

Regioselektive Lewis-Säure-bedingte α -sek-Alkylierung von Carbonylverbindungen

Manfred T. Reetz^{*a}, Peter Walz^b, Friedhelm Hübner^a, Stefan H. Hüttenhain^a, Horst Heimbach^a und Konrad Schwelnus^a

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

Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Str. 2, D-5300 Bonn 1

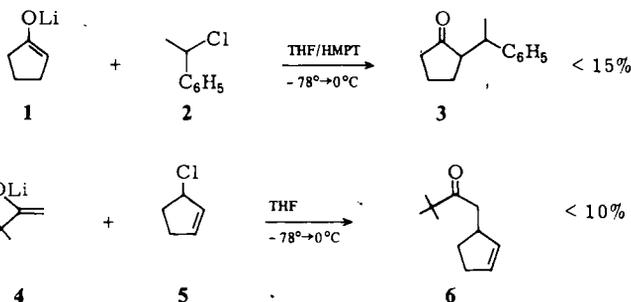
Eingegangen am 25. März 1983

Carbonylverbindungen wie Ketone, Aldehyde, Acyloine oder Carbonsäureester lassen sich über die entsprechenden *O*-silylierten Formen an der α -Stellung mit aktivierten Alkylhalogeniden oder Acetaten in Gegenwart von Lewis-Säuren alkylieren. Im Fall von unsymmetrisch substituierten Ketonen wird strenge Regioselektivität beobachtet. Die Methode ist mild und liefert keine unerwünschten Polyalkylierungsprodukte.

Regioselective Lewis Acid-mediated α -sec-Alkylation of Carbonyl Compounds

Carbonyl compounds such as ketones, aldehydes, acyloins, or carboxylic esters can be alkylated at the α -position via the corresponding *O*-silylated forms using activated alkyl halides or acetates in the presence of Lewis acids. In case of unsymmetrically substituted ketones regioselectivity is observed. The method is mild and does not afford undesired poly-alkylated products.

Die α -Alkylierung von Carbonylverbindungen über die entsprechenden Enolat-Anionen gelingt bekanntlich nur mit S_N2 -aktiven Alkylhalogeniden, Tosylaten oder Sulfaten¹⁾. Typische Alkylierungsmittel sind Methyl-, Allyl- und Benzylhalogenide. Während die weniger reaktiven *n*-Alkylhalogenide häufig noch zum Erfolg führen^{1,2,3)}, treten im Falle von sekundären Alkylhalogeniden in vielen Fällen unerwünschte HX-Eliminierungen auf, deren Ausmaß vom pK_b des Enolat-Anions abhängt³⁾. So reagiert z. B. das Lithiumenolat aus Pinacolon mit Isopropylidiod praktisch nur unter Eliminierung³⁾. Ähnliche Probleme treten bei den basenlabilen Alkylhalogeniden **2** und **5** auf⁴⁾.

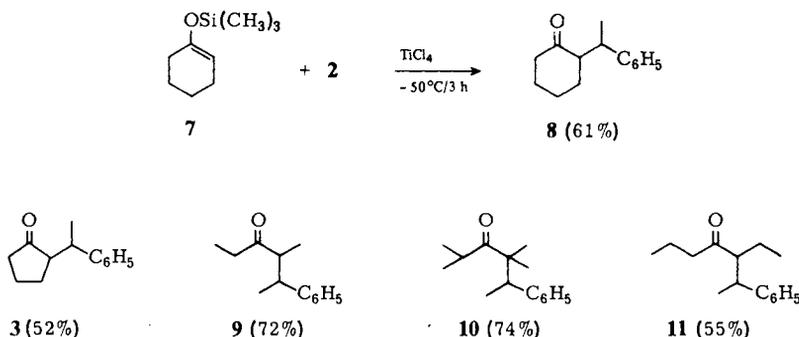


Zur Lösung solcher Probleme bietet sich das Konzept der Lewis-Säure-bedingten Alkylierung von Silylenolethern mit S_N1 -aktiven Alkylhalogeniden in Gegenwart von geeigneten Lewis-Säuren an⁵⁾. In vorangegangenen Veröffentlichungen haben wir gezeigt, daß unter Lewis-sauren Bedingungen tertiäre Alkylhalogenide glatte C – C-Verknüpfungen eingehen^{5,6)}. Leider konnte die Methode nicht auf Isopropylchlorid ausgedehnt werden, weil es nicht über eine genügend hohe S_N1 -Aktivität verfügt⁵⁾. Demgegenüber sollten Aryl- und Vinyl-aktivierte sekundäre Alkylhalogenide wie **2** oder **5** wirksam sein.

An dieser Stelle berichten wir über unsere Bemühungen, diese Art der α -*sek*-Alkylierung von Carbonylverbindungen zu realisieren⁷⁾. Die Ergebnisse stellen ein weiteres Beispiel dafür dar, daß Alkylierungen von klassischen Enolat-Anionen mit S_N2 -aktiven Alkylhalogeniden und Lewis-Säure-bedingte α -Alkylierungen von Silylenolethern mit S_N1 -aktiven Alkylierungsmitteln komplementäre Methoden darstellen⁵⁾.

Aryl-aktivierte sekundäre Alkylhalogenide und Acetate als Alkylierungsmittel

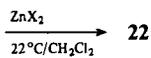
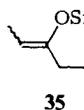
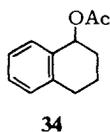
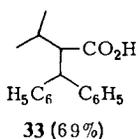
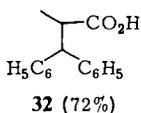
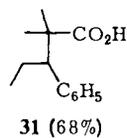
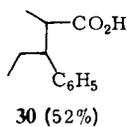
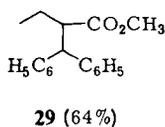
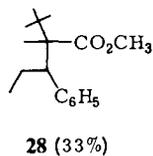
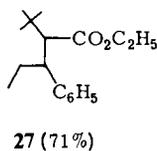
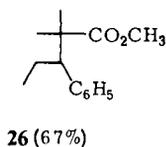
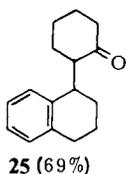
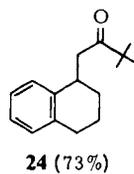
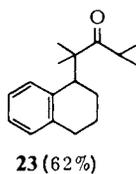
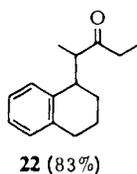
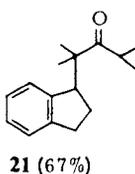
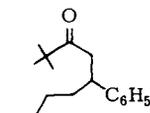
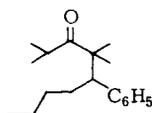
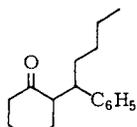
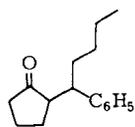
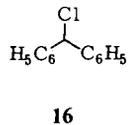
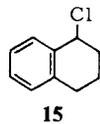
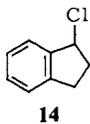
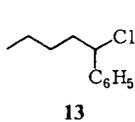
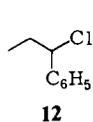
Als erstes System wurde die Reaktion des Silylenolethers **7** aus Cyclohexanon mit 1-Chlor-1-phenylethan (**2**) untersucht. Tatsächlich fiel mit $TiCl_4$ ($-50^\circ C/3$ h) das Produkt **8** zu etwa 90% an, wobei die wäßrige Aufarbeitung und Destillation eine Ausbeute von 61% ergab. Setzte man katalytische Mengen von $ZnCl_2$ ein, so entstand **8** zu etwa 85–90%. In beiden Fällen handelt es sich um Diastereomergemische (2:1). Auch andere Silylenolether konnten in gleicher Weise mit **2** unter Bildung von **3** sowie **9–11** alkyliert werden. Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf isolierte Ausbeuten.



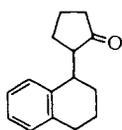
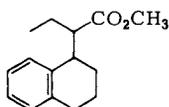
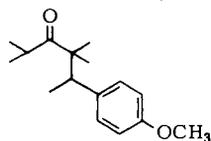
Neben **2** wurden die z. T. ebenfalls basenlabilen Alkylchloride **12–16** getestet, wobei nicht nur Silylenolether, sondern auch *O*-Silylketenacetate aus Carbonsäureestern und Bis-*O*-silylketenacetate aus Carbonsäuren⁸⁾ als Nucleophile dienten. Die Ausbeuten von **17–33** machen den Anwendungsbereich des Synthesepinzips deutlich.

Zur Prüfung der Frage, ob auch Aryl-aktivierte, sekundäre *Acetate* als Alkylierungsmittel wirksam sind, wurde **34** mit dem Silylenolether **35** in Gegenwart von ZnI_2 bei Raumtemperatur über Nacht umgesetzt⁹⁾. Tatsächlich konnte **22** zu 91% isoliert werden. Im Falle von $ZnCl_2$ wurde **22** unter sonst gleichen Bedingungen nur zu 66% gewonnen.

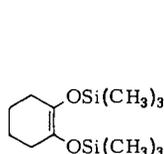
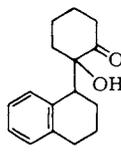
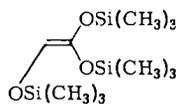
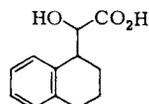
Die ZnI_2 -bedingte α -Alkylierung erwies sich auch bei der Darstellung von **17** (63%), **19** (75%), **22** (91%) und **25** (72%) als außerordentlich erfolgreich. Die Ausbeuten



liegen etwas höher als bei den Reaktionen mit den entsprechenden Alkylchloriden. Ferner sind die leicht zugänglichen Acetate stabil und unbegrenzt lagerungsfähig. Die Synthesen von **36**–**38** stellen weitere Beispiele dar. Es sei erwähnt, daß Enolat-Anionen keine entsprechenden Alkylierungen bewirken, da unter solchen Bedingungen *Claisen*-Kondensationen eintreten^{1,9)}.

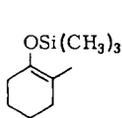
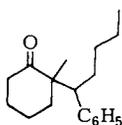
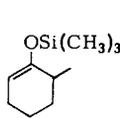
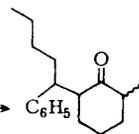
**36** (78%)**37** (87%)**38** (85%)

Schließlich konnten auch Acyloine sowie Glycolsäure über die entsprechenden *O*-Silyl-derivate¹⁰⁾ glatt *sek*-alkyliert werden, wie die Darstellung von **40** (86%) und **42** (85%) dokumentiert.

**39****40****41****42**

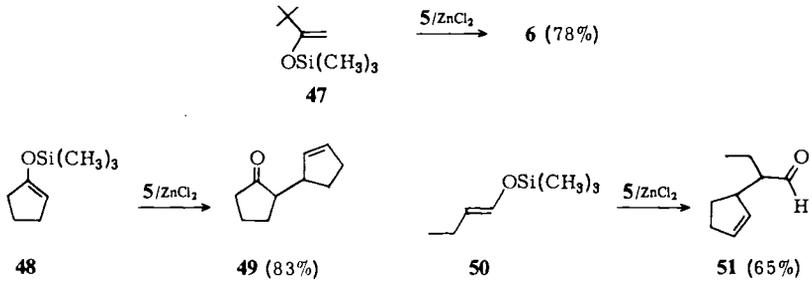
Regiospezifität der Reaktion mit Aryl-aktivierten Alkylierungsagenzien

Die Alkylierung von **43** und **45** mit **13** in Gegenwart von TiCl_4 sollte Auskunft über die Regiospezifität der Reaktion liefern. Tatsächlich konnte im Rohprodukt von **44** die Anwesenheit von **46** nicht nachgewiesen werden, woraus sich eine strenge Regiospezifität ergibt. Im Falle von **46** war der entsprechende Nachweis nicht so einfach, denn es handelt sich um ein Gemisch von vier Diastereomeren. Weder gaschromatographische noch ^{13}C -NMR-spektroskopische Analysen des Rohprodukts ließen den sicheren Schluß zu, daß es sich ebenfalls um 100proz. Regiospezifität handelt¹¹⁾. Das destillierte Produkt **46** enthielt jedoch <10% **44**, wie ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen erkennen ließen.

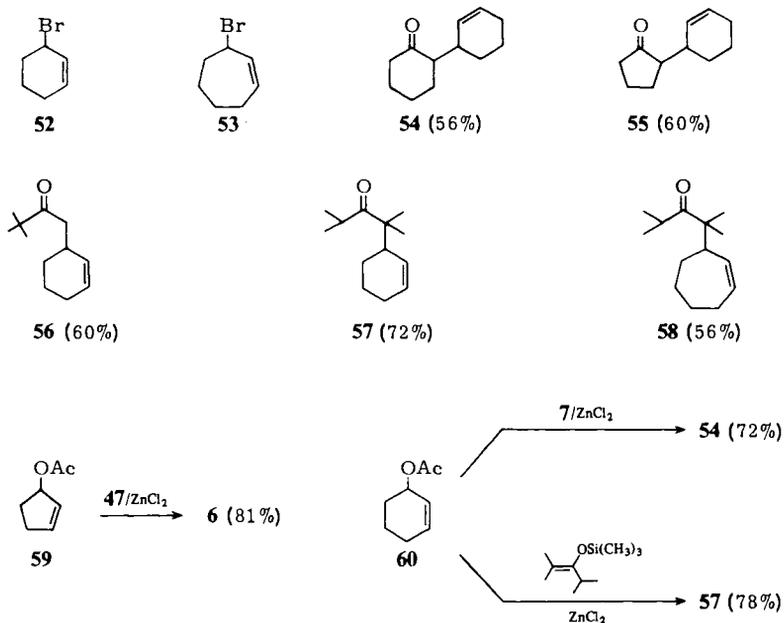
**43****44** (82%)**45****46** (80%)

Aktiviere Alkylhalogenide und Acetate als Alkylierungsmittel

Wie eingangs erwähnt, reagieren Allylchloride des Typs **5** nicht mit klassischen Enolat-Anionen unter C–C-Verknüpfung. Deshalb freuten wir uns über die glatte Reaktion des Silylenolethers **47** mit **5** unter Bildung von **6**. Analog konnten **49** und **51** hergestellt werden.

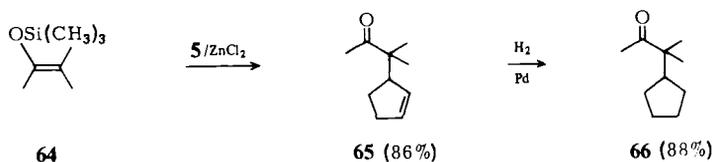
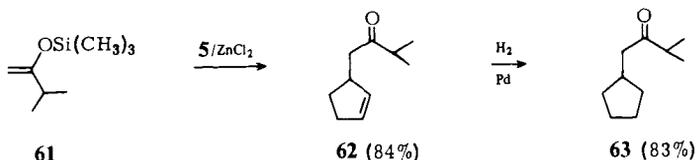


Die Reaktionen der sehr empfindlichen Bromide **52** und **53** mit verschiedenen Silylenoethern unter Bildung von **54** – **58** illustrieren die Güte der Methode. Noch besser verlaufen die ZnX_2 -bedingten Reaktionen mit den entsprechenden Acetaten **59** bzw. **60**.



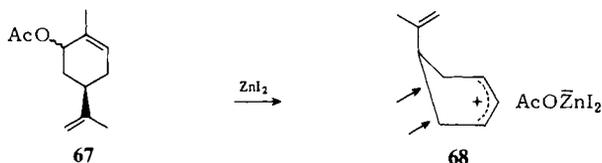
Regiospezifität der α -Cyclopentenylierung

Die gezielt darstellbaren isomeren Silylenoether **61** und **64** wurden jeweils mit **5** in Gegenwart von katalytischen Mengen $ZnCl_2$ bei $0^\circ C$ umgesetzt, wobei in beiden Fällen hoher Umsatz sowie strenge Regiospezifität beobachtet wurden. Die sich daran anschließende chemoselektive Reduktion von **62** und **65** lieferte die cyclopentylierten Produkte **63** bzw. **66**. Die Sequenz stellt die erste einfache Methode zur regiospezifischen Einführung von Cycloalkylresten dar¹²⁾. Cycloalkylhalogenide sind nicht besonders S_N2 -aktiv und können deshalb nicht bei klassischen Enolat-Anionen eingesetzt werden¹⁾. Die Hydrierung von **49**, **51** und **54** – **58** wurde nicht untersucht, dürfte jedoch analog ablaufen.

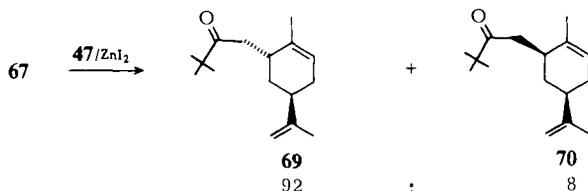


Carvylacetat als Alkylierungsmittel

Das käufliche (–)-Carvylacetat **67** dürfte ebenfalls zu ZnX_2 -bedingten Alkylierungen befähigt sein, wobei sich mehrere stereochemische Aspekte ergeben. Wenn die Lewis-Säure-bewirkten Alkylierungen tatsächlich über Carbokationen ablaufen⁵⁾, dann müßte das aus dem optisch aktiven **67** zugängliche symmetrische Allyl-Kation **68** zu optisch *inaktiven* Produkten führen. Darüber hinaus können die Silylenolether entweder *cis* oder *trans* zur Isopropenylgruppe angreifen. Schließlich ergeben Silylenolether mit prochiraler Doppelbindung eine weitere Möglichkeit der Diastereomerie.



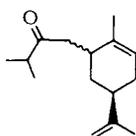
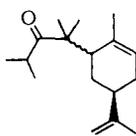
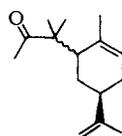
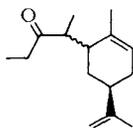
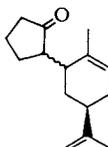
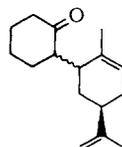
Die ZnI_2 -bewirkte Reaktion des Silylenolethers **47** mit dem *cis/trans*-Diastereomerenmischung **67** ($[\alpha]_D^{23} = -81.6^\circ$ in Substanz) ergab ein Produktgemisch **69**:**70** wie **92**:**8** mit einer Gesamtausbeute von 85% und $[\alpha]_D^{23} = 0^\circ$. Die sichere Zuordnung ließ sich nicht mit der NMR-Spektroskopie treffen^{4b)}, basiert jedoch auf plausiblen Analogieschlüssen.



So reagieren z. B. *cis*- und *trans*-Carvylacetat nach *Nozaki* mit Trimethylaluminium über das symmetrische Allyl-Kation **68** (Aluminat als Gegenion) unter bevorzugter Bildung des *trans*-methylierten Produkts gemäß den fettgedruckten Pfeilen¹³⁾. Stereo-

chemisch ähnlich verlaufen auch Cuprat-Additionen¹⁴⁾ sowie Hydrocyanierungen¹⁵⁾ von 5-substituierten 2-Cyclohexen-1-onen.

Unter Einsatz der entsprechenden Silylenolether wurden auch **71**, **72** und **73** analog synthetisiert, wobei die *trans/cis*-Isomerenverhältnisse zu 86:14, 60:40 bzw. 53:47 gaschromatographisch bestimmt wurden. Über die abnehmende Diastereoselektivität mit zum Teil zunehmender sterischer Hinderung am reaktiven Zentrum der Silylenolether kann gegenwärtig nur spekuliert werden^{4b)}. Die Silylenolether aus 3-Pentanon, Cyclopentanon und Cyclohexanon ergaben zwar jeweils Gemische von vier Diastereomeren (**74**, **75** bzw. **76**), die Ausbeuten waren jedoch auch hier erstaunlich hoch. In keinem Fall führten die Produkte zu meßbaren Drehwerten^{4b)}. Die Bildung von Racematen ist ebenfalls mit **68** als reaktive Zwischenstufe im Einklang. (Der Einfachheit halber haben wir nur eine enantiomere Form der Produkte abgebildet.) Schließlich sei erwähnt, daß die Silylenolether **61** und **64** regiospezifisch reagieren, d. h. jeweils nur **71** bzw. **72** ergeben.

**71** (91%)**72** (93%)**73** (95%)**74** (95%)**75** (96%)**76** (86%)

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

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Alle Alkylierungen wurden in trockenen Apparaturen unter gereinigtem Stickstoff mit wasserfreien Lewis-Säuren in trockenem CH_2Cl_2 durchgeführt. Im Falle von ZnCl_2 und ZnI_2 wurden die kommerziell erhältlichen, trockenen Lewis-Säuren vor der Alkylierung im Reaktionsgefäß i. Vak. mit einem Bunsenbrenner aufgeschmolzen, mit CH_2Cl_2 überdeckt und zerkleinert. Letzteres erfolgte entweder mit einem Rührfisch oder Ultraschallbad.

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, δ -Werte, TMS als innerer Standard (im Falle von Diastereomergemischen werden keine Integralangaben gemacht). – MS: Varian CH 7a, Ionisierungsenergie 70 eV. – Die Elementaranalysen wurden in den Analytischen Abteilungen des Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn und des Fachbe-

reichs Chemie der Universität Marburg sowie im Mikroanalytischen Labor *Beller* (Göttingen) ausgeführt.

Darstellung von O-silylierten Carbonylverbindungen: Ketone und Aldehyde wurden nach bekannten Verfahren in die Silylenolether übergeführt^{5,6,16}. Carbonsäuren und deren Ester wurden nach der Methode von *Ainsworth* synthetisiert^{8,17}. Silylierte Acyloine sind nach *Rühlmann* leicht zugänglich^{10,18}. Glycolsäure läßt sich über das Trianion in die tris-silylierte Form überführen^{10,19}.

Standardverfahren zur α -sek-Alkylierung von Silylenolethern mit Aryl-aktivierten Alkylchloriden (Methode A): In einem 100-ml-Stickstoffkölbchen mit Serumkappe werden 20 mmol Silylenolether und 20 mmol Aryl-aktiviertes sek-Alkylchlorid in 40 ml CH_2Cl_2 bei -50°C vorgelegt. Mit Hilfe einer Spritze werden 3.8 g (20 mmol) TiCl_4 in wenig CH_2Cl_2 durch die Serumkappe unter Rühren (Magnetrührer) innerhalb von 1 min zugegeben. Man rührt 3 h, hydrolysiert mit 100 ml Eiswasser und extrahiert die wäßrige Phase mit 50 ml CH_2Cl_2 . Die kombinierten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml Eiswasser gewaschen, dann mit 50 ml einer gesättigten, kalten NaHCO_3 -Lösung. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Einengen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird entweder mit einem Kugelrohr destilliert oder mit Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (LOBAR-Säulen der Fa. Merck, Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$)/ Essigester 10:1) isoliert. Im Fall von ZnCl_2 werden katalytische Mengen als Suspension bei 0°C eingesetzt (6 h Reaktionszeit).

Standardverfahren zur α -sek-Alkylierung von Silylenolethern mit Aryl- und Vinyl-aktivierten Acetaten (Methode B): Die Mischung aus 10 mmol Silylenolether, 10 mmol Acetat und der äquivalenten Menge von ZnI_2 (s. Allgemeine Bemerkungen) wird in 50 ml CH_2Cl_2 über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Man hydrolysiert mit 80 ml Eiswasser, extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml CH_2Cl_2 , trocknet die organischen Phasen über Na_2SO_4 , engt ein und isoliert wie bei Methode A. Es können auch 20 mol-% von ZnI_2 , ZnBr_2 oder ZnCl_2 eingesetzt werden, allerdings sind die Ausbeuten etwas geringer.

Standardverfahren zur α -sek-Alkylierung von Silylenolethern mit Vinyl-aktivierten Alkylhalogeniden (Methode C): Zur Mischung von 10–20 mmol Silylenolether und 10 mol-% ZnCl_2 oder ZnBr_2 in 50 ml CH_2Cl_2 werden bei 0°C unter Rühren die äquivalente Menge der Allylhalogenide **5**, **52** oder **53** zugegeben. Nach 1 h wird auf etwa 100 ml gesättigte NaHCO_3 -Lösung gegossen, die wäßrige Phase mit 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert und die kombinierten Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Einengen wird wie bei Methode A isoliert. Im Falle von Acetaten verwendet man zur Erzielung maximaler Ausbeute äquivalente Mengen von ZnI_2 bei Raumtemp. über Nacht (häufig sind die Reaktionen schon nach 6–8 h abgeschlossen).

Standardverfahren zur α -sek-Alkylierung von O-Silylketenacetaten und Bis-O-silylacyloinen (Methode D): Die Alkylierung dieser Substanzklassen verläuft merklich rascher als die von Silylenolethern. Die Reaktionen mit aktivierten Alkylchloriden sind mit katalytischen Mengen ZnCl_2 (10 mol-%) bei 0°C nach 1 h abgeschlossen. Im Falle von aktivierten Acetaten genügen ebenfalls katalytische Mengen von ZnCl_2 , wobei die Reaktion bei 0°C angesetzt wird (2 h) und dann 2–3 h bei Raumtemp. nachgerührt wird. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Methode A.

1) *2-(1-Phenylethyl)-1-cyclopentanon (3):* Methode A: Ausb. 52% eines Diastereomergemisches (Kugelrohrdestillation bei $95^\circ\text{C}/0.3$ Torr). – IR (Film): 3010, 2970, 2880, 1740, 1600, 1490, 1450, 1400, 1355, 910, 770 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.25$ (d), 1.3 (d), 1.5–2.4 (m), 2.9–3.5 (m), 7.0–7.2 (m).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ (188.3) Ber. C 82.92 H 8.57 Gef. C 83.19 H 8.85

2) *1-(2-Cyclopenten-1-yl)-3,3-dimethyl-2-butanon (6):* Methode B: Ausb. 81%, Methode C: Ausb. 78% (Kugelrohrdestillation bei $90^\circ\text{C}/13$ Torr). – IR (Film): 3060, 2970, 1705, 1610, 1480,

1370, 720 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.97$ (s, 9H), 1.67–2.47 (m, 5H), 2.60–3.17 (m, 2H), 5.13–5.5 (m, 2H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166.3) Ber. C 79.47 H 10.91 Gef. C 79.71 H 10.85

3) *4-Methyl-5-phenyl-3-hexanon* (9): Methode A: Ausb. 72% eines Diastereomerengemisches (Kugelrohrdestillation bei 50 °C/0.05 Torr). – IR (Film): 3010, 2970, 2940, 1700, 1600, 1490, 1450, 1410, 1370, 1110, 1080, 1020, 970 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.8$ –1.3 (m), 1.6–3.1 (m), 7.0–7.2 (m). $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ (190.3) Ber. C 82.05 H 9.54 Gef. C 82.05 H 9.51

4) *2-(1-Phenylethyl)-1-cyclohexanon* (8): Methode A: Ausb. 61% eines Diastereomerengemisches (LOBAR-Chromatographie). – IR (Film): 3010, 2940, 2860, 1700, 1600, 1490, 1450, 1310, 1130, 1035, 910 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.0$ –1.3 (2 d), 1.4–2.1 (m), 2.1–2.7 (m), 2.9–3.25 (m), 3.25–3.60 (m), 7.0–7.2 (m).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ (204.3) Ber. C 82.12 H 8.97 Gef. C 83.16 H 9.10

5) *2,4,4-Trimethyl-5-phenyl-3-hexanon* (10): Methode A: Ausb. 74% (Kugelrohrdestillation bei 110 °C/0.4 Torr). – IR (Film): 3010, 2970, 2940, 2880, 1700, 1600, 1490, 1460, 1380, 1360, 1090, 1060, 1030, 1015, 990 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.8$ –1.2 (Überlagerung von s und d, 15H), 2.4 (q, 1H), 5.0 (sept, 1H), 7.0–7.2 (m, 5H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ (218.3) Ber. C 82.52 H 10.16 Gef. C 82.73 H 10.31

6) *3-Ethyl-2-phenyl-4-heptanon* (11): Methode A: Ausb. 55% eines Diastereomerengemisches (LOBAR-Chromatographie). – IR (Film): 3010, 2960, 2940, 2880, 1700, 1600, 1490, 1450, 1380, 760 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.7$ –1.0 (m), 1.1–1.4 (m), 1.4–3.1 (m), 7.0–7.2 (m).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ (218.3) Ber. C 82.52 H 10.16 Gef. C 82.94 H 10.32

7) *2-(1-Phenylpentyl)-1-cyclopentanon* (17): Methode A: Ausb. 51% eines Diastereomerengemisches; Methode B: Ausb. 63% (LOBAR-Chromatographie). – IR (Film): 3090, 3060, 3010, 2950, 2870, 1710, 1600, 1580, 1480, 1440, 1400, 1270, 1220, 1150, 1120 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.92$ (t), 1.0–1.4 (m), 1.4–2.7 (m), 3.1 (m), 7.0–7.2 (m).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$ (230.3) Ber. C 83.42 H 9.62 Gef. C 83.69 H 9.91

8) *2-(1-Phenylpentyl)-1-cyclohexanon* (18): Methode A: Ausb. 86% eines Diastereomerengemisches (LOBAR-Chromatographie). – IR (Film): 3010, 2930, 2840, 1700, 1590, 1490, 1440, 1300, 1120 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.7$ –0.9 (q), 0.9–1.5 (m), 1.5–2.0 (m), 2.1–2.5 (m), 2.7–3.3 (m), 7.1–7.2 (m).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$ (244.4) Ber. C 83.54 H 9.91 Gef. C 83.46 H 10.01

9) *2,4,4-Trimethyl-5-phenyl-3-nonanon* (19): Methode A: Ausb. 71%; Methode C: 75% (LOBAR-Chromatographie). – IR (Film): 3010, 2950, 2870, 1680, 1590, 1480, 1450, 1360, 1200, 1080, 1010, 990 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.77$ (t, 3H), 0.91 (s, 3H), 1.0–2.0 (m, 15H), 3.15 (m, 2H), 7.10–7.33 (AA'BB', 5H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}$ (260.4) Ber. C 83.02 H 10.84 Gef. C 82.94 H 10.65

10) *2,2-Dimethyl-5-phenyl-3-nonanon* (20): Methode A: Ausb. 90% (LOBAR-Chromatographie). Schmp. 28–30 °C. – IR (KBr): 3020, 2970, 2940, 2870, 1700, 1600, 1500, 1480, 1460, 1370, 1070 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.95$ (s), überlagert von 0.8–1.2 (m), 1.5 (m), 2.6 (d), 3.1 (q), 7.1–7.2 (m).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}$ (246.4) Ber. C 82.86 H 10.65 Gef. C 83.00 H 10.72

11) *2-(1-Indanyl)-2,4-dimethyl-3-pentanon* (21): Methode A: Ausb. 67% (LOBAR-Chromatographie). Schmp. 36–37 °C. – IR (KBr): 2970, 2940, 2870, 1700, 1600, 1465, 1380, 1360,

1090, 1045, 1010 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.98 (d, 6H), 1.07 (s, 3H), 1.09 (s, 3H), 1.5–2.3 (m, 2H), 2.6–2.9 (m, 2H), 3.1 (q, 1H), 3.5–3.7 (m, 1H), 6.9–7.3 (m, 4H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$ (230.3) Ber. C 83.43 H 9.63 Gef. C 83.67 H 9.68

12) *2-(1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyl)-3-pentanon* (**22**): Methode A: Ausb. 83% eines Diastereomerengemisches (LOBAR-Chromatographie); Methode B: Ausb. 91% (nach Filtration durch Kieselgel und Kugelrohrdestillation bei 120°C/0.05 Torr). – IR (Film): 3020, 2940, 1700, 1600, 1490, 1450, 1370, 970 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.92 (t), überlappt mit 0.97 (d), 1.5–1.9 (m), 2.16 (t), 2.45–3.20 (m), 6.82 (m).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$ (216.3) Ber. C 83.28 H 9.33 Gef. C 83.40 H 9.48

13) *2,4-Dimethyl-2-(1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthyl)-3-pentanon* (**23**): Methode A: Ausb. 62% (LOBAR-Chromatographie). Schmp. 32–33°C. – IR (Film): 2970, 2940, 2870, 1700, 1600, 1465, 1380, 1360, 1090, 1060, 1025, 990 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.1–1.18 (Überlagerung von einem d und zwei s, insgesamt 12H), 1.3–2.1 (m, 4H), 2.5–2.7 (m, 2H), 2.9–3.3 (q, 1H), 3.3–3.6 (m, 1H), 6.95–7.1 (m, 4H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$ (244.4) Ber. C 83.55 H 9.90 Gef. C 83.59 H 9.69

14) *3,3-Dimethyl-1-(1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthyl)-2-butanon* (**24**): Methode A: Ausb. 73% (LOBAR-Chromatographie). Schmp. 33–35°C. – IR (KBr): 3050, 3010, 2900, 2830, 1680, 1600, 1475, 1460, 1440, 1350, 1340, 1080, 1050 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.1 (s, 9H), 1.5–1.9 (m, 4H), 2.6–2.8 (m, 4H), 3.3–3.5 (m, 1H), 6.9 (m, 4H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$ (230.3) Ber. C 83.40 H 9.67 Gef. C 83.21 H 9.58

15) *2-(1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyl)-1-cyclohexanon* (**25**): Methode A: Ausb. 69% eines Diastereomerengemisches (LOBAR-Chromatographie); Methode B: 72% (Kugelrohrdestillation bei 150°C/0.05 Torr). – IR (Film): 3010, 2940, 2860, 1690, 1590, 1480, 1440, 1220, 1120 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.1–2.45 (m, 12H), 2.38–3.05 (m, 3H), 3.20–3.67 (m, 1H), 6.95–7.27 (m, 4H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$ (228.3) Ber. C 84.15 H 8.84 Gef. C 84.58 H 8.93

16) *2,2-Dimethyl-3-phenylvaleriansäure-methylester* (**26**): Methode D (Alkylierungsmittel **12**): Ausb. 67% (Kugelrohrdestillation bei 80–85°C/0.01 Torr). – IR (Film): 1730 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.67 (t, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.1 (s, 3H), 1.2–2.0 (m, 2H), 2.9 (dd, 1H), 3.7 (s, 3H), 7.27–7.67 (m, 5H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (220.3) Ber. C 76.33 H 9.15 Gef. C 76.67 H 9.27

17) *2-(1,1-Dimethylethyl)-3-phenylvaleriansäure-ethylester* (**27**): Methode D (Alkylierungsmittel **12**): Ausb. 71% eines Diastereomerengemisches (Kugelrohrdestillation bei 85–90°C/0.01 Torr). – IR (Film): 1725 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.55–0.9 (zwei überlappte t), 0.88 (s), 1.0 (s), 1.33 (t), 1.4–2.1 (m), 2.5–3.1 (m).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (262.4) Ber. C 77.82 H 9.99 Gef. C 78.01 H 9.94

18) *2-(1,1-Dimethylethyl)-2-methyl-3-phenylvaleriansäure-methylester* (**28**): Methode D (Alkylierungsmittel **12**): Ausb. 33% eines Diastereomerengemisches (LOBAR-Chromatographie). – IR (Film): 1725 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.58 (t), 0.61 (t), 1.15 (s), 1.32 (s), 1.95–2.05 (m), 3.19–3.26 (m), 3.37 (s), 3.70 (s), 7.11–7.32 (m).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (262.4) Ber. C 77.82 H 9.99 Gef. C 78.26 H 10.08

19) *2-(Diphenylmethyl)buttersäure-methylester* (**29**): Methode D (Alkylierungsmittel **16**): Ausb. 64% (Kugelrohrdestillation). Schmp. 36–37°C. – IR (KBr): 1730, 1595 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$

(CCl₄): δ = 1.1 (t, 3H), 1.67 (m, 2H), 3.37 (m, 1H), 3.62 (s, 3H), 4.27 (d, 1H), 7.17–7.6 (m, 10H).

C₁₈H₂₀O₂ (268.4) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.54 H 7.55

20) *2-Methyl-3-phenylvaleriansäure* (30): Methode D (Alkylierungsmittel 12): Ausb. 52% eines Diastereomerengemisches. Schmp. 70–76°C (Lit.²⁰) 118–120°C). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.7 (t), 0.74 (t), 0.93 (d), 1.21 (d), 1.6–1.8 (m), 2.6–2.8 (m), 7.1–7.37 (m).

21) *2,2-Dimethyl-3-phenylvaleriansäure* (31): Methode D (Alkylierungsmittel 12): Ausb. 68% (Kugelrohrdestillation bei 130°C/0.01 Torr). – IR (KBr): 3300–2500, 1685 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.77 (t, 3H), 1.07 (s, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.7 (m, 2H), 3.0 (m, 1H), 7.47 (m, 5H), 13.8 (s, 1H).

C₁₃H₁₈O₂ (206.3) Ber. C 75.69 H 8.79 Gef. C 76.08 H 8.67

22) *2-Methyl-3,3-diphenylpropionsäure* (32): Methode D (Alkylierungsmittel 16): Ausb. 72%, Schmp. 154–155°C (Lit.²¹) 160–161°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.08 (d, 3H), 3.25 (m, 1H), 4.03 (d, 1H), 7.13–7.43 (m, 10H).

23) *2-(Diphenylmethyl)-3-methylbuttersäure* (33): Methode D (Alkylierungsmittel 16): Ausb. 69%. Schmp. 165–166°C). – IR (KBr): 3400–2500, 1690 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.7 (d, 6H), 1.6 (m, 1H), 3.13 (dd, 1H), 4.03 (d, 1H), 6.73–7.33 (m, 10H), 11.2 (s, 1H).

C₁₈H₂₀O₂ (268.4) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.49 H 7.53

24) *2-(1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyl)-1-cyclopentanon* (36): Methode B: Ausb. 78% eines Diastereomerengemisches (Kugelrohrdestillation bei 150°C/0.04 Torr). – IR (Film): 3060, 3020, 2940, 1735, 1500, 1450, 760, 740 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.4–2.27 (m), 2.55–2.92 (m), 3.15–3.68 (m), 6.77–7.18 (m).

C₁₅H₁₈O (214.8) Ber. C 84.07 H 8.47 Gef. C 84.34 H 8.45

25) *2-(1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyl)buttersäure-methylester* (37): Methode D (Alkylierungsmittel 34): Ausb. 87% eines Diastereomerengemisches (LOBAR-Chromatographie). – IR (Film): 1730 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.75 (t), 1.15–1.9 (m), 2.2–3.1 (m), 3.40 (s), 3.43 (s), 6.87–7.13 (m).

C₁₅H₂₀O₂ (232.3) Ber. C 77.55 H 8.68 Gef. C 77.92 H 8.92

26) *5-(4-Methoxyphenyl)-2,4,4-trimethyl-3-hexanon* (38): Methode B (Alkylierungsmittel 1-(1-Acetoxyethyl)-4-methoxybenzol): Ausb. 85% (Kugelrohrdestillation bei 160°C/0.5 Torr). – IR (Film): 3060, 3040, 2970, 2940, 2880, 2840, 1700, 1610, 1510, 1180, 830 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.99 (s, 3H), 1.02 (d, 3H), 1.05 (d, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.15 (d, 3H), 3.11 (sept, 1H), 3.20 (q, 1H), 3.80 (s, 3H), 6.98 (AA'BB', 4H).

C₁₆H₂₄O₂ (248.4) Ber. C 77.38 H 9.74 Gef. C 77.40 H 9.60

27) *2-Hydroxy-2-(1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthyl)-1-cyclohexanon* (40): Methode D (Alkylierungsmittel 34): Ausb. 68% eines Diastereomerengemisches. Schmp. 92–94°C (Methanol). – IR (KBr): 3460, 3060, 3020, 2930, 2860, 1700, 1490, 1450, 775, 745 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.07–3.50 (m), 3.60 (s), 6.77–7.27 (m).

C₁₆H₂₀O₂ (244.3) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.65 H 8.34

28) *(1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyl)glycolsäure* (42): Methode D (Alkylierungsmittel 34): Ausb. 85% eines Diastereomerengemisches. Schmp. 110–112°C (CCl₄). – IR (KBr): 3420, 3020, 2940, 1725, 1495, 1450, 1260, 1100, 940, 740 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.43–2.17 (m), 2.47–2.87 (m), 3.07–3.47 (m), 4.31 (d), 4.67 (d), 6.77–7.43 (m).

C₁₂H₁₄O₃ (206.2) Ber. C 69.88 H 6.84 Gef. C 69.72 H 6.95

29) *2-Methyl-2-(1-phenylpentyl)-1-cyclohexanon* (44): Methode A: 82% eines Diastereomerengemisches (LOBAR-Chromatographie). – IR (Film): 3010, 2940, 2860, 1700, 1600, 1490, 1450,

1380, 1310, 1230, 1120, 790 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.8 - 2.1$ (Überlagerung von s, t und m), 2.2 – 2.5 (m), 3.1 – 3.4 (m), 7.0 – 7.3 (m).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$ (258.4) Ber. C 83.67 H 10.14 Gef. C 83.90 H 10.17

30) *2-Methyl-6-(1-phenylpentyl)-1-cyclohexanon* (46): Methode A: 80% eines Gemisches von vier Diastereomeren (LOBAR-Chromatographie). – IR (Film): 3100, 2910, 1700, 1440, 1120, 750 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.8 - 2.0$ (Überlagerung von s, t und m), 2.2 – 2.6 (m), 2.7 – 3.1 (m), 3.2 – 3.4 (m), 6.9 – 7.4 (m).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$ (258.4) Ber. C 83.67 H 10.14 Gef. C 83.55 H 10.07

31) *2-(2-Cyclopenten-1-yl)-1-cyclopentanon* (49): Methode C: Ausb. 83% eines Diastereomeren-gemisches (isoliert durch Filtrieren über eine kurze Kieselsäule mit Petrolether (40 – 60 °C)). – IR (Film): 3060, 2980, 1740, 1640, 1450, 740, 720 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.13 - 3.47$ (m), 5.57 – 6.27 (m).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39 Gef. C 79.71 H 9.45

32) *2-(2-Cyclopenten-1-yl)butanal* (51): Methode C: Ausb. 65% eines Diastereomeren-gemisches (Kugelrohrdestillation bei 120 °C/13 Torr). – IR (Film): 3080, 2980, 2720, 1725, 1615, 1460, 720 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.93 - 1.37$ (m), 1.43 – 3.87 (m), 6.40 – 6.87 (m), 11.05 (d).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.02 H 10.33

33) *2-(2-Cyclohexen-1-yl)-1-cyclohexanon* (54)²²): Methode C: Ausb. 56% eines Diastereome-remgemisches (Kugelrohrdestillation bei 100 °C/0.05 Torr); Methode B (ZnCl_2): Ausb. 72%. – IR (Film): 3020, 2920, 1710, 1650, 1450, 720 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.83 - 3.15$ (m), 5.37 – 6.02 (m).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ (178.3) Ber. C 80.84 H 10.18 Gef. C 80.83 H 10.13

34) *2-(2-Cyclohexen-1-yl)-1-cyclopentanon* (55): Methode B (ZnCl_2): 72% eines Diastereome-remgemisches (Kugelrohrdestillation bei 100 °C/0.05 Torr); Methode C: 60%. – IR (Film): 3010, 2940, 1740, 1650, 1450, 720 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.0 - 2.9$ (m), 4.87 – 5.87 (m).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ (164.3) Ber. C 80.43 H 9.83 Gef. C 80.25 H 9.65

35) *1-(2-Cyclohexen-1-yl)-3,3-dimethyl-2-butanon* (56): Methode C: Ausb. 60% (Kugelrohr-destillation bei 100 °C/0.05 Torr). – IR (Film): 3020, 2930, 1710, 1650, 1470, 1370, 720 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.17$ (s, 9H), 1.23 – 3.00 (m, 9H), 5.37 – 6.07 (m, 2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ (180.3) Ber. C 79.94 H 11.18 Gef. C 80.14 H 11.03

36) *2-(2-Cyclohexen-1-yl)-2,4-dimethyl-3-pentanon* (57): Methode C: Ausb. 72%; Methode B (ZnCl_2): Ausb. 78% (Kugelrohrdestillation bei 100 °C/0.05 Torr). – IR (Film): 3010, 1705, 1470, 1380, 720 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.87$ (d, 6H), 0.93 (s, 6H), 1.00 – 2.70 (m, 7H), 3.00 (sept, 1H), 5.17 – 5.97 (m, 2H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ (194.3) Ber. C 80.35 H 11.41 Gef. C 80.68 H 11.71

37) *2-(2-Cyclohepten-1-yl)-2,4-dimethyl-3-pentanon* (58): Methode C: Ausb. 56% (Kugelrohr-destillation bei 100 °C/0.05 Torr). – IR (Film): 3030, 2940, 1705, 1645, 1470, 1380, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.95$ (d, 6H), 1.00 (s, 6H), 1.70 – 2.73 (m, 9H), 3.00 (sept, 1H), 5.15 – 6.00 (m, 2H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$ (208.4) Ber. C 80.71 H 11.61 Gef. C 80.75 H 11.74

38) *1-(2-Cyclopenten-1-yl)-3-methyl-2-butanon* (62): Methode C: Ausb. 84% (isoliert durch Fil-
trieren über eine kurze Kieselsäule mit Petrolether (40 – 60 °C)). – IR (Film): 3060, 2970, 1710, 1615, 1470, 720 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.03$ (d, 6H), 1.00 – 3.57 (m, 8H), 5.48 – 5.90 (m, 2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 79.21 H 10.82

39) *3-(2-Cyclopenten-1-yl)-3-methyl-2-butanon* (**65**): Methode C (Alkylierungsmittel **5**): Ausb. 86% (isoliert wie unter 38)). – IR (Film): 3080, 2970, 1710, 1610, 1470, 730 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.87$ (s, 3H), 0.93 (s, 3H), 0.87–3.20 (m, 5H), 1.97 (s, 3H), 5.23–5.77 (m, 2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.51 H 10.50

40) *1-Cyclopentyl-3-methyl-2-butanon* (**63**): Die Mischung von 1.52 g (10 mmol) **62** und 0.05 g Engelhard-Katalysator (5% Pd/C) in 20 ml Methanol wird in einer Hydrierapparatur bei 1 at H_2 -Druck so lange bei Raumtemp. geschüttelt, bis 1 Äquiv. H_2 absorbiert ist (ca. 2 h). Der Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts deutet auf quantitativen Umsatz hin. Kugelrohrdestillation bei 45°C/0.05 Torr liefert 1.28 g (83%) einer farblosen Flüssigkeit. – IR (Film): 2960, 1705, 1470, 1370 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.70$ –2.77 (m, 12H), 1.0 (d, 6H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (154.3) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.98 H 11.71

41) *3-Cyclopentyl-3-methyl-2-butanon* (**66**): Die Hydrierung von **65** wird wie unter 40) durchgeführt: Ausb. 88% (Kugelrohrdestillation bei 30°C/0.05 Torr). – IR (Film): 2960, 1705, 1470, 1365 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.78$ –2.58 (m, 9H), 0.97 (br. s, 6H), 1.97 (s, 3H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (154.3) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.97 H 11.77

42) *trans/cis-1-(5-Isopropenyl-2-methyl-2-cyclohexen-1-yl)-3,3-dimethyl-2-butanon* (**69/70**): Methode C*) (ZnI_2): Ausb. 85% eines Diastereomerengemisches **69**:**70** wie 92:8 (isoliert wie unter 38)). – IR (Film): 2970, 1710, 1640, 1450, 1370, 890, 840 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.1$ (s), 1.4–2.7 (m), 1.63 (br. s), 1.68 (br. s), 4.67–4.68 (m), 5.43–5.44 (m).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$ (234.4) Ber. C 81.99 H 11.18 Gef. C 82.25 H 11.27

43) *trans/cis-1-(5-Isopropenyl-2-methyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-methyl-2-butanon* (**71**): Methode C (ZnI_2): Ausb. 91% eines Diastereomerengemisches von *trans*:*cis* wie 86:14 (isoliert wie unter 38)). – IR (Film): 2940, 1715, 1645, 1450, 1380, 890, 800 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.1$ (d), 1.46–2.69 (m), 1.64 (br. s), 1.69 (br. s), 4.65–4.69 (m), 5.15–5.44 (m).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220.4) Ber. C 81.76 H 10.98 Gef. C 81.90 H 11.22

44) *trans/cis-2-(5-Isopropenyl-2-methyl-2-cyclohexen-1-yl)-2,4-dimethyl-3-pentanon* (**72**): Methode C (ZnI_2): Ausb. 93% eines Diastereomerengemisches von *trans*:*cis* wie 60:40 (isoliert wie unter 38)). – IR (Film): 2970, 1705, 1645, 1450, 1380, 890, 805 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.90$ –2.83 (m), 1.0 (d), 1.10 (s), 1.17 (s), 1.72 (s), 3.08 (m), 4.53–4.83 (m), 5.23–5.70 (m).

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}$ (248.4) Ber. C 82.20 H 11.36 Gef. C 82.39 H 11.35

45) *trans/cis-3-(5-Isopropenyl-2-methyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-methyl-2-butanon* (**73**): Methode C (ZnI_2): Ausb. 95% eines Diastereomerengemisches von *trans*:*cis* wie 53:47 (isoliert wie unter 38)). – IR (Film): 3080, 2970, 1705, 1645, 1450, 1360, 890, 800 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.92$ (s), 0.93 (s), 0.98 (s), 1.05 (s), 0.83–3.2 (m), 4.42–4.58 (m), 5.08–5.40 (m).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220.4) Ber. C 81.76 H 10.98 Gef. C 81.83 H 11.17

46) *trans/cis-2-(5-Isopropenyl-2-methyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-pentanon* (**74**): Methode C (ZnI_2): Ausb. 95% eines Gemisches von vier Diastereomeren (isoliert wie unter 38)). – IR (Film): 2940, 1710, 1645, 1450, 1380, 890, 800 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.83$ –1.14 (m), 1.21–2.85 (m), 4.65–4.70 (m), 5.15–5.59 (m).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220.4) Ber. C 81.76 H 10.98 Gef. C 81.83 H 11.05

47) *trans/cis-2-(5-Isopropenyl-2-methyl-2-cyclohexen-1-yl)-1-cyclopentanon* (**75**): Methode C (ZnI_2): Ausb. 96% eines Gemisches von vier Diastereomeren (isoliert wie unter 38)). – IR (Film):

*) Benutzt wurde (–)-Carvylacetat (als Diastereomerengemisch) der Firma EGA.

2980, 1740, 1645, 1450, 1360, 890 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.88 - 2.85$ (m), 1.58 (s), 1.59 (s), 1.68 (s), 1.69 (s), 4.66 – 4.75 (m), 5.47 – 5.55 (m).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ (218.3) Ber. C 82.52 H 10.16 Gef. C 82.76 H 10.35

48) *trans*-*cis*-2-(5-Isopropenyl-2-methyl-2-cyclohexen-1-yl)-1-cyclohexanon (76): Methode C (ZnI_2): Ausb. 86% eines Gemisches von vier Diastereomeren (isoliert wie unter 38)). – IR (Film): 2940, 1710, 1645, 1450, 1375, 885, 800 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.96 - 2.83$ (m), 1.64 (s), 1.68 (s), 1.71 (s), 4.63 – 4.70 (m), 5.49 – 5.54 (m).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$ (232.4) Ber. C 82.70 H 10.41 Gef. C 82.52 H 10.61

- 1) 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, N. Y. 1979.
- 2) H. O. House und B. M. Trost, *J. Org. Chem.* **30**, 1341, 2502 (1965).
- 3) H. D. Zook, W. L. Kelly und I. Y. Posey, *J. Org. Chem.* **33**, 3477 (1968).
- 4) ^{4a)} F. Hübner, Dissertation, Univ. Marburg 1982. – ^{4b)} S. H. Hüttenhain, Dissertation, Univ. Marburg 1982.
- 5) Übersicht: M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **94**, 97 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 96 (1982).
- 6) M. T. Reetz, W. F. Maier, I. Chatziiosifidis, A. Giannis, H. Heimbach und U. Löwe, *Chem. Ber.* **113**, 3741 (1980); s. a. M. T. Reetz, I. Chatziiosifidis, F. Hübner und H. Heimbach, *Org. Synth.*, im Druck.
- 7) Vorläufige Mitteil.: M. T. Reetz, S. H. Hüttenhain, P. Walz und U. Löwe, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4971; s. a. I. Paterson, ebenda **1979**, 1519; W. Oppolzer, M. Kurth, D. Reichlin, C. Chapuis, M. Mohnhaupt und F. Moffat, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2802 (1981).
- 8) Über die α -*tert*-Alkylierung von *O*-silylierten Carbonsäuren und Estern s.: M. T. Reetz, K. Schwellnus, F. Hübner, W. Massa und R. E. Schmidt, *Chem. Ber.* **116**, 3708 (1983).
- 9) Vorläufige Mitteilung über aktivierte Acetate als Alkylierungsmittel: M. T. Reetz, S. H. Hüttenhain und F. Hübner, *Synth. Commun.* **1981**, 217.
- 10) Über die α -*tert*-Alkylierung von *O*-silylierten Acyloinen und Glycolsäure s.: M. T. Reetz und H. Heimbach, *Chem. Ber.* **116**, 3702 (1983).
- 11) P. Walz, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1980.
- 12) Thioacetale reagieren mit Silylenolethern in Gegenwart von SnCl_4 ebenfalls regiospezifisch, wobei die thio-alkylierten Produkte mit Raney-Ni entschweifelt werden können. Auch diese Sequenz stellt eine Methode zur regiospezifischen *sek*-Alkylierung von Ketonen dar: M. T. Reetz und A. Giannis, *Synth. Commun.* **1981**, 315.
- 13) A. Itoh, K. Oshima, S. Sasaki, H. Yamamoto, T. Hiyama und H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4751.
- 14) H. O. House und W. F. Fischer, *J. Org. Chem.* **33**, 949 (1968).
- 15) C. Djerassi, R. A. Schneider, H. Vorbrüggen und N. L. Allinger, *J. Org. Chem.* **28**, 1632 (1963).
- 16) J. K. Rasmussen, *Synthesis* **1977**, 91; P. Brownbridge, *Synthesis* **1983**, 25.
- 17) C. Ainsworth, F. Chen und Y. N. Kuo, *J. Organomet. Chem.* **46**, 59 (1972).
- 18) K. Rühlmann, *Synthesis* **1971**, 236; Übersicht: J. J. Bloomfield, D. C. Owsley und T. M. Nelke, *Org. React.* **23**, 259 (1976).
- 19) A. Wissner, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2749.
- 20) M. Vajda, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **40**, 295 (1965).
- 21) T. Moriwake, *J. Org. Chem.* **31**, 983 (1966).
- 22) J. C. Fiaud und J. L. Malleron, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1159.

[112/83]