stickstoff von nichtumgesetzten Stoffen abgefrittet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Produkt durch Sublimation (Ölbad, 150°C/10<sup>-3</sup> Torr) gereinigt: 2.22 g (94%), farbloser Feststoff vom Schmp. 161–163°C (Zers.). – IR (KBr): 1790  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.65–2.35 (m; 30H), 2.77 (s; 1H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 28.76, 36.52, 39.96, 41.99, 81.51, 173.73. – MS:  $m/e$  = 310 (29%), 176 (78), 135 (100), 93 (11), 79 (14).

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{ClO}$  (347.0) Ber. C 76.16 H 9.01 Gef. C 76.34 H 9.15

3) *Di(1-adamantyl)keten* (**14**): 1.5 g (4.32 mmol) **13** werden in 15 ml Benzol gelöst, mit 1.0 g (10 mmol) frisch destilliertem Triethylamin versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Rühren über Nacht wird in einer Umkehrfritte unter Stickstoff von ausgefallenem Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Das Solvens wird abgezogen und der Rückstand sublimiert (110°C/10<sup>-3</sup> Torr): 1.16 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 151–152°C. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2035  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.65, 1.83, 1.96 (je m, im Verhältnis 3:3:1). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 29.07, 33.83, 36.63, 44.27, 55.85, 205.16. – MS:  $m/e$  = 311 ( $\text{M}^+$  + 1, 21%), 310 ( $\text{M}^+$ , 100), 253 (18), 225 (10), 135 (39), 93 (11), 91 (10), 79 (15), 67 (11), 28 (12).

#### *Röntgenstrukturanalyse von 19\**

Eine sehr flache farblose Nadel von **19** wurde auf einem 4-Kreis-Diffraktometer röntgenographisch vermessen. Die wichtigsten Kristalldaten und Meßbedingungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Kristallstruktur wurde durch „Direkte Methoden“<sup>24</sup> gelöst und unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für die C- und O-Atome sowie auf  $U = 0.05$  fixierter isotroper für die

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50496, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **19**

|  |  |
|--|--|
| <i>Kristalldaten</i> bei $-60 \pm 3^\circ\text{C}$ |  |
| Format   | flache Nadel, ca. $0.52 \times 0.15 \times 0.01 \text{ mm}^3$  |
| Raumgruppe   | $P\bar{1}$ , $Z = 2$   |
| Gitterkonstanten                                   | $a = 1267.9(10) \text{ pm}$ $\alpha = 96.23(11)^\circ$<br>$b = 1042.2(7) \text{ pm}$ $\beta = 102.47(12)^\circ$<br>$c = 616.2(9) \text{ pm}$ $\gamma = 75.80(6)^\circ$<br>$V = 769.47 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ( $= \text{Å}^3$ ) |
| Dichte   | $d_r = 1.098 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$   |
| <i>Intensitätsmessung</i>                          |  |
| Gerät  | 4-Kreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius)  |
| Strahlung  | Mo- $K_\alpha$ , graphitmonochromatisiert  |
| Scan-Modus   | $\omega$ -Scan   |
| Scan-Winkel  | $(1.8 + 0.35 \text{ tg } \theta)^\circ$ und jeweils 25% vor und nach dem Reflex zur Untergrundmessung  |
| Meßzeit  | variabel, max. 180 s/Reflex  |
| Meßbereich   | $2^\circ < \theta < 22^\circ$<br>$h: -13 \text{ bis } +13$ , $k: -11 \text{ bis } +11$ , $l: 0 \text{ bis } 6$   |
| Reflexzahl   | Gesamt 2092, davon 1096 unabhängige mit $F_o > 2\sigma$ verwandt   |
| <i>Auswertung</i>                                  | TR440-Anlage im Rechenzentrum der Universität Marburg  |
| Programme  | System STRUX <sup>23)</sup> mit Programm MULTAN <sup>24)</sup> , SHELX <sup>25)</sup> und ORTEP <sup>26)</sup>   |
| Atomformfaktoren                                   | für Neutralatome <sup>27)</sup>  |

Tab. 3. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren<sup>a)</sup> von **19** (ohne H-Atome). In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale

| Atom | x          | y           | z          | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$  | $U_{13}$  | $U_{12}$  |
|------|------------|-------------|------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| c1   | 0.7023(6)  | 0.1059(7)   | 0.3627(11) | 0.027(5) | 0.035(5) | 0.016(5) | -0.007(4) | 0.000(4)  | -0.020(4) |
| c2   | 0.7255(7)  | 0.0120(9)   | 0.5522(14) | 0.036(6) | 0.041(6) | 0.021(5) | 0.008(5)  | 0.003(4)  | -0.009(5) |
| c3   | 0.7971(7)  | -0.1218(9)  | 0.4992(14) | 0.044(6) | 0.047(7) | 0.012(5) | 0.002(5)  | 0.010(4)  | -0.017(5) |
| c4   | 0.7469(7)  | -0.1937(9)  | 0.2878(14) | 0.031(5) | 0.049(6) | 0.023(5) | 0.001(5)  | 0.000(4)  | -0.016(5) |
| c5   | 0.7227(7)  | -0.1007(10) | 0.0961(14) | 0.038(6) | 0.058(7) | 0.012(5) | -0.003(5) | -0.004(5) | -0.014(5) |
| c6   | 0.6517(7)  | 0.0344(9)   | 0.1475(14) | 0.037(6) | 0.048(7) | 0.015(5) | 0.001(5)  | 0.003(4)  | -0.022(5) |
| c7   | 0.8120(6)  | 0.1348(7)   | 0.3466(13) | 0.040(5) | 0.022(4) | 0.023(5) | 0.003(4)  | 0.010(4)  | -0.008(4) |
| c8   | 0.9201(8)  | 0.1752(12)  | 0.1052(17) | 0.039(6) | 0.077(8) | 0.055(8) | 0.007(7)  | 0.025(6)  | -0.028(6) |
| c9   | 0.6220(6)  | 0.2438(8)   | 0.4159(12) | 0.032(5) | 0.056(6) | 0.021(5) | -0.002(5) | 0.012(4)  | -0.009(5) |
| c10  | 0.5131(8)  | 0.2257(10)  | 0.4611(18) | 0.041(6) | 0.054(7) | 0.060(7) | 0.005(6)  | 0.020(6)  | -0.003(5) |
| c11  | 0.6764(9)  | 0.3207(10)  | 0.6190(17) | 0.064(7) | 0.049(7) | 0.043(6) | -0.016(5) | 0.017(6)  | -0.007(6) |
| c12  | 0.5907(10) | 0.3343(11)  | 0.2172(18) | 0.067(8) | 0.051(7) | 0.058(8) | 0.003(6)  | 0.027(6)  | -0.004(6) |
| c13  | 0.8102(6)  | -0.3320(7)  | 0.2370(13) | 0.041(5) | 0.022(5) | 0.028(5) | -0.002(5) | 0.016(4)  | -0.007(4) |
| c14  | 0.9231(8)  | -0.3383(10) | 0.1771(18) | 0.040(6) | 0.050(6) | 0.059(7) | -0.018(6) | 0.026(5)  | -0.007(5) |
| c15  | 0.8320(9)  | -0.4200(10) | 0.4373(19) | 0.055(7) | 0.042(7) | 0.065(8) | 0.001(6)  | 0.019(6)  | 0.001(6)  |
| c16  | 0.7444(9)  | -0.4004(9)  | 0.0416(16) | 0.065(7) | 0.028(6) | 0.037(6) | -0.006(5) | 0.010(6)  | -0.014(5) |
| o1   | 0.8879(4)  | 0.1406(5)   | 0.4975(8)  | 0.033(3) | 0.072(5) | 0.021(3) | -0.008(3) | -0.004(3) | -0.019(3) |
| o2   | 0.8170(4)  | 0.1518(5)   | 0.1358(8)  | 0.030(3) | 0.065(3) | 0.022(3) | 0.008(3)  | 0.005(3)  | -0.020(3) |

<sup>a)</sup> Definiert nach  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$ , in Einheiten von  $10^{-20} \text{ m}^2 (= \text{Å}^2)$

H-Atome im Block-Diagonal-Matrix-Verfahren verfeinert. Dabei resultierten die Zuverlässigkeitsfaktoren  $R_g = [\sum w\Delta^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0.061$  bzw.  $R_w = \sum \sqrt{w}\Delta / \sum \sqrt{w} |F_o| = 0.074$  mit  $\Delta = ||F_o| - |F_c||$  und Gewichten  $w = 1.5/\sigma^2$  ( $\sigma$  = Standardabweichung der  $F_o$ -Werte aus der Zählstatistik).

Diese etwas hohen Werte und – damit zusammenhängend – die relativ großen Standardabweichungen der in Tab. 3 aufgeführten Atomparameter werden auf die schwachen Streuintensi-

täten des sehr kleinen Kristalls zurückgeführt. Die maximale Parameterverschiebung betrug in den letzten Verfeinerungszyklen das 0.1fache der Standardabweichung. In einer abschließend gerechneten Differenz-Fourier-Synthese lagen die höchsten Restmaxima bei  $0.4 e/\text{\AA}^3$ .

Wie Abb. 1, die eines der beiden in der Elementarzelle angeordneten enantiomeren Moleküle darstellt, zeigt, ist die Annahme äquatorialer Anordnung der *tert*-Butyl-Reste für **19** richtig. Die Estergruppierung liegt mit ihrer Ebene etwa senkrecht zur Längsachse des Restmoleküls. Nach vorläufigen röntgenographischen Untersuchungen an einem Kristall von **20** gilt diese Konfiguration auch im Fall der Adamantylisierung. Die Bindungslängen und -winkel in **19** sind in Tab. 4 bzw. 5 zusammengestellt.

Tab. 4. Bindungslängen [pm] in **19**

|        |        |         |        |
|--------|--------|---------|--------|
| C1-C2  | 154(1) | C7-O1   | 119(1) |
| C1-C6  | 154(1) | C7-O2   | 135(1) |
| C1-C7  | 152(1) | C8-O2   | 144(1) |
| C1-C9  | 159(1) | C9-C10  | 152(1) |
| C2-C3  | 151(1) | C9-C11  | 154(1) |
| C3-C4  | 153(1) | C9-C12  | 155(1) |
| C4-C5  | 154(1) | C13-C14 | 154(1) |
| C5-C6  | 152(1) | C13-C15 | 155(2) |
| C4-C13 | 150(1) | C13-C16 | 153(1) |

Tab. 5. Bindungswinkel [°] in **19**

|           |          |             |          |
|-----------|----------|-------------|----------|
| C2-C1-C6  | 107.4(7) | O1-C7-O2    | 121.7(8) |
| -C7       | 107.6(6) | C7-O2-C8    | 115.7(6) |
| -C9       | 111.2(6) | C1-C9-C10   | 112.0(7) |
| C6-C1-C7  | 111.7(7) | -C11        | 111.7(6) |
| -C9       | 111.6(5) | -C12        | 111.4(7) |
| C7-C1-C9  | 107.2(6) | C10-C9-C11  | 108.0(8) |
| C1-C2-C3  | 111.9(7) | -C12        | 106.4(7) |
| C2-C3-C4  | 113.8(7) | C11-C9-C12  | 107.1(8) |
| C3-C4-C5  | 107.5(8) | C4-C13-C14  | 114.0(8) |
| -C13      | 116.0(6) | -C15        | 111.2(7) |
| C5-C4-C13 | 114.0(7) | -C16        | 111.2(6) |
| C4-C5-C6  | 112.3(7) | C14-C13-C15 | 107.4(7) |
| C1-C6-C5  | 113.6(7) | -C16        | 106.6(8) |
| C1-C7-O1  | 126.1(8) | C15-C13-C16 | 106.0(8) |
| -O2       | 112.2(6) |             |          |

- H. O. House*, Modern Synthetic Reactions, 2. Aufl., W. A. Benjamin, Menlo Park 1972; *D. Caine*, in *R. L. Augustine*, Carbon-Carbon-Bond Formation, Bd. I, Marcel Dekker, New York 1979.
- Übersicht: *M. T. Reetz*, Angew. Chem. **94**, 97 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 96 (1982).
- M. T. Reetz*, *W. F. Maier*, *H. Heimbach*, *A. Giannis* und *G. Anastassiou*, Chem. Ber. **113**, 3734 (1980); *M. T. Reetz*, *W. F. Maier*, *I. Chatziiosifidis*, *A. Giannis*, *H. Heimbach* und *U. Löwe*, ebenda **113**, 3741 (1980).
- Kurzmitteilung: *M. T. Reetz* und *K. Schweltnus*, Tetrahedron Lett. **1978**, 1455.
- T. T. Tidwell*, Tetrahedron **34**, 1855 (1978); *C. Rüchardt* und *H. D. Beckhaus*, Angew. Chem. **92**, 417 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 429 (1980); *S. F. Martin*, Tetrahedron **36**, 419 (1980).
- M. T. Reetz* und *W. F. Maier*, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1471.
- C. Ainsworth*, *F. Chen* und *Y. N. Kuo*, J. Organomet. Chem. **46**, 59 (1972).
- M. W. Rathke* und *D. F. Sullivan*, Synth. Commun. **3**, 67 (1973).
- K. Schweltnus*, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1978; *K. Schweltnus*, Dissertation, Univ. Marburg 1981.
- S. Inaba* und *J. Ojima*, Tetrahedron Lett. **1977**, 2009.
- R. Winiker*, *H. D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **113**, 3456 (1980).
- P. Boldt*, *H. Miltzer*, *W. Thielecke* und *L. Schulz*, Liebigs Ann. Chem. **718**, 101 (1968); *W. H. W. Lunn*, *W. D. Podmore* und *S. S. Szinai*, J. Chem. Soc. C **1968**, 1657.
- S. H. Hüttenhain*, Dissertation, Univ. Marburg 1982.
- F. C. Chang* und *N. F. Wood*, Tetrahedron Lett. **1964**, 2969.
- M. S. Newman*, *A. Arkell* und *T. Eukunaga*, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2498 (1960).
- A. P. Krachko* und *E. A. Dundulis*, J. Org. Chem. **45**, 3236 (1980).
- H. O. House* und *T. M. Bare*, J. Org. Chem. **33**, 943 (1968).
- F. E. Ziegler* und *P. A. Wender*, J. Org. Chem. **42**, 2001 (1977).



- 19) E. J. Corey und D. L. Boger, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 13.
- 20) M. Bianchi, P. Frediani und F. Piacenti, *Chim. Ind. (Milan)* **1973**, 798.
- 21) J. A. Peters und H. van Bekkum, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **92**, 379 (1973).
- 22) G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **90**, 602 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 569 (1978).
- 23) R. Schmidt, M. Birkhahn und W. Massa, STRUX, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Marburg 1980.
- 24) P. Main, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, York 1980.
- 25) G. M. Sheldrick, SHELX 76, A Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 26) C. K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL 1965.
- 27) D. T. Cromer und J. D. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 321 (1968).

[68/83]