

Trimethylsilylcyanid als Umpolungsreagens, XI¹⁾

Über den ambidenten Charakter substituierter Allyl-Anionen

Siegfried Hünig* und Helmut Reichelt²⁾

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

Eingegangen am 27. November 1985

An 1-Cyan-3-aryl-1-(trimethylsilyloxy)allyl-Anionen (**6**) wird das Verhältnis der α/γ -Alkylierung in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren bestimmt. Dabei wird der γ -Anteil durch stärker polare Solventien, größere Alkali-Ionen, Zusatz von HMPT, kleinere Alkylreste im Elektrophil und besonders *p*-Cyanphenylreste erhöht, während Abgangsgruppen des Elektrophils und die Temperatur wenig Einfluß ausüben. Ersatz der *O*-Silylgruppe durch die *O*-Methyl- und *O*-Ethoxycarbonylgruppe bewirkt α -Alkylierung. Die Ergebnisse werden im Vergleich mit literaturbekannten Allyl-Anionen diskutiert. Außerdem werden die Isomerisierung der Verbindungen vom Typ **C** zu Typ **B** sowie eine neue Additionsreaktion von Cyanameisensäureester an Aldehyde beschrieben.

Trimethylsilyl Cyanide – A Reagent for Umpolung, XI¹⁾

On the Ambident Character of Substituted Allylic Anions

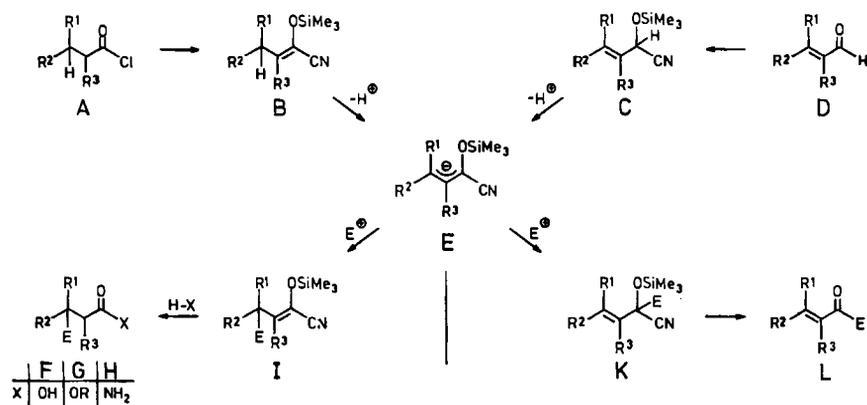
The dependence of the α/γ -ratio of alkylation products on several factors has been determined with 1-cyano-3-aryl-1-(trimethylsilyloxy)allylic anions. Increasing amounts of γ -product are found in more polar solvents, with larger alkali ions, on addition of HMPT, with smaller alkyl groups in the electrophile, and especially with *p*-cyanophenyl groups. In contrast, temperature and leaving groups have minor effects. On substitution of the *O*-silyl group by *O*-methyl and *O*-ethoxycarbonyl, α -alkylation predominates strongly. The results are compared to known allylic anions. Furthermore, the isomerisation of compounds of type **C** to type **B** is described as well as a new addition reaction of cyanofornates to aldehydes.

1. Auswahl des Modellsystems

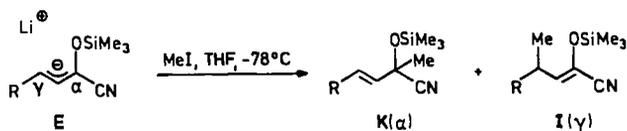
Der ambidente Charakter substituierter Allyl-Anionen, ausgedrückt als kinetisch bestimmtes α/γ -Produktverhältnis bei der Reaktion mit verschiedenen Elektrophilen, ist an zahlreichen Beispielen beobachtet und teilweise auch systematisch studiert worden³⁾. Dabei zeigen sich große, nicht immer leicht zu deutende Unterschiede in Abhängigkeit von Substituenten im Allyl-Anion, Elektrophilen, Gegenion, Solvens, Komplexliganden und Temperatur. Die oft drastischen Effekte unterschiedlicher Reaktionsbedingungen haben große praktische Bedeutung: Sie ermöglichen bisweilen regioselektiven Angriff auf synthetisch wertvolle Allyl-Anionen⁴⁾. Das trifft auch für das Allyl-Anion **E** zu, wie Tab. 1 mit schon veröffentlichten Befunden zeigt, ohne daß jedoch bisher eine systematische Studie über die verschiedenen Effekte vorliegt, welche das α/γ -Verhältnis bestimmen. Hier sind genaue Einblicke besonders wünschenswert, da Allyl-Anionen vom Typ **E** sowohl aus gesättigten Carbonsäuren über **A** und **B**⁵⁾, als auch aus den ungesättigten Aldehyden **D** über **C**^{6,7)} bequem zugänglich sind (Schema 1).

Über das für **B** und **C** gemeinsame Allyl-Anion **E** erzeugen Elektrophile durch α - oder γ -Angriff **I** oder/und **K**, aus denen bequem die β -substituierten Carbonsäuren **F** oder ihre Derivate **G** und **H** sowie die α,β -ungesättigten Ketone freigesetzt werden können. Nach Schema 1 entsprechen also die Reaktionsfolgen **D** \rightarrow **L** der Umpolung eines Aldehyds und **A** \rightarrow **F** der β -Umpolung einer Carbonsäure (Homoenolattyp), während **A** \rightarrow **L** und **D** \rightarrow **F** als Redox-Umpolung zu bezeichnen sind.

Schema 1



Tab. 1. Einfluß von γ -Substituenten R auf das α/γ -Produktverhältnis **K** (α)/**I** (γ) bei der Reaktion der Anionen **E** mit Methyljodid unter Standardbedingungen (AAV 1)



E	R	Ausb. K + I (%)		K	I	K/I	Lit.
		aus B	aus C				
1	H	60	77	9	17	95/ 5	6)
2	CH ₃	—	87	10	18	>95/< 5	6)
3	CH ₃ S	66	—	11	19	>95/< 5	8)
4	CH ₂ =CH	60	90	12	20	>95/< 5	9)
5	CH ₃ CH=CH	—	80	13	21	>95/< 5	6)
6c	C ₆ H ₅	—	78	14c	22c	60/ 40	2)
7	Me ₃ Si	77	—	15	23	60/ 40	6)
8	EtO ₂ C ⁺	83	—	16	24	< 5/>95	6)

⁺) Zusätzliche Methylgruppe am zentralen C-Atom des Allyl-Anions.

Wie Tab. 1 zeigt, wird die vorherrschende α -Methylierung des Anions **E** durch elektronenabziehende Substituenten teilweise oder ganz nach der γ -Stellung gelenkt.

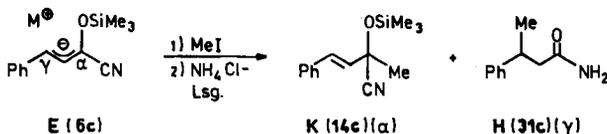
Für ein systematisches Studium verschiedener Einflüsse beim Angriff von Elektrophilen bietet sich das phenylsubstituierte Anion **6c** an, welches sich von entsprechend substituierten Edukten vom Typ **B** und **C** ableitet.

Das mit **6c** resultierende Methylierungsverhältnis **14c:22c** ($\alpha:\gamma$) ≈ 1 bietet genügend Spielraum nach beiden Richtungen und erlaubt eine ausreichend genaue Erfassung des Produktverhältnisses durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der Rohproduktmischung. Außerdem zeigen Kontrollversuche mit reinem **14c** und **22c**, daß diese die Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen unbeschadet überstehen. Sie werden mit 92–95% Ausbeute zurückgewonnen (**22c** isoliert als Säureamid **31c** von Typ **H**).

2. Substituierte 1-Cyan-3-aryl-1-(trimethylsiloxy)allyl-Anionen (**6**) als Modelle

Je nach Zugänglichkeit werden entweder die Vorstufen **B** oder **C** zur Deprotonierung eingesetzt. Die gelben bis dunkelroten Lösungen der Anionen **6** werden

Tab. 2. Einfluß unterschiedlicher Reaktionsbedingungen auf das α/γ -Produktverhältnis **K** (**14c**) (α):**I** (**22c**) (γ) (isoliert als Amid **H** (**31c**)) bei der Reaktion des Anions **E** (**6c**) mit Methyljodid. Mit Ausnahme der Variation Standardbedingungen nach AAV 1, Reaktionsdauer bis zur Entfärbung



Bedingungen	Farbe der Reaktionslösung mit Anion E (6c)	Rohprodukt	
		K (14c)/ H (31c)	K + H (%)
<i>Lösungsmittel</i> (Li^\oplus , -78°C)			
Et_2O	gelb ^{a)}	76/24	(98) ^{b)}
THF	orangerot	60/40	94
DME	dunkelrot	37/63	81
<i>Komplexierungsmittel</i> (THF, Li^\oplus , -78°C)			
2.2 eq. TMEDA	gelbbraun ^{a)}	58/42	89
1.1 eq. 12-Kr-4 ^{c)}	orangerot	54/46	90
3 eq. HMPT	dunkelrot	(27/73)	(101) ^{d)}
<i>Kation</i> (THF, -78°C)			
$\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$	orangerot	58/42	100
$\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$	organgerot	48/52	89
$\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$	orangerot	—	— ^{e)}
$\text{KDA}^{\text{f)}$	rot ^{g)}	32/68	93
<i>Temperatur</i> (THF, Li^\oplus)			
$-40^\circ\text{C}^{\text{h)}$	orangerot ^{a)}	56/44	96
$-20^\circ\text{C}^{\text{h)}$	orangerot ^{a)}	64/36	101

^{a)} Niederschlag. — ^{b)} Nicht identifizierbare Verunreinigung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sichtbar (teilweise polymer?), α/γ -Verhältnis über Integration der Methylgruppen bestimmt. —

^{c)} Komplexierungsmittel bei -78°C zugesetzt. — ^{d)} HMPT-Reste im Rohprodukt machen die Auswertung unsicher. — ^{e)} Hauptsächlich Zersetzung beobachtet. — ^{f)} Kaliumdiisopropylamid, dargestellt aus LDA und Kalium-*tert*-butylat¹⁰⁾. — ^{g)} Beim Nachrühren Farbumschlag nach Orange. — ^{h)} Aufarbeitung bei dieser Temperatur.

langsam mit dem Elektrophil versetzt. Weitgehende Entfärbung zeigt das Ende der Reaktion an. Die Aufarbeitung (vgl. Abschnitt 5) mit Ammoniumchloridlösung läßt, wie an Testsubstanzen geprüft, die Produkte **K** unverändert, während die Produkte **I** wahrscheinlich über ein intermediäres Acylcyanid praktisch quantitativ in das Säureamid **H** übergehen.

2.1. Einfluß der Reaktionsbedingungen auf das α/γ -Produktverhältnis bei der Reaktion von **6c** mit Methylodid

Tab. 2 beschreibt den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf das α/γ -Produktverhältnis [**14c** (α):**22c** (γ)] bei der Methylierung des Anions **6c** mit Methylodid.

Während die Temperatur (-78 bis -20°C) und die Base $[(i\text{Pr})_2\text{N}^\ominus, (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^\ominus]$ ohne Einfluß bleiben, ist der Effekt des Solvens und des Kations sowie der Einfluß von Komplexliganden deutlich ausgeprägt, wenn auch in engen Grenzen: Das Verhältnis **14c** (α):**22c** (γ) schwankt maximal zwischen ca. 75:25 und 30:70. Die unterschiedliche Farbe der Reaktionslösung signalisiert dabei einen wechselnden Zustand des ambidenten Anions **6c** (s. u.).

Tab. 3. Einfluß des Elektrophils auf das α/γ -Produktverhältnis **K** (α):**I** (γ) (isoliert als Amid **H**) bei der Reaktion mit dem Anion **E** (**6c**) unter Standardbedingungen (AAV 1)

R - X	K	H	Rohprodukt		isolierte Produkte		
			K/H	K + H (%)	K (%)	H (%)	K/H
CH ₃ -I	14c	31c	60/40	94	45	32	58/42
CH ₃ CH ₂ -I ^{a)}	25	32	88/12	99	83	1	99/1
(CH ₃) ₂ CH-I ^{a)}	26	33	90/10 ^{b)}	96	80	0	100/0
(CH ₃) ₃ C-I ^{a)}	27	34		—	47	0	100/0
CH ₃ -OSO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i>)	14c	31c	52/48	102			/0
CH ₃ -OSO ₂ OCH ₃	14c	31c	73/27	85			
CH ₃ -OSO ₂ CF ₃	14c	31c	73/27 ^{d)}	99			
CH ₃ -OSO ₂ F	14c	31c	77/23 ^{d)}	95			
CH ₂ =CHCH ₂ -I	28	35	57/43	92	38	32	54/46
CH ₂ =CHCH ₂ -Br	28	35	58/42	92			
CH ₂ =CHCH ₂ -Br ^{nd)}	28	35	58/42	94 ^{e)}			
CH ₂ =CHCH ₂ -Cl ^{a)}	28	35	53/47	92			
C ₆ H ₅ CH ₂ -Br	29	36	56/44	87	44	24	65/35
C ₆ H ₅ CH ₂ -Cl ^{a)}	29	36	58/42	103 ^{f)}			
C ₂ H ₅ OCO-Cl	30	37	^{g)}	94 ^{h)}	59	3	95/5

^{a)} Aufarbeitung nach Erwärmen der Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur. —

^{b)} Säureamid im IR-Rohspektrum nachgewiesen. — ^{c)} Keine vollständige Umsetzung; Hydrolyseprodukt des Anions nachgewiesen. — ^{d)} Zusätzliche nicht identifizierbare Signale im ¹H-NMR-Spektrum. — ^{e)} Geringfügige Hydrolyse des α -Produkts zum Keton. — ^{f)} Spuren 1-Chlor-1,2-diphenylethan und Benzylalkohol nicht berücksichtigt. — ^{g)} Über ¹H-NMR-Spektrum keine exakte Aussage möglich, praktisch nur α -Produkt und Verunreinigungen sichtbar, IR-Spektrum zeigt Spuren Amid (γ -Produkt oder hydrolysiertes Allyl-Anion). — ^{h)} Bezogen auf α -Produkt.

Fazit: Infolge der geringen, durch die Reaktionsbedingungen bewirkten Effekte genügt es, Einflüsse des Elektrophils sowie von Substituenten im Allyl-Anion **6c** nur unter Standardbedingungen (AAV 1) zu untersuchen.

2.2. Einfluß des Elektrophils auf das α/γ -Produktverhältnis K (α):H (γ) bei der Reaktion mit dem Anion **6c**

Wie Tab. 3 zeigt, erhöht sich bereits beim Übergang vom wenig selektiven Methyljodid¹¹⁾ zu Ethyljodid der Anteil an α -Alkylierungsprodukt von 60% (**14c**) auf ca. 90% (**25**). Dieser steigt bei Isopropyljodid nochmals an (**26**), ohne daß die Gesamtausbeute abnimmt. Da bei der destillativen Aufarbeitung sich Reste der γ -Produkte (**32**, **33**) bequem abtrennen lassen, eignet sich daher diese Alkylierung von **6c** zur präparativen Umpolung des Zimtaldehyds bzw. zur Redox-Umpolung von Dihydrozimtsäure. Bemerkenswerterweise reagiert *tert*-Butyljodid auch mit **6c**¹²⁾ noch mit 47% Ausbeute, und zwar nur in α -Stellung.

Im Gegensatz zu diesem drastischen Struktureffekt macht sich die Natur der Abgangsgruppe in Me—X kaum bemerkbar. Lediglich beim Übergang zu Sulfonat als Abgangsgruppe steigt das α/γ -Produktverhältnis leicht an, ohne daß sich jedoch Substituenteneffekte im Sulfonatrest zeigen. Auch die gegenüber ambidenten Anionen bekannte Sonderstellung von Allyl- und Benzylhalogeniden¹³⁾ ist hier nicht zu beobachten: Unabhängig vom austretenden Halogen-Ion und verlängerter Reaktionszeit (mögliche Umlagerung) tritt das $\alpha:\gamma$ -Verhältnis von 58:42 auf. Dagegen greift der als Acylierungsmittel getestete Chlorameisensäureester fast nur in α -Stellung an (**30**). Damit sind β,γ -ungesättigte α -Ketoester durch Umpolung oder Redox-Umpolung bequem zugänglich.

2.3. Einfluß von Substituenten im Anion **6** auf das α/γ -Produktverhältnis **14** (α):**22** (γ) bei der Reaktion mit Methyljodid

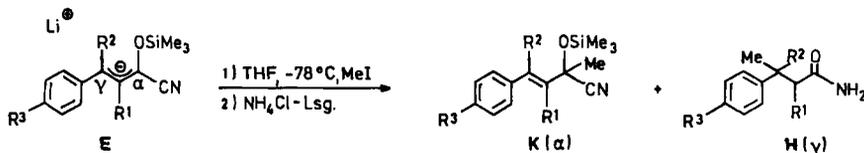
Wie Tab. 4 erkennen läßt, üben Substituenten im Anion **6** sowohl im aromatischen Ring als auch in der Alkylkette einen drastischen Einfluß auf das α/γ -Produktverhältnis aus.

Während eine *p*-Dimethylaminogruppe (**6a**) zu quantitativer α -Methylierung führt (**14a**), bewirkt eine *p*-Cyanogruppe (**6e**) ausschließlich γ -Methylierung zu **22e**. Die restlichen *p*-Substituenten (OMe, H, Cl) nehmen die erwarteten Zwischenstellungen ein. Auffallend hingegen ist die gleichförmig starke α -Dirigierung durch R¹ oder R² = Methyl (**6f**, **g**), die nur **14f** bzw. **g** erzeugt.

2.4. Einfluß von *O*-Substituenten in **6** an Stelle der Trimethylsilylgruppe auf das α/γ -Produktverhältnis

Da sich nur ein Teil der in dieser Versuchsserie eingesetzten *O*-Y-Gruppen in Form ihrer Endprodukte **I** bei der Aufarbeitung mit Ammoniumchlorid-Lösung in die Amide **H** umwandelt, wurden die Reaktionsansätze wasserfrei aufgearbeitet (AAV 2), so daß das γ -Produkt als Typ **I** gefaßt wird.

Wie aus Tab. 5 zu ersehen ist, bringt der Ersatz der Gruppe SiMe₃ (**6c**) durch den sperrigen SiMe₂tBu-Rest (**6h**) keinerlei Veränderungen mit sich: Das bei **6c**

Tab. 4. Einfluß von Substituenten im Anion **E** auf das α/γ -Produktverhältnis **K** (α):**I** (γ) (isoliert als Amid **H**) bei der Reaktion mit Methyljodid unter Standardbedingungen (AAV 1)

E	R ¹	R ²	R ³	K	H	Rohprodukt		isolierte Produkte		
						K/H	K + H (%)	K (%)	H (%)	K/H
6a	H	H	NMe ₂	14a	31a	>95/<5	98	61 ^{a)}	0	100/0
6b	H	H	OMe	14b	31b	83/17	96	77 ^{b)}	10 ^{b)}	88/12
6c	H	H	H	14c	31c	60/40	94	45	32	58/42
6d	H	H	Cl	14d	31d	46/54	100	22	29	43/57
6e	H	H	CN	14e	31e	<5/>95	61 ^{c)}	0	42	0/100
6f	CH ₃	H	H	14f	31f	>95/<5	92	66	0	100/0
6g	H	CH ₃	H	14g	31g	>95/<5	107 ^{d)}	73	0	100/0

^{a)} Als 4-[4-(Dimethylamino)phenyl]-3-buten-2-on isoliert. — ^{b)} Isoliert 69% **14b** und ein Gemisch aus 10% **31b** und 8% destilliertes α -Produkt 4-(4-Methoxyphenyl)-3-buten-2-on. — ^{c)} Teilweise Zersetzung auf der Anionstufe. — ^{d)} Verunreinigt lt. IR- und ¹H-NMR-Spektrum.

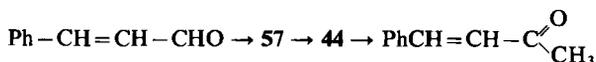
gefundene Produktverhältnis **K** (α):**H** (γ) (Tab. 3) tritt bei **6h** für alle geprüften Elektrophile als Verhältnis **K** (α):**I** (γ) wieder auf. Das Ergebnis bestätigt außerdem, daß bei der hydrolytisch (NH_4Cl -Lösung) durchgeführten Aufarbeitung (s. o.) die Umwandlung **I** (γ) \rightarrow **H** (γ) praktisch verlustfrei erfolgt.

Aufschlußreich ist ein Vergleich der α/γ -Produktverhältnisse bei der Reaktion von **6** mit Methyljodid. Während für **6c** und **6h** ($\text{OX} = \text{OSiMe}_3, \text{OSiMe}_2\text{tBu}$) das Verhältnis 60:40 beträgt, springt es für $\text{OX} = \text{OCH}_3$ (**6i**) auf 93:7, ein Wert, der auch für die von *Stork*¹⁴⁾ eingeführte Umpolungsreaktion mit $\text{OX} = \text{OCH}(\text{Me})\text{OEt}$ zutrifft.

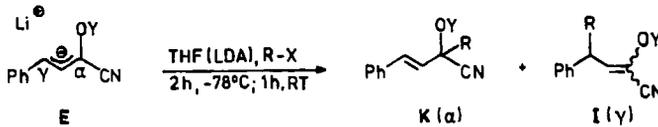
Schließlich wird mit $\text{OX} = \text{OCO}_2\text{Et}$ (**6k**) nur noch α -Produkt erhalten. Daß mit Chlorameisensäureester als Elektrophil in allen Fällen nur α -Produkt (**40**, **42**, **46**) entsteht, ist nach dem Ergebnis mit **6c** (\rightarrow **30**, Tab. 3) nicht verwunderlich.

Die Alkylierung von **6k** ist in zweierlei Hinsicht von Interesse:

1. Wie am Beispiel von **44** gezeigt, ist die Kohlensäureestergruppe in Methanol/Kaliumcarbonat leicht abspaltbar. Da sich außerdem Cyanameisenester glatt an Aldehyde addiert (s. u.), liegt hier eine attraktive *Umpolung von Zimtaldehyden* vor, die eindeutig zu α -Alkylierung führt, da der elektronenabziehende Effekt der Phenylgruppe (Tab. 1) voll kompensiert wird. Die Gesamtausbeute von 48% der Reaktionsfolge



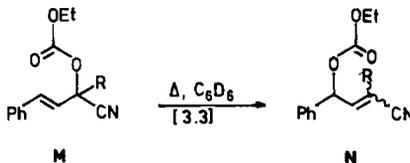
Tab. 5. Einfluß von *O*-Substituenten in **E** (**6**) an Stelle der Trimethylsilylgruppe auf das α/γ -Produktverhältnis **K** (α):**I** (γ) bei der Reaktion mit Elektrophilen **R**-**X** unter Standardbedingungen, jedoch mit „trockener“ Aufarbeitung (AAV 2)



E	Y	R-X	K	I	Rohprodukt		Isolierte Produkte	
					K/I (E:Z in I)	K + I (%)	K + I (%)	K/I (E:Z in I)
6h	SiMe ₂ tBu	CH ₃ -I	38	47	61/39 (17/85)	97	72	60/40 (17/83)
		CH ₃ -OSO ₂ OCH ₃	38	47	74/26 (^a)	101	82	73/27 (^a)
		C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	39	48	60/40 (<5/>95) ^b	-	51	93/7 (-30/70)
		C ₂ H ₅ -OCOC1	40	49	>95/<5	104	76	>95/<5
6i	Me	CH ₃ -I	41	50	93/7 (^c)	95	78	93/7 (^c)
		C ₂ H ₅ -OCOC1	42	51	>95/<5	102	59	>95/<5
6j	CH(Me)OEt	CH ₃ -I	43	52	- ^d	93	86	90/10 (5/95) ^e
6k	CO ₂ Et	CH ₃ -I	44	53	>95/<5	95	67 ^f	>95/<5
		CH ₂ =CHCH ₂ -Br	45	54	>95/<5	99	64 ^g	>95/<5
		CH ₃ OCOC1	46	55	>95/<5	103	78 ^h	>95/<5

^a) Ein Isomeres überwiegt, über Verhältnis keine exakte Aussage möglich. — ^b) Verhältnisse aus THF-Lösung nach Einengen der Rohlösung bestimmt, kein (*E*)-Isomeres sichtbar. — ^c) γ -Produkt **50** nur ein Isomeres (wahrscheinlich *Z* nach Vergleich mit **52**). — ^d) Aus dem 90-MHz-¹H-NMR-Spektrum keine exakte Aussage möglich. — ^e) Bestimmt aus 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum (Diastereomerenverhältnis: α -Produkt **43**: 75:25; γ -Produkt **52**: 50:50). — ^f) Reinigung durch Kugelrohrdestillation; enthält 5% des durch Claisen-Umlagerung entstandenen (3-Cyan-1-phenyl-2-butenyl)-ethyl-carbonats. — ^g) Gereinigt durch Blitz-Chromatographie. — ^h) Mit vorgeheiztem Kugelrohrfen schnell destilliert; im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Folgeprodukte.

Tab. 6. Claisen-Umlagerung der Kohlensäureester **M** zu **N**



M	R	Temp.	Reakt.-zeit [h] ^a	N	Ausb. (%)	[E/Z]
44	CH ₃	120°C	30	58	82 ^b	[12/88]
45	CH ₂ =CHCH ₂	150°C	7	59	89	[6/94]
56	CO ₂ C ₂ H ₅	150°C	17	60	100	[>95/<5] ^c
57	H	180°C	32	61	97 ^b	[77/23]

^a) ¹H-NMR-Kontrolle, Reaktionen in silylierten, abgeschmolzenen NMR-Rohren durchgeführt. — ^b) Enthält 8% Edukt (lt. 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum). — ^c) Nitril- und Alkylsubstituent *cis*-ständig.

ist sicherlich noch zu verbessern. Allerdings scheinen der Übertragung dieser Umpolungsreaktion auf andere Aldehyde enge Grenzen gezogen zu sein^{14e)}.

2. Wie die vergleichbaren Benzoesäureester¹⁵⁾ erleiden auch die Kohlensäureester vom Typ M (44–46) beim Erhitzen eine Claisen-Umlagerung zu Estern N (58–61), die hier nahezu quantitativ verläuft (Tab. 6) und teilweise bereits bei der Destillation von M eintritt. Auch im Falle von 45, das zusätzlich eine Cope-Umlagerung eingehen kann, ist im Rohprodukt nur 59 nachzuweisen. Die präparativen Möglichkeiten dieser Umlagerung werden noch geprüft.

3. Diskussion der Ergebnisse

3.1. Energetischer Rahmen

Wie gezeigt, bewegen sich die kinetisch bestimmten α/γ -Produktverhältnisse bei Alkylierung des ambidenten Allyl-Anions E zwischen ca. 30:70 und ca. 95:5 bei -78°C . Die Energiedifferenz der beiden Übergangszustände verschiebt sich also von $\Delta\Delta G = -0.33$ kcal/mol auf $\Delta\Delta G = +1.14$ kcal/mol bei -78°C . Die Gesamtänderung beträgt also nur $\Delta\Delta G = 1.47$ kcal/mol. Dieser geringe Betrag für die präparative Nutzung der α/γ -Regioselektivität könnte bereits durch Änderungen der Solvatationsenergien im Reaktionssystem aufgebracht werden^{4,16)}. Einer solchen grundsätzlichen Einschränkung muß man sich bewußt sein, wenn im folgenden auch andere Faktoren für die Beeinflussung des α/γ -Produktverhältnisses³⁾ diskutiert werden.

3.2. Zur Frage des Übergangszustandes

Der Befund, daß Alkylierungsmittel mit unterschiedlicher Abgangsgruppe (Halogenide, Sulfonatgruppen, vgl. Tab. 3) das α/γ -Verhältnis kaum beeinflussen, spricht für einen *späten Übergangszustand*, auf den sich so unterschiedliche Nucleofuge wie I (60:40) und OSO_2F (77:23) kaum auswirken. Allerdings geht die geringe Zunahme an α -Produkt parallel zur wachsenden „Härte“ der Abgangsgruppe¹⁷⁾.

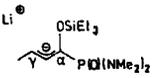
Diese Interpretation macht verständlich, daß weder Allyl- noch Benzylhalogenide (Tab. 3) eine Sonderstellung einnehmen.

Der krasse Anstieg des α/γ -Produktverhältnisses (Tab. 3) in der Reihe MeI (14c:31c = 60:40), EtI (25:32 = >88: <12), *i*PrI (26:33 = >90: <10), *t*BuI (27:34 = >95: <5) paßt zwar zur wachsenden „Härte“ des Alkylrestes¹⁷⁾, aber auch zum wachsenden Raumbedarf im Übergangszustand. Man muß dann fordern, daß in E die α -Stellung leichter zugänglich ist als die γ -Stellung. Der Befund, daß eine Vergrößerung der Silylgruppe ($\text{Me}_3\text{SiO} \rightarrow \text{Me}_2\text{tBuSiO}$, Tab. 5) die Regioselektivität der Alkylierung *nicht* beeinflusst, läßt eine solche Deutung zu.

Wie komplex die tatsächlichen Verhältnisse sind, zeigt ein Blick auf das Verhalten der literaturbekanntesten Allyl-Anionen 62^{17b,18)}, 63¹⁶⁾, 64¹¹⁾ und 65^{6,19)} (Tab. 7). Die starke Abhängigkeit des α/γ -Produktverhältnisses von der Abgangsgruppe spricht im Falle von 62 für einen frühen Übergangszustand. Zugleich erlauben die Ergebnisse mit 62, Pos. 1–4, die von den Autoren^{17b)} bevorzugte Interpretation nach dem HSAB-Prinzip²⁰⁾. Dem widersprechen jedoch die neueren Befunde am

gleichen Anion **62** (Pos. 5 und 6) mit Fluorsulfonsäure-methylester¹⁸⁾ (Reaktionsbedingungen wirklich identisch?) und dem besonders „weichen“ Dimethyldisulfid¹⁸⁾.

Tab. 7. Literaturdaten zur Regioselektivität der Alkylierung der Allyl-Anionen **62**–**65**

 62			 63 ¹⁰⁾		
RX	THF (°C)	α/γ	RX	n-Hexan (°C)	α/γ
CH ₃ -I	(-40 – -20)	56/44 ^{17b)}	CH ₃ -I	(-78)	17/83
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -I	(-40 – -20)	63/37 ^{17b)}	CH ₃ -Br	(-78)	12/88
CH ₃ -OTs	(-40 – -20)	82/18 ^{17b)}	CH ₃ -OSO ₂ OCH ₃	(-78)	8/92
CH ₃ -OSO ₂ OCH ₃	(-40 – -20)	100/0 ^{17b)}	c-C ₆ H ₁₁ -Br	(-76)	20/80
CH ₃ -OSO ₂ F	(-70)	48/52 ¹⁸⁾	t-BuI	(-78)	15/85
CH ₃ S-SCH ₃	(-70)	97% _{α} ¹⁸⁾	CH ₃ -I	(+40)	15/85
 64 ¹¹⁾			 65 ⁶⁾¹⁹⁾		
RX	LM (Temp. °C)	α/γ	RX	LM (temp. °C)	α/γ
CH ₃ -I	THF (-78)	30/70	CH ₃ -I	Et ₂ O	74/26
CH ₃ CH ₂ -I	THF (-78)	11/89	CH ₃ -I	THF	71/29
n-C ₆ H ₁₁ -Br	THF (-78)	5/95	CH ₃ -I	THF/12-Kr-4	64/36
CH ₃ -I	Et ₂ O (-78)	14/86	(CH ₃) ₂ CH-I	THF	>95/<5
CH ₃ -I	n-Hexan (-78)	<10/>90			
CH ₃ -I	Et ₂ O (-100)	3/97			

Im Falle von **63** und **65** nimmt der Anteil an α -Produkt mit der Verzweigung des Alkylierungsmittels ebenfalls zu, beim Anion **64** jedoch ab!

Diese widersprüchlichen Ergebnisse zwingen zur Berücksichtigung des Solvationszustandes der ambidenten Anionen, insbesondere der Ionenpaarbildung mit dem Gegenion, die für Allyl-Anionen vom Typ **63** schon ausführlich diskutiert wurde¹⁶⁾.

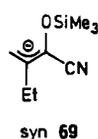
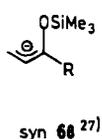
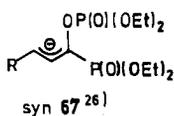
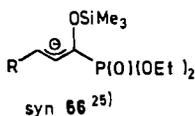
3.3. Zur Frage der Ionenpaarbildung

An verschiedenen farbigen Anionen wurde beobachtet, daß Ionenpaarbildung hypsochrom wirkt oder anders ausgedrückt, daß dem freien Anion die längstwellige Absorption zukommt²¹⁾. In gleicher Weise verhält sich das ambidente Anion **6**, wie die in Tab. 2 aufgelisteten Farben der Reaktionslösungen zeigen. Die Farbverschiebungen von gelb bis dunkelrot folgen eindeutig den Bedingungen für die

Bildung weniger durch das Gegenion beeinflusster Anionen, wahrscheinlich von Kontaktionenpaaren (gelbe Niederschläge) bis zu solvensgetrennten Ionenpaaren und vielleicht freien, solvatisierten Ionen. Dabei ist erfahrungsgemäß nur die Solvation des Kations, nicht des Anions mit seiner verschmierten Ladung entscheidend²². Bei gleichem Kation (Li^\oplus) entspricht dies der Solvensreihe $\text{Et}_2\text{O} < \text{THF} < \text{DME}$ sowie dem Effekt des Komplexliganden HMPT, während 12-Krone-4 und Tetramethylethyldiamin in THF, wie teilweise schon in anderen Fällen²³, praktisch wirkungslos sind. Auch der Effekt des Kations ($\text{Li}^\oplus \approx \text{Na}^\oplus < \text{K}^\oplus$) in THF entspricht der Erwartung. Dagegen tritt im Temperaturbereich von -78 bis -20°C in THF qualitativ keine Farbänderung auf. Die Wirkung des Anions **6** auf das Lithium-Ion ist in diesem Solvens offensichtlich so gering, daß es auch bei höherer Temperatur (stärkere Kontaktionenpaarbildung^{21,24}) die Solvation des Kations nicht verändert.

Völlig parallel zum bathochromen Effekt verschiebt sich laut Tab. 2 das α/γ -Produktverhältnis nach immer höheren γ -Anteilen. Dies bedeutet: *Je „freier“ das Anion 6 vorliegt, desto mehr γ -Alkylierung und je stärker die Ionenpaarung ist, desto mehr α -Alkylierung tritt auf.*

Ob durch die Ionenpaarbildung lediglich die Geometrie der beiden konkurrierenden Übergangszustände oder die Polarität (geringe Ladungskontrolle^{28a}) beeinflusst wird, oder ob dem Kation sogar ein Templateffekt zukommt, muß offen bleiben. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß der Sauerstoff der Siloxygruppe im Sinne von *syn*-**69** als Komplexligand wirkt. Wird nämlich **6** durch α -Deprotonierung gewonnen, so beobachtet man bei γ -Alkylierung vorwiegend das *Z*-Produkt (Tab. 5, **47**, **48**, **50**). Analoge Befunde werden für die Anionen **66**²⁵) und **68**²⁷) in gleicher Weise interpretiert. In allen diesen Fällen nimmt der Donorsubstituent bevorzugt die *cis*- und der Acceptorsubstituent die *trans*-Stellung ein^{26,28}).



3.4. Zur Wirkung von Substituenten im Allyl-Anion **6**

Der Umschwung von ca. 100 auf 0% α -Methylierung in **6** durch *p*-Substituenten im Phenylring ($\text{NMe}_2 > \text{OCH}_3 > \text{H} > \text{Cl} > \text{CN}$) laut Tab. 4 demonstriert den drastischen Einfluß auf die Elektronendichte im Anion **6**²⁹). Diese wird in α -Stellung von **6** durch Donoren erhöht, durch Acceptoren erniedrigt.

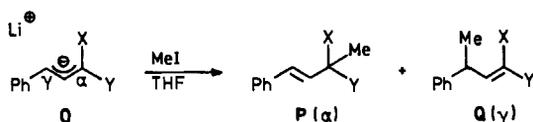
Entsprechendes gilt für die Orbitalkoeffizienten in α - und γ -Stellung von Allyl-Anionen²⁸). Allerdings ist aus den gleichen Gründen in **6a** stärkere Ionenpaarbildung anzunehmen als in **6e**, was zum gleichen Effekt auf das α/γ -Produktverhältnis führt.

Die ausschließliche α -Alkylierung bei Anwesenheit einer β - oder γ -Methylgruppe in **6** (**6f** und **g**, Tab. 4) läßt sich, besonders für **6g**, ebenfalls als Donoreffekt deuten. In beiden Fällen, vor allem bei **6f**, dürfte die sterische Wirkung wichtig

sein: Durch Verdrillung verliert die Phenylgruppe teilweise ihre Wirkung, so daß die Anionen **6f** und **6g** denen des umgepolten Methylacroleins und Crotonaldehyds ähnlich werden, die beide praktisch nur einer α -Alkylierung unterliegen⁶⁾.

Der bemerkenswert große Einfluß des *O*-Substituenten, wie er aus Tab. 8 zu entnehmen ist, läßt sich durch Austausch der Cyangruppe gegen andere Gruppen^{11,30,33)} über den gesamten Bereich des α/γ -Produktverhältnisses von $< 95 : > 5$ bis $< 5 : > 95$ ausdehnen (Tab. 8). Damit stehen für präparative Zwecke vom gleichen Grundgerüst nucleophile Acylierungsmittel (**6k**, **6i**) als auch Homoenolat-Äquivalente (**73**, **74**, **75**) zur Verfügung. Die Deutung der Effekte ist schwierig. Während, wie schon gezeigt (Tab. 5), die Vergrößerung der Silylsubstituenten sich nicht auswirkt (**6c**, **6h**), dürfte der starke Effekt der Methylanilino-Gruppe in **73**, im Vergleich zur Dimethylamino-Gruppe in **72** mindestens teilweise sterischer Natur sein³²⁾. Auf jeden Fall sollte die Koordination des Lithium-Ions mit Stickstoff in **71**, **72** und **73** labiler sein als mit Sauerstoff in den übrigen Allyl-Anionen **O**. Etwas unerwartet ist das nahezu übereinstimmende α/γ -Verhältnis mit $X = \text{OMe}$ (**6i**) und $\text{OCH}(\text{Me})\text{OEt}$ (**6j**). Danach dürfte bei **6j** praktisch kein Chelateffekt wirksam sein.

Tab. 8. Einfluß der Substituenten X, Y auf das α/γ -Produktverhältnis P/Q bei der Reaktion mit MeI in THF



O	X	Y	P (α)/Q (γ)	Lit.
6k	OCO ₂ Et	CN	>95/<5	Tab. 5
6i	OMe	CN	93/7	Tab. 5
6j	OCH(Me)OEt	CN	90/10	Tab. 5
70	OMe	P(O)Ph ₂	90/10	30)
71	Morpholino	CN	79/21	31)
6h	OSiMe ₂ tBu	CN	61/39	Tab. 5
6c	OSiMe ₃	CN	60/40	Tab. 3
62	-S[CH ₂] ₃ S-		56/44	17)
72	NMe ₂	CN	50/50	32)
73	NMePh	CN	0/100	32)
74	OSiEt ₃	P(O)(NMe ₂) ₂	0/100	11)
75	OSiMe ₃	P(O)(OEt) ₂	0/100	33)

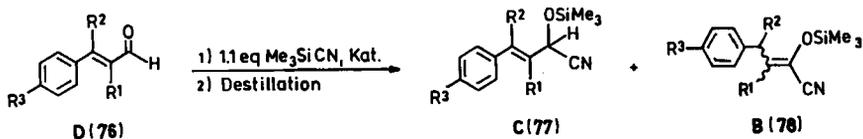
4. Synthese der Vorstufen zu den Allyl-Anionen **6** vom Typ **C** und **B** sowie entsprechender *O*-Alkyl- und *O*-Acylderivate

Verbindungen vom Typ **C** werden am einfachsten durch Addition von Trimethylsilylcyanid an die entsprechenden Aldehyde gewonnen³⁴⁾, wobei die Reaktion meist durch Lewisäuren^{34,35)} oder Kaliumcyanid in Gegenwart von 18-Krone-6³⁶⁾ beschleunigt wird. Inzwischen hat sich der bereits bei der Addition von Trimethylsilylcyanid an Acylcyanide erfolgreiche Katalysator Tetrabutylammonium-

iodid³⁷⁾ bei zahlreichen Aldehyden bewährt. Er liefert meist farblose Addukte in kürzerer Zeit bei mindestens gleichen Ausbeuten. Allerdings muß das eingesetzte Trimethylsilylcyano- frei von Trimethylsilylchlorid sein. Tab. 9 enthält die aus den Aldehyden **76** gewonnenen Addukte **77** sowie **79**.

Wie man sieht, treten in einigen Fällen auch die isomeren Acrylnitrilderivate **78** bzw. **80** vom Typ **B** auf. Dies gilt für **76d**, jedoch nur bei Cyanidkatalyse. Aber auch Tetrabutylammonium-iodid kann Isomerisierung auslösen, und zwar bei erhöhter Acidität von **77** (**76e** → **77e**) → **78e**) oder der durch *tert*-Butyldimethylsilylcyano- bedingten langen Reaktionszeit (**76c** → **79**: **80** = 85:15).

Tab. 9. Reaktionen substituierter Zimtaldehyde mit Cyantrimethylsilan und ca. 1–3 mol-% Katalysator

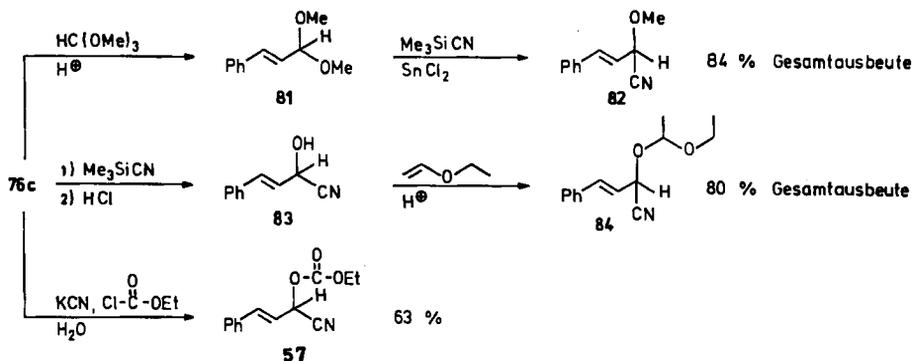


D	R ¹	R ²	R ³	Kat.	Reakt.-zeit (h)/-temp. (°C) ^{a)}	C/(E:Z)B	Isoliert C + B (%)
76a	H	H	NMe ₂	Bu ₄ NI	16/25 2/60	>95/<5	77a (71) ^{e)}
76b	H	H	OMe	Bu ₄ NI	16/25 0.75/50	>95/<5	77b (71)
76c	H	H	H	ZnI ₂ Bu ₄ NI	3/25 4/25	>95/<5 ~95/≈5 ^{b)}	77c (85) (95)
76d	H	H	Cl	ZnI ₂ KCN ^{d)}	1/25 14/25	>95/<5 14/(33:67) 86	77d (97) 77d + 78d (93)
76e	H	H	CN	Bu ₄ NI	1/25	<5/(30:70) >95	78e (80)
76f	CH ₃	H	H	Bu ₄ NI	4/25	>95/<5	77f (84) ^{e)}
76g	H	CH ₃	H	Bu ₄ NI	22/25	>95/<5	77g (77) ^{f)}
76c^{g)}	H	H	H	Bu ₄ NI	17 ^{d)} /25	85/15 ^{h)} (>5: <95)	79 + 80 (92) ^{h)}

^{a)} Leicht exotherme Reaktion, zu Beginn Eisbad-Kühlung. — ^{b)} Liegt als *E/Z*-Gemisch vor, über das Verhältnis ist keine exakte Aussage möglich. — ^{c)} Gereinigt durch Sublimation. — ^{d)} Zusätzlich 18-Krone-6³⁶⁾. — ^{e)} Edukt und Produkt liegen nur in einer, nach Vergleich mit **77g** sehr wahrscheinlich der *E*-Konfiguration vor. — ^{f)} **76g** wird als *E/Z*-Aldehyd-Gemisch (77:23) eingesetzt und **77g** als *E/Z*-Gemisch (74:26) isoliert. Destillation über eine 20-cm-Ringspaltkolonne führt zu einer weitgehenden Isomerentrennung. — ^{g)} *t*BuMe₂SiCN statt Me₃SiCN. — ^{h)} *t*BuMe₂Si statt SiMe₃.

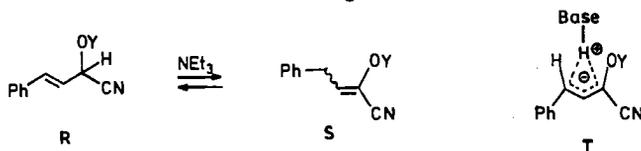
Wie schon an einigen Beispielen beobachtet^{38–40)}, liegt das Isomeriegleichgewicht **B** ⇌ **C** ganz auf seiten von **B**. Das trifft auch für **77** ⇌ **78** zu: Beim Erhitzen von **77** mit Spuren Tetrabutylammonium-iodid (Deuteriobenzol, 180°C, 2–20 h) verwandelt sich **77** ganz in **78**, sofern der Ring nicht mit Donoren substituiert ist (R³ = CN, Cl, H). Für R³ = OMe resultiert **77b**: **78b** 30:70, und für R³ = NMe₂ (**77a**) ist keine Umlagerung mehr zu beobachten. Entsprechendes gilt für die Äquilibrierung mit Triethylamin bei Raumtemperatur (vgl. Tab. 10).

Die Vorstufen für die Allyl-Anionen **6i**→**6k** (Tab. 5) wurden wie folgt gewonnen: Zimtaldehyd (**76c**) wird über das Acetal **81** nach einer allgemeinen Methode⁴¹⁾ glatt in das Methoxynitril **82** verwandelt. Das Acetal **84** wird unter leichter Variation der Methode von *Stork*¹⁴⁾ erhalten, und nach einem ebenfalls allgemeinen Verfahren⁴²⁾ wird **76c** in **57** umgewandelt.



Wie Tab. 10 zeigt, gehen nicht nur die Silylether **77c** und **79**, sondern auch **84** und **57** (sämtliche vom Typ **R**) unter Aminkatalyse in die Isomeren **S** über, und zwar mit Ausnahme des Kohlensäureester **57** quantitativ⁴³⁾. Auffälligerweise entsteht dabei zunächst das *Z*-Isomere von **S**, aus dem sich erst nach längerer Zeit oder bei höherer Aminkonzentration das *E*-Isomere bildet. Damit wird die Existenz von cisoiden Übergangszuständen vom Typ **T** wahrscheinlich, wie sie für

Tab. 10. Isomerisierungen **R**→**S** mit Triethylamin bei Raumtemperatur nach ¹H-NMR-Messungen



Y	Einsatz ^{a)} 0.50 mmol R + S	Triethyl- amin (mmol)	CDCl ₃ (ml)	Zeit (h)	Produkt ^{a)} R/(E:Z)S
SiMe ₃	77c + 78c (95:5)	0.07	0.45	19	11/(7:93)89
				44	<5/(14: 86) > 95
				141	<5/(30: 70) > 95
		0.09	0.55	44	<5/(4: 95) > 95
SiMe ₂ tBu	79 + 80 (26: 74)	2.0	—	2	<5/(26: 74) > 95
CH(CH ₃)OEt	84 + 85 (95: 5)	0.06	0.11	24	<5/(10: 90) > 95 ^{b)}
CO ₂ Et	57 + 86 (95: 5)	5.2	—	16	75/(45: 55)25 ^{c)}

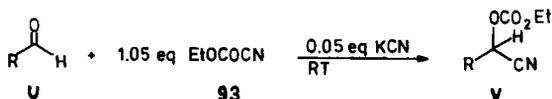
^{a)} NMR-Rohr-Versuche ohne Produktisolierung. — ^{b)} Isoliert: 96% **85**. — ^{c)} Ähnliches Produktverhältnis (73/27 (*E/Z* = 42:58)) wird in der Reaktion von 4-Phenyl-2-oxobutanitril mit Chlorameisensäure-ethylester und NEt₃ gebildet.

verwandte Umlagerungen⁴⁴⁾ postuliert wurden, und zwar nicht nur mit Kalium-*tert*-butylat⁴⁵⁾, sondern auch mit Triethylamin als Base⁴⁶⁾.

Die hier beschriebenen Verbindungen vom Typ S mit Y = SiMe₃ (**78c**), SiMe₂tBu (**80**) und CO₂Et (**86**) sind auch unmittelbar aus Phenylacetylcyanid, ClY und Triethylamin zugänglich⁴⁷⁾. Dabei wird nur im letzten Beispiel **86** im Gemisch mit **57** erhalten, und zwar im gleichen Verhältnis wie beim Isomerisierungsversuch in Tab. 10.

Eine wesentlich ergiebigere Methode zur Darstellung von Cyanhydrin-kohlensäureestern besteht in der anscheinend bisher unbekanntem Addition von Cyanameisensäure-ethylester (**93**) an Aldehyde. Wie Tab. 11 zeigt, werden außer **57** auch die Addukte **90–92** in hohen Ausbeuten gewonnen.

Tab. 11. Addition von Cyanameisensäure-ethylester (**93**) an Aldehyde U



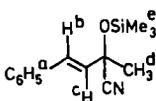
U	R	Zusatz	Reakt.-zeit (h)	V	Ausb. (%)
76c	C ₆ H ₅ CH=CH	—	95 ^{a)}	57	81
76c	C ₆ H ₅ CH=CH	18-Kr-6	48	57	90
87	CH ₃ CH=CH	—	70	90	93
		18-Kr-6	18	90	95
88	C ₆ H ₅	—	19	91	83
89	<i>t</i> -C ₄ H ₉	—	1.25 ^{b)}	92	85

^{a)} Zugabe von 5 ml THF nach 72 h. — ^{b)} Exotherme Reaktion.

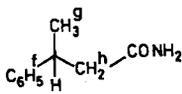
Die Synthese des Reagenzes aus Chlorameisensäureestern und verschiedenen Cyanidquellen^{48a)} gestaltet sich am bequemsten mit Trimethylsilylcyanid^{48b)}. Dabei verbessert 4-(Dimethylamino)pyridin — wie bei anderen Acylierungen⁴⁹⁾ — diese Methode nochmals.

5. NMR-spektroskopische Analyse der Produktgemische

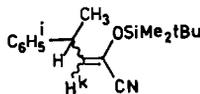
Um das α/γ -Verhältnis beim Angriff von Elektrophilen unverfälscht zu erfassen, war es erforderlich, das Rohproduktgemisch möglichst ohne Destillation oder Chromatographie zu analysieren. Mit Ausnahme von **43** + **52** (s. u.) genügte ¹H-NMR-Spektroskopie bei 60 MHz. Wie am Beispiel **14c** + **31c** (Aufarbeitung mit Ammoniumchlorid-Lösung) erläutert werden soll, wurden möglichst die Integrale mehrerer Protonensignale der beiden Produkte herangezogen: (H^a + H^b): H^c = 62:48; H^d:H^e = 58:42; H^d:H^h = 67:33; Mittelwert α/γ = 62:38. Diese Methode liefert mit einem synthetischen 1:1-Gemisch von **14c** und **31c** ein Verhältnis α/γ = 49:51. In allen Fällen zeigt die Kopplungskonstante J_{bc} = 16 Hz, daß alle α -Produkte in *E*-Konfiguration vorliegen.



14 c



31 c



47

Wird das γ -Produkt als solches isoliert (vgl. Tab. 5), z. B. 47, so muß sich der Vergleich mit dem α -Produkt meist auf die Signale H^k und H^c beschränken. Das *E/Z*-Verhältnis in 47 und den anderen Verbindungen vom Typ I folgt aus der Zuordnung der bei höherem Feld absorbierenden H^k -Protonen zur *E*-Form in Übereinstimmung mit ^{13}C -NMR-Daten³⁷⁾.

Die aus 6j entstehenden Methylierungsprodukte 43 und 52 (Tab. 5) müssen über 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren analysiert werden, da durch die acetalartige Sauerstoffschutzgruppe ein zusätzliches Diastereomerenpaar entsteht. Zur Absicherung sind ^{13}C -NMR-Spektren angebracht.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie der *BASF AG*, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung dieser Untersuchung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben siehe Lit.¹⁾

Darstellung der Ausgangsmaterialien 2–7 siehe Lit.⁶⁾, 16, 17 und 18 siehe Lit.⁵⁾, 19 siehe Lit.¹⁰⁾.

Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV) zur Erzeugung der Allyl-Anionen 6 und für ihre Reaktion mit Elektrophilen

AAV 1a: Unter Stickstoff werden das Lösungsmittel (ca. 1.5 ml pro 1 mmol Edukt) sowie 1.3 Äquiv. Base auf -78°C abgekühlt. Das entsprechende Edukt wird langsam und unter Rühren mit Hilfe einer Spritze (verdünnt) zugegeben (Bildung des gelben, orangefarbenen oder roten Allyl-Anions). Nach 2 h bei -78°C wird langsam (ca. 10 min) mit 2.0 Äquiv. Elektrophil versetzt. Nach weiterem Rühren (bis zum Farbwechsel nach (hell-)gelb) wird mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung und Ether (je 1 ml pro 1 mmol Edukt) aufgearbeitet. Falls bei tiefer Temperatur kein Farbwechsel auftritt, erfolgt die Aufarbeitung nach Erwärmen auf Raumtemperatur. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether extrahiert und die organische Lösung über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Einengen im Rotationsverdampfer werden Lösungsmittelreste im Ölpumpenvak. entfernt. Falls andere Basen- oder Elektrophilmengen eingesetzt werden, oder falls eine andere Aufarbeitungsmethode angewendet wird, ist dies bei den einzelnen Versuchen vermerkt.

AAV 1b: Man verfährt zunächst nach AAV 1a. Nach Reaktionsende werden bei Raumtemp. zur Reaktionslösung einige ml *n*-Pentan oder Diethylether gegeben. Der Niederschlag wird mit Hilfe einer Umkehrfritte abgetrennt, mehrmals nachgewaschen und die Lösung unter vermindertem Druck eingengt. Falls keine klare Flüssigkeit vorliegt, wird erneut *n*-Pentan oder Diethylether zugegeben und der beschriebene Vorgang wiederholt. Schließlich wird das gesamte Solvens i. Vak. abgezogen.

Versuche zu Tab. 2: In Anlehnung an AAV 1a werden im angegebenen Solvens 463 mg (2.00 mmol) 77c mit 2.6 mmol der Base, dann z. T. mit dem Zusatz und anschließend mit

568 mg (4.00 mmol) Methyljodid in 4 ml Solvens versetzt. Das nach Aufarbeitung verbleibende Rohprodukt (\times %, **14c** + **31c**) wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch auf das Verhältnis **14c/31c** analysiert.

Versuche zu Tab. 3: Es wird nach AAV 1a gearbeitet. Aus 2.31 g (10.0 mmol) **77c** und 13.0 mmol Lithium-diisopropylamid (LDA) wird das Anion **6c** erzeugt und mit 20.0 mmol RX umgesetzt. Wird nur X variiert, so wird das mit RX erhaltene Rohprodukt nur an jeweils einem Beispiel destillativ aufgearbeitet.

2-Methyl-4-phenyl-2-(trimethylsiloxy)-3-butenitril (14c) und 3-Phenylbutanamid (31c): RX = Methyljodid. 1.96 g Rohprodukt (92% bzgl. $\alpha/\gamma = 62:38 = \mathbf{14c/31c}$). Isoliert werden 1.09 g (45%) **14c** mit Sdp. $100^\circ\text{C}/0.05$ Torr (Kugelrohrföfen) und 530 mg (33%) **31c** mit Schmp. $104-105^\circ\text{C}$ (Lit.⁵⁰ 105°C).

14c: IR (Film): 1650 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.37$ (s, 9H, SiMe_3); 1.83 (s, 3H, CH_3); AB-System [$\delta_A = 6.27$ (1H, 3-H), $\delta_B = 7.01$ (1H, 4-H), $J_{AB} = 16.5$ Hz]; 7.48 (mc, 5H, C_6H_5). — MS (70 eV): $m/z = 245$ (M^+ , 30.0%), 230 ($\text{M} - 15$, 63.7), 131 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NOSi}$ (245.4) Ber. C 68.52 H 7.80 N 5.71 Gef. C 68.07 H 7.83 N 5.49

31c: IR (CHCl_3): 3520, 3400 (NH_2); 1675 cm^{-1} (CONH_2). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.32$ (d, $J = 7$ Hz, 3H, 4-H); 2.47 (mc, 2H, 2-H); 3.28 (ps-sext, $J = 7$ Hz, 1H, 3-H); 5.75 (mc, sehr breit, NH_2); 7.24 (ps-s, 5H, C_6H_5).

2-Ethyl-4-phenyl-2-(trimethylsiloxy)-3-butenitril (25) und 3-Phenylpentanamid (32): RX = Ethyljodid. 2.48 g Rohprodukt (99% bzgl. $\alpha/\gamma = 88:12 = \mathbf{25/32}$). Isoliert werden 2.14 g (83%) **25** mit Sdp. $75^\circ\text{C}/0.01$ Torr (Kugelrohrföfen) und 10 mg (1%) **32** mit Schmp. $72-74^\circ\text{C}$ (Lit.⁵¹ $74-76^\circ\text{C}$).

25: IR (Film): 1655 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.32$ (s, 9H, SiMe_3); 1.15 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3); 1.98 (mc, 2H, CH_2); AB-System [$\delta_A = 6.18$ (1H, 3-H), $\delta_B = 7.01$ (1H, 4-H), $J_{AB} = 16.5$ Hz]; 7.32–7.62 (m, 5H, C_6H_5). — MS (70 eV): $m/z = 259$ (M^+ , 2.1%), 244 ($\text{M} - 15$, 4.1), 230 ($\text{M} - 29$, 42.7), 131 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NOSi}$ (259.4) Ber. C 69.45 H 8.16 N 5.40 Gef. C 69.26 H 8.26 N 5.69

32: IR (CHCl_3): 3525, 3405 (NH_2), 1680 cm^{-1} (CONH_2).

2-Isopropyl-4-phenyl-2-(trimethylsiloxy)-3-butenitril (26): RX = Isopropyljodid. 2.54 g Rohprodukt (96% bzgl. $\alpha/\gamma = 90:10 = \mathbf{26/33}$). Isoliert werden 2.18 g (80%) **26** mit Sdp. $110^\circ\text{C}/0.01$ Torr (Kugelrohrföfen) (kein **33**). — IR (Film): 1650 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.28$ (s, 9H, SiMe_3); 1.05 + 1.15 (2 d, $J =$ jeweils 7 Hz, je 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.07 (ps-sept, $J = 7$ Hz, 1H, CHMe_2); AB-System [$\delta_A = 6.12$ (1H, 3-H), $\delta_B = 6.96$ (1H, 4-H), $J_{AB} = 16.5$ Hz]; 7.32–7.58 (m, 5H, C_6H_5). — MS (70 eV): $m/z = 273$ (M^+ , 1.9%), 258 ($\text{M} - 15$, 3.2), 230 ($\text{M} - 43$, 52.1), 131 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NOSi}$ (273.4) Ber. C 70.28 H 8.48 N 5.12 Gef. C 70.29 H 8.33 N 4.86

2-tert-Butyl-4-phenyl-2-(trimethylsiloxy)-3-butenitril (27): RX = tert-Butyljodid. 2.56 g Rohprodukt (enthält neben Hydrolyseprodukten von **77c** nachweisbar nur **27**). Isoliert werden 1.34 g (47%) **27** mit Sdp. $100^\circ\text{C}/0.01$ Torr (Kugelrohrföfen), die erstarren (Schmp. 55°C , $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$). — IR (Film): 1650 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.29$ (s, 9H, SiMe_3); 1.14 (s, 9H, CMe_3); AB-System [$\delta_A = 6.16$ (1H, 3-H), $\delta_B = 6.91$ (1H, 4-H), $J_{AB} = 16$ Hz]; 7.40 (ps-s, 5H, C_6H_5). — MS (70 eV): $m/z = 287$ (M^+ , 60%), 272 ($\text{M} - 15$, 6.5), 231 (100), 216 (85.7), 131 (93.1).

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NOSi}$ (287.5) Ber. C 71.03 H 8.77 N 4.87 Gef. C 71.15 H 8.82 N 4.70

2-(2-Phenylethenyl)-2-(trimethylsilyloxy)-4-pentennitril (**28**) und 3-Phenyl-5-hexenamid (**35**): RX = Allyliodid. 2.16 g Rohprodukt (92% bzgl. $\alpha/\gamma = 57:43 = \mathbf{28/35}$). Isoliert werden 1.03 g (38%) **28** mit Sdp. 70°C/0.01 Torr (Kugelrohrföfen) und 600 mg (32%) **35** mit Schmp. 75–76°C (Et₂O/Pentan; laut Chem. Abstr. bekannt, Lit.⁵²), aber dort keine näheren Angaben).

28: IR (Film): 1640 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.23$ (s, 9H, SiMe₃); 2.65 (mc, 2H, CH₂); 5.08–5.38 (m, 2H, CH₂=); 5.58–6.10 (mc, 1H, CH=); AB-System [$\delta_A = 6.10$ (1H, 1'-H), $\delta_B = 6.88$ (1H, 2'-H), $J_{AB} = 15.9$ Hz]; 7.37 (mc, 5H, C₆H₅). – MS (70 eV): $m/z = 271$ (M⁺, 0.1%), 256 (M – 15, 1.7), 230 (36.2), 131 (100).

C₁₆H₂₁NOSi (271.4) Ber. C 70.80 H 7.80 N 5.16 Gef. C 70.88 H 7.96 N 5.31

35: IR (CHCl₃): 3520, 3400 (NH₂), 1675 (CONH₂), 1635 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.23$ –2.70 (m, 4H, 2-, 4-H); 3.20 (mc, 1H, 3-H); 4.83–5.93 (m, 5H, NH₂, 5-, 6-H); 7.25 (mc, 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 40.3$; 42.1 (2 t, C-2, -4); 41.8 (d, C-3); 116.7 (t, C-6), 126.4; 127.3; 128.3 (3 d, Ph); 135.8 (d, C-5); 143.5 (s, Phenyl-C¹); 174.4 (s, CONH₂).

C₁₂H₁₅NO (189.3) Ber. C 76.14 H 7.93 N 7.40 Gef. C 76.19 H 8.22 N 7.14

2-Benzyl-4-phenyl-2-(trimethylsilyloxy)-3-butennitril (**29**) und 3,4-Diphenylbutanamid (**36**): RX = Benzylbromid. 2.99 g Rohprodukt (105% bzgl. $\alpha/\gamma = \mathbf{29/36} = 56:44$, enthält 1-Brom-1,2-diphenylethan, Benzylbromid und Benzylalkohol). Isoliert werden 1.43 g (44%) **29** mit Sdp. 130°C/0.01 Torr (Kugelrohrföfen, die Substanz erstarrt; Schmp. 60–62°C, Pentan/Et₂O) und 570 mg (24%) **36** als farblose Kristalle mit Schmp. 73–74°C (Et₂O/Pentan). (**36** soll laut Chem. Abstr. bekannt sein, Lit.⁵³), dort aber keine näheren Angaben.)

29: IR (CHCl₃): 1650 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.15$ (s, 9H, SiMe₃); 3.16 (s, 2H, CH₂); AB-System [$\delta_A = 6.12$ (1H, 3-H), $\delta_B = 6.85$ (1H, 4-H), $J_{AB} = 16.5$ Hz], 7.25–7.45 (m, 10H, 2 C₆H₅). – MS (70 eV): $m/z = 321$ (M⁺, 0.3%), 306 (M – 15, 2.2), 230 (44.3), 131 (100).

C₂₀H₂₃NOSi (321.5) Ber. C 74.72 H 7.21 N 4.36 Gef. C 74.90 H 7.18 N 4.03

36: IR (CHCl₃): 3525, 3410 (NH₂), 1675 cm⁻¹ (CONH₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.53$ (mc, 2H, 2-H); 2.92 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, 4-H); 3.40 (ps-quint, 1H, 3-H); 5.33 (mc, sehr breit, 2H, NH₂); 6.93–7.43 (m, 10H, 2 C₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 41.9$; 42.8 (2 t, C-2, -4); 44.2 (d, C-3); 126.0; 126.5; 127.5; 128.1; 128.4; 129.1 (6 d, Ph); 139.4 (s, 4-Ph-C¹); 143.4 (s, 3-Ph-C¹); 174.0 (s, CONH₂).

C₁₆H₁₇NO (239.3) Ber. C 80.31 H 7.16 N 5.85 Gef. C 80.07 H 7.13 N 5.87

2-Cyan-4-phenyl-2-(trimethylsilyloxy)-3-butensäure-ethylester (**30**) und 4-Amino-4-oxo-2-phenylbutansäure-ethylester (**37**): RX = Chlorameisensäure-ethylester. 852 mg Rohprodukt (94% bzgl. **30**, kein γ -Produkt **37** sichtbar). Isoliert werden aber neben 537 mg (59%) **30** mit Sdp. 100–110°C/0.01 Torr (Kugelrohrföfen), 21 mg (3%) **37** mit Schmp. 111–113°C (Ether).

30: IR (Film): 1770 cm⁻¹ (CO₂R, bei 1690 cm⁻¹ geringe Verunreinigung). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.30$ (s, 9H, SiMe₃); 1.32 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH₃); 4.28 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH₂); AB-System [$\delta_A = 6.22$ (1H, 3-H), $\delta_B = 7.03$ (1H, 4-H), $J_{AB} = 16.5$ Hz]; 7.20–7.53 (m, 5H, C₆H₅). – MS (70 eV): $m/z = 303$ (M⁺, 0.6%), 288 (M – 15, 2.3), 230 (30.5), 131 (100).

C₁₆H₂₁NO₃Si (303.4) Ber. C 63.34 H 6.98 N 4.62 Gef. C 64.01 H 6.96 N 4.44

37: IR (CHCl₃): 3530, 3420 (NH₂), 1735 (CO₂R), 1695 cm⁻¹ (CONH₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₃); ABX-System (δ_A = 2.53, δ_B = 3.05, δ_X liegt unter m bei 3.97–4.33, *J*_{AB} = –15.3, *J*_{AX} ≈ 5.1, *J*_{BX} ≈ 9.6 Hz, 3H, 3-, 2-H); 3.97–4.33 (m, 3H, 2-H, CH₂CH₃); 5.60 (mc, sehr breit, 2H, NH₂); 7.32 (ps-s, 5H, C₆H₅). – MS (70 eV): *m/z* = (279, Verunreinigung, 0.9%); 221 (M⁺, 2.3), 204 (23.5), 175 (100).

C₁₂H₁₅NO₃ (221.3) Ber. C 65.13 H 6.83 N 6.33 Gef. C 64.80 H 7.11 N 5.69

Versuche zu Tab. 4: Es wird nach AAV 1a gearbeitet.

4-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-methyl-2-(trimethylsiloxy)-3-butennitril (14a): 555 mg (2.00 mmol) **77a**, 2.60 mmol LDA [263 mg (2.60 mmol) Diisopropylamin, 2.60 mmol *n*-BuLi (1.66 ml, *n*-Hexan)] und 370 mg (2.61 mmol) MeI in 5 ml THF. 568 mg Rohprodukt (98%) als hellgelber Feststoff. – IR (CHCl₃): 1660 (C=O: kleine Verunreinigung durch unten stehendes Keton), 1610, 1600 (C=C), 845 cm⁻¹ (SiMe₃). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.20 (s, 9H, SiMe₃); 1.70 (s, 3H, CH₃); 2.93 (s, 6H, NMe₂); ≈ 5.83 (Teil des AB-Systems, *J*_{AB} = 16 Hz, 1H, 3-H); 6.45–7.37 (m, 5H, 4-H, arom. H). – MS (70 eV): *m/z* = 288 (M⁺, 68.7%), 273 (87.9), 199 (49.9), 189 (41.9), 174 (100).

Im Verlauf der Reinigung (Sublimation oder Umkristallisation) ober beim Stehenlassen an Luft spaltet **14a** Cyantrimethylsilan ab. Insgesamt erhält man 231 mg (61%) 4-[4-(Dimethylamino)phenyl]-3-buten-2-on als gelbe Kristalle mit Schmp. 132–135°C (Lit.⁵⁴) 135–136°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.30 (s, 3H, CH₃); 3.00 (s, 6H, NMe₂); 6.35–6.78; 7.22–7.67 (2 m, je 3H, 3-, 4-H, arom. H).

2-Methyl-4-(4-methoxyphenyl)-2-(trimethylsiloxy)-3-butennitril (14b) und 3-(4-Methoxyphenyl)butanamid (31b): 1.31 g (5.00 mmol) **77b/78b**, 6.50 mmol LDA [656 mg (6.50 mmol) Diisopropylamin, 6.50 mmol *n*-BuLi (4.14 ml, *n*-Hexan)] und 1.42 g (10.0 mmol) MeI in 8 ml THF. 1.26 g Rohprodukt (96% bzgl. α/γ = **14b/31b** = 83:17). Isoliert werden 954 mg (69%) **14b** als blaßgelbe Flüssigkeit mit Sdp. 130°C/0.01 Torr (Kugelrohröfen) und 169 mg farblose Kristalle (gereinigt durch Sublimation: 70°C/0.01 Torr), die sich aus **31b** (10%)⁵⁵ und 4-(4-Methoxyphenyl)-3-buten-2-on (8%)⁵⁶ im Verhältnis 57:43 zusammensetzen (¹H-NMR-Spektrum).

14b: IR (Film): 1650 (C=C), 1255, 850 cm⁻¹ (SiMe₃). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.20 (s, 9H, SiMe₃); 1.67 (s, 3H, CH₃); 3.53 (s, 3H, OMe); ≈ 5.83 (A-Teil des AB-Systems, *J*_{AB} = 16 Hz, 1H, 3-H); 6.53–7.37 (m, 5H, 4-H (B-Teil), arom. H).

C₁₅H₂₁NO₂Si (275.4) Ber. C 65.45 H 7.62 N 5.08 Gef. C 65.58 H 7.55 N 4.85

31b und 4-(4-Methoxyphenyl)-3-buten-2-on: IR (CHCl₃): 3520, 3405 (NH₂), 1680 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃), Signale für **31b**: δ = 1.28 (d, *J* = 8 Hz, 3H, 4-H); 2.43 (d, *J* = 8 Hz, 2H, 2-H); 3.08 (mc, 1H, 3-H); 3.77 (s, 3H, OMe); 5.47 (mc, sehr breit, 2H, NH₂); 6.67–7.63 (m, arom. H). Zusätzliche Signale für das Keton: δ = 2.33 (s, 3H, CH₃); 3.83 (s, 3H, OMe); ≈ 6.52 (A-Teil des AB-Systems, *J*_{AB} = 16 Hz, 1H, 3-H); 6.67–7.63 (m, arom. H, überlagert von **31b**).

4-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-2-(trimethylsiloxy)-3-butennitril (14d) und 3-(4-Chlorphenyl)butanamid (31d): 1.33 g (5.00 mmol) **77d**, 6.50 mmol LDA und 1.42 g (10.0 mmol) MeI in 8 ml THF. 1.18 g Rohprodukt (100% bzgl. α/γ = **14d/31d** = 46:54). Isoliert werden 302 mg (22%) **14d** mit Sdp. 100°C/0.01 Torr und 291 mg (29%) **31d** als farblose Kristalle mit Schmp. 105–106.5°C.

14d: IR (CDCl₃): 1645, 1595 (C=C), 1260 cm⁻¹ (SiMe₃). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.28 (s, 9H, SiMe₃), 1.78 (s, 3H, CH₃); AB-System [δ_A = 6.21 (1H, 3-H), δ_B = 6.93 (1H, 4-H), J_{AB} = 15.9 Hz], 7.43 (ps-s, 4H, C₆H₄).

C₁₄H₁₈ClNOSi (279.7) Ber. C 60.10 H 6.48 N 5.01 Gef. C 60.40 H 6.71 N 4.82

31d: IR (CHCl₃): 3540, 3420 (NH₂), 1680 cm⁻¹ (CONH₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (d, J = 7.5 Hz, 3H, 4-H); 2.40 (mc, 2H, 2-H); 3.07–3.47 (m, 1H, 3-H); 5.52 (mc, sehr breit, 2H, NH₂); 7.08–7.40 (m, 4H, C₆H₄).

C₁₀H₁₂ClNO (197.7) Ber. C 60.75 H 6.12 Cl 17.93 N 7.08
Gef. C 60.67 H 6.09 Cl 18.47 N 6.75

3-(4-Cyanphenyl)butanamid (31e): 718 mg (2.80 mmol) **78e**, 3.70 mmol LDA [374 mg (3.70 mmol) Diisopropylamin, 3.70 mmol *n*-BuLi (2.35 ml, *n*-Hexan)] und 809 mg (5.70 mmol) MeI in 4 ml THF. 322 mg dunkelbraunes Rohprodukt, grobenteils als Feststoff (61%). Sublimation bei 70°C/0.01 Torr ergibt 221 mg (42%) **31e** als farblose Kristalle mit Schmp. 115–116°C. — IR (CHCl₃): 3530, 3415 (NH₂), 2235 (CN), 1685 cm⁻¹ (CONH₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (d, J = 7 Hz, 3H, 4-H); 2.43 (d, J = 7 Hz, 2H, 2-H); 3.37 (ps-sext, 1H, 3-H); 5.40 (m, sehr breit, 2H, NH₂); AA'BB'-System (δ_A = 7.29, δ_B = 7.52, 4H, C₆H₄).

C₁₁H₁₂N₂O (188.2) Ber. C 70.19 H 6.43 N 14.88 Gef. C 70.42 H 6.51 N 14.53

2,3-Dimethyl-4-phenyl-2-(trimethylsiloxy)-3-butennitril (14f): 2.45 g (10.0 mmol) **77f**, 13.0 mmol LDA [1.32 g Diisopropylamin, 6.5 ml *n*-BuLi in *n*-Hexan] und 2.84 g (20.0 mmol) MeI in 12 ml THF. 2.30 g (92%) Rohprodukt (nur α-Produkt **14f**). Isoliert werden nach Destillation (Kugelrohrföfen) 1.71 g (66%) **14f** mit Sdp. 120°C/0.01 Torr. — IR (Film): 1250, 840 cm⁻¹ (SiMe₃). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.35 (s, 9H, SiMe₃); 1.78 (s, 3H, 2-CH₃); 1.97 (d, J = 1.5 Hz, 3H, 3-CH₃); 6.98 (breites s, 1H, 4-H); 7.32 (ps-s, 5H, C₆H₅). (Nach Vergleich mit **77f** und **77g** (*E/Z*) wohl *E*-Isomeres.) — MS (70 eV): *m/z* = 259 (M⁺, 31.0%), 244 (46.3); 160 (21.1), 145 (100).

C₁₅H₂₁NOSi (259.4) Ber. C 69.46 H 8.16 N 5.40 Gef. C 69.79 H 8.33 N 5.02

2-Methyl-4-phenyl-2-(trimethylsiloxy)-3-pentennitril (14g): 490 mg (2.00 mmol) **77g** werden mit 2.60 mmol LDA [263 mg Diisopropylamin, 1.73 ml *n*-BuLi in *n*-Hexan] und 568 mg (4.00 mmol) MeI in 3 ml THF umgesetzt. Man erhält 558 mg Rohprodukt (107% bzgl. **14g**, im IR-Spektrum Spuren Amid!). Isoliert werden 380 mg (73%) **14g** mit Sdp. 100°C/0.01 Torr. — IR (Film): 1635 (C=C), 1250, 840 cm⁻¹ (SiMe₃). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.28 (s, 9H, SiMe₃); 1.81 (s, 3H, 2-CH₃); 2.33 (d, J_{Allyl} = 1.5 Hz, 3H, 5-H); 5.78 (breites s, 1H, 3-H); 7.35 (ps-s, 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.1 (q, SiMe₃), 16.9 (q, C-5), 30.7 (q, 2-CH₃); 67.2 (s, C-2); 121.2 (s, CN); 125.7; 127.5; 128.1; 128.8 (4 d, C-3, Ph); 141.4; 142.9 (2 s, C-4, Ph-C). — MS (70 eV): *m/z* = 259 (M⁺, 16.1%), 244 (44.1), 145 (100). — Nach Vergleich von δ_{SiMe₃} (¹H) mit SiMe₃-Signalen von **77g** (*E/Z*) ist die *E*-Zuordnung für **14g** wahrscheinlich.

C₁₅H₂₁NOSi (259.4) Ber. C 69.46 H 8.16 N 5.40 Gef. C 69.76 H 8.08 N 5.59

Versuche zu Tab. 5: Es wird nach AAV 1a gearbeitet, bei hydrolyseempfindlichen Produkten vom Typ I nach AAV 1b.

2-(tert-Butyldimethylsiloxy)-2-methyl-4-phenyl-3-butennitril (38) und 2-(tert-Butyldimethylsiloxy)-4-phenyl-2-pentennitril (47)

a) Nach AAV 1b liefern 1.37 g (5.00 mmol) **79** + **80** mit 6.50 mmol LDA [658 mg Diisopropylamin, 4.3 ml *n*-BuLi in *n*-Hexan] und 1.42 g (10.0 mmol) MeI in 14 ml THF 1.40 g Rohprodukt (97% bzgl. α/γ = **38/47** = 61:39, **47** als *E/Z*-Gemisch 17:83). Isoliert werden

durch Destillation 1.03 g (72%) Gemisch aus **38** und **47** (*E/Z* = 17:83) im Verhältnis 60:40 (¹H-NMR-Spektrum). Sdp. (Kugelrohrföfen) 100°C/0.01 Torr.

b) Die Alkylierung mit Dimethylsulfat wird analog durchgeführt. Ergebnisse siehe Tab. 5. — IR (Film): 2215 (CN), 1640 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃), Signale für **38**: δ = 0.23 + 0.28 (2 s, je 3H, SiMe₂); 0.98 (s, 9H, CMe₃); 1.93 (s, 3H, CH₃); AB-System [δ_A = 6.17 (3-H), δ_B = 6.91 (4-H), J_{AB} = 16 Hz, je 1H]; 7.15–7.55 (m, arom. H, auch von **47**, *t*Bu). — Zusätzliche Signale für **47** (abgesetzte Werte des *Z*-Isomeren kursiv): δ = 0.25 + 0.31 (2 s, 6H, SiMe₃); 1.01 (s, 9H, CMe₃); 1.38 + 1.46 (2 d, J = 7.5 Hz, 3H, 5-H); 4.16 (mc, 1H, 4-H); 5.66 + 5.79 (2 d, J = 10 Hz, 0.83H und 0.17H, 3-H, *Z/E* = 83/17). — MS (70 eV): *m/z* = 287 (M⁺, 1.5%), 272 (1.9), 230 (88.4), 75 (100).

C₁₇H₂₅NOSi (287.5) Ber. C 71.02 H 8.76 N 4.87 Gef. C 70.87 H 8.95 N 4.52

2-Benzyl-2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-4-phenyl-3-butennitril (**39**) und 2-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-4,5-diphenyl-2-pentennitril (**48**): Nach AAV 1b liefern 547 mg (2.00 mmol) **79** + **80** mit 2.60 mmol LDA [263 mg Diisopropylamin, 1.14 ml *n*-BuLi in *n*-Hexan] und 329 mg (2.60 mmol) Benzylchlorid in 7 ml THF ein Verhältnis **39/48** = 60:40 (**48** nur *Z*-Isomeres) in der eingeeengten THF-Lösung. Destillation liefert 372 mg (51%) Gemisch aus **39:48** im Verhältnis 93:7 [**48** als *E/Z*-Gemisch (≈ 30:70)]. Sdp. 180°C/0.01 Torr (Kugelrohrföfen). — IR (Film): 1630 cm⁻¹ (schwach, C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃), Signale für **39**: δ = 0.11 + 0.12 (2 s, je 3H, SiMe₂); 0.92 (s, 9H, CMe₃); 3.17 (s, 2H, CH₂); AB-System [δ_A = 6.14 (3-H), δ_B = 6.90 (4-H), J = 16.5 Hz, je 1H]; 7.09–7.55 (m, 10H, 2 Ph); zusätzlich zuordbare Signale für **48**: δ = 5.73 + 5.80 (2 d, J = 10.5 Hz, 3-H, *Z/E* ≈ 70:30).

C₂₃H₂₉NOSi (363.6) Ber. C 75.98 H 8.04 N 3.85 Gef. C 75.99 H 8.09 N 3.71

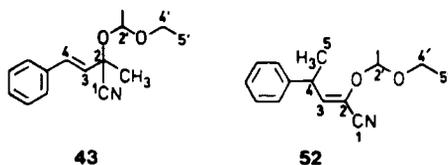
2-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-2-cyan-4-phenyl-3-butensäure-ethylester (**40**): Nach AAV 1b liefern 821 mg (3.00 mmol) **79** + **80** mit 3.90 mmol LDA [395 mg Diisopropylamin, 1.86 ml *n*-BuLi in *n*-Hexan] und 423 mg (3.90 mmol) Chlorameisensäure-ethylester 1.08 g Rohprodukt (104%) **40**. Die Kugelrohrdestillation liefert 785 mg (76%) **40** mit Sdp. 115–120°C/0.01 Torr. — IR (Film): 1770 (CO₂R); 1650 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.37 (s, 6H, SiMe₂); 1.07 (s, 9H, CMe₃); 1.42 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃); 4.38 (q, J = 7.5 Hz, CH₂); AB-System [δ_A = 6.32 (3-H), δ_B = 7.13 (4-H), J_{AB} = 16.5 Hz, je 1H]; 7.33–7.60 (m, 5H, C₆H₅).

C₁₉H₂₇NO₃Si (345.5) Ber. C 66.05 H 7.88 N 4.05 Gef. C 66.20 H 8.09 N 3.84

2-Methoxy-2-methyl-4-phenyl-3-butennitril (**41**) und 2-Methoxy-4-phenyl-2-pentennitril (**50**): Nach AAV 1a liefern 1.73 g (10.0 mmol) **82** mit 11.0 mmol LDA [1.11 g Diisopropylamin, 7.3 ml *n*-BuLi in *n*-Hexan]] und 2.84 g (20.0 mmol) MeI in 14 ml THF (mit H₂O anstelle von NH₄Cl-Lösung aufgearbeitet) 1.78 g Rohprodukt (95% bzgl. α/γ = **41/50** = 93:7). Die Destillation liefert 1.47 g (78%) Gemisch aus **41** und **50** im Verhältnis 93:7 (**50** nur ein Isomeres, wahrscheinlich *Z*, vgl. **52**). — IR (Film): 2215 (CN), 1645 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃), Signale für **41**: δ = 1.68 (s, 3H, CH₃); 3.34 (s, 3H, OMe); AB-System [δ_A = 5.94 (3-H), δ_B = 6.93 (4-H), J_{AB} = 16 Hz, je 1H]; 7.14–7.44 (m, arom. H, auch von **50**). Zusätzliche, sichtbare Signale für **50**: δ = 1.32 (d, J = 7 Hz, 3H, 5-H); 3.66 (s, 3H, OMe); 5.59 (d, J = 10 Hz, 1H, 3-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃), Signale für **41**: δ = 27.5 (q, CH₃); 53.6 (q, OMe); 75.8 (s, C-2); 118.2 (s, CN); 126.8; 127.1; 128.8; 128.9 (4 d, C-3, Ph); 134.3 (d, C-4); 135.1 (s, Ph-C^α). — Sichtbare Signale für **50** (unsichere Zuordnung aufgrund geringer Intensität): δ = 21.0 (q, C-5); 35.8 (C-4 ?); 144.1 (s, Ph-C^α). — MS (70 eV): *m/z* = 187 (M⁺, 46.8); 172 (100).

C₁₂H₁₃NO (187.2) Ber. C 76.99 H 7.00 N 7.48 Gef. C 77.24 H 6.91 N 7.21

Tab. 12. NMR-Daten von 43 und 52



Produktverhältnis: 90		10		
Diastereomerenverhältnis: 75:25		≈ 50:50		
¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , TMS, 400 MHz)				
Proton	δ [ppm]	δ [ppm]	Proton	δ [ppm]
3-H	6.00 d	6.17 d	3-H	5.74 d + 5.75 d
4-H	7.00 d	6.93 d	4-H	4.07 dq ^{a)}
2-CH ₃	1.77 s	1.77 s	5-H	1.365 d + 1.355 d
2'-H	4.97 q	4.93 q	2'-H	5.22 q + 5.25 q
2'-CH ₃	1.32 d	1.41 d	2'-CH ₃	1.39 d + 1.42 d
4'-H ABX-System	3.60 (A)	3.39 (A)	4'-H	3.40–3.85 m ^{b)}
	3.70 (B)	3.54 (B)		
5'-H	1.25 (X)	1.10 (X)	5'-H	1.13 t + 1.24 t
Aromat		7.19–7.43 m		
<i>J</i> _{H,H}	Hz	Hz	<i>J</i> _{H,H}	Hz
<i>J</i> _{3,4}	16.1	16.1	<i>J</i> _{3,4}	10.0
			<i>J</i> _{4,5}	7.1
<i>J</i> _{2', 2'-CH₃}	5.3	5.3	<i>J</i> _{2', 2'-CH₃}	5.2
<i>J</i> _{AB}	9.1	9.1	<i>J</i> _{4',5'}	7.1
<i>J</i> _{AX}	7.1	7.1		
<i>J</i> _{BX}	7.1	7.1		

¹³ C-NMR-Spektrum (100.6 MHz, CDCl ₃ , TMS)				
C-Atom	δ [ppm]	δ [ppm]	C-Atom	δ [ppm] ^{c)}
C-1	119.42 s	119.05 s	C-1	114.93 s ^{d)}
C-2	72.83 s	73.70 s	C-2	e)
C-3		e)	C-3	134.15; 134.40 ^{f)}
C-4	133.76 d	132.17 ^{g)}	C-4	35.93
2-CH ₃	28.75 q	28.16 q	C-5	20.99 q ^{h)}
C-2'	97.75 d	98.26 q	C-2'	101.67 d; 101.73 d
2'-CH ₃	21.23 q	21.11 q	2'-CH ₃	20.46 q ^{h)}
C-4'	60.78 t	61.44 t	C-4'	63.36; 63.48
C-5'	15.02 q	15.10 q	C-5'	i)
Aromat ^{h)}	126.72; 126.94 d; 127.04 d; 128.10;	128.76; 128.85 d; 128.90 d;	Aromat-C ⁱ⁾	143.78 s
Aromat-C'	134.97 s	135.16 s		

^{a)} Verbreitertes Signal, Zuordnung wahrscheinlich aber nicht vollständig gesichert (vgl. 4'-H). — ^{b)} Exakte Zuordnung nicht möglich, da teilweise von Signalen des α-Diastereomerenpaares überlagert. — ^{c)} γ-Produktsignale aufgrund geringen Anteils im Produktgemisch nur teilweise exakt zuzuordnen; Multiplizitäten nur angegeben, soweit sie exakt abgelesen werden können. — ^{d)} Im vollgekoppelten Spektrum: d, *J*_{C¹H¹} ≈ 4 Hz (→ Z-Isomeres). — ^{e)} Signale liegen im Aromatenbereich. — ^{f)} Zuordnung nicht gesichert, Vertauschung mit dem ebenfalls mit ^{g)} gekennzeichneten Signal möglich. — ^{h)} Vertauschung mit dem ebenfalls mit ^{b)} bezeichneten Signal möglich. — ⁱ⁾ Zusätzliche Signale von C-3 (α) und C-2 (γ). — ^{j)} Signale liegen unter den Signalen des α-Produkts.

2-Cyan-2-methoxy-4-phenyl-3-butensäure-ethylester (**42**): Nach AAV 1a liefern 866 mg (5.00 mmol) **82** mit 6.50 mmol *n*-BuLi (3.25 ml, *n*-Hexan) und 705 mg (6.50 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 7 ml THF 1.25 g Rohprodukt (102%). Die Kugelrohrdestillation ergibt 726 mg (59%) **42** mit Sdp. 130–140°C/0.01 Torr. – IR (Film): 1755 (CO₂R), 1645 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33 (t, *J* = 7 Hz, 3H, CH₃); 3.53 (s, 3H, OMe); 4.33 (q, *J* = 7 Hz, 2H, CH₂); AB-System [δ_A = 6.17 (3-H), δ_B = 7.11 (4-H), *J*_{AB} = 16 Hz, je 1H]; 7.16–7.50 (m, 5H, C₆H₅).

C₁₄H₁₅NO₃ (245.3) Ber. C 68.56 H 6.16 N 5.71 Gef. C 68.72 H 6.37 N 5.48

2-(1-Ethoxyethoxy)-2-methyl-4-phenyl-3-butennitril (**43**) und 2-(1-Ethoxyethoxy)-4-phenyl-2-pentennitril (**52**): Nach AAV 1a liefern 1.16 g (5.00 mmol) **84** mit 6.50 mmol LDA [658 mg Diisopropylamin, 3.1 ml *n*-BuLi in *n*-Hexan] und 1.42 g (10.0 mmol) MeI in 10 ml THF 1.15 g Rohprodukt (93% bzgl. **43/52**) und nach der Kugelrohrdestillation 1.06 g (86%) **43** und **52** im Verhältnis 90:10 (Sdp. 100–110°C/0.01 Torr). – IR (Film): 2225 (schwach, CN), 1645 cm⁻¹ (C=C). – NMR siehe Tab. 12.

C₁₅H₁₉NO₂ (245.3) Ber. C 73.45 H 7.81 N 5.71 Gef. C 73.59 H 7.81 N 5.58

(1-Cyan-1-methyl-3-phenyl-2-propenyl)-ethyl-carbonat (**44**): Nach AAV 1a liefern 1.16 g (5.00 mmol) **85**, 6.5 mmol LDA [658 mg Diisopropylamin, 3.2 ml *n*-BuLi in *n*-Hexan] und 1.42 g (10.0 mmol) MeI in 2.5 ml THF 1.16 g Rohprodukt (95%) und nach der Kugelrohrdestillation 825 mg **44** (67%) mit Sdp. 175°C/0.01 Torr (laut ¹H-/¹³C-NMR-Spektrum sind ≈ 5% **53** enthalten). – IR (Film): 1760 (OCO₂R), 1650 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃); 1.88 (s, 3H, CH₃); 4.20 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H, CH₂CH₃); AB-System [δ_A = 6.19 (2'-H), δ_B = 7.03 (3'-H), *J*_{AB} = 16.5 Hz, je 1H]; 7.20–7.49 (m, 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.1 (q, CH₂CH₃); 26.8 (q, CH₃); 64.8 (t, CH₂CH₃); 73.6 (s, C-1'); 117.4 (s, CN); 124.4 (d, C-2'); 127.2; 128.8; 129.1 (3 d, Ph); 134.6 (s, Ph-C'); 134.7 (d, C-3'); 152.3 (s, OCO₂R).

C₁₄H₁₅NO₃ (245.3) Ber. C 68.55 H 6.16 N 5.71 Gef. C 68.78 H 6.33 N 5.48

Freisetzung der Carbonylfunktion: 374 mg (1.52 mmol) **44** werden zusammen mit 232 mg (1.68 mmol) K₂CO₃ in 23.2 g (29.4 ml) Methanol 16 h bei Raumtemp. gerührt (vgl. Lit.⁵⁷). Man gibt etwas Wasser zu, extrahiert mehrmals mit *n*-Pentan und einmal mit Ether und trocknet die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleiben 200 mg (89%) ¹H-NMR-spektroskopisch nur leicht verunreinigtes 4-Phenyl-3-buten-2-on (Benzalacetone) (Vergleich mit authentischer Probe).

(1-Cyan-1-(2-phenylethenyl)-3-butenyl)-ethyl-carbonat (**45**): Unter Bedingungen wie voranstehend, jedoch als Elektrophil 786 mg (6.50 mmol) Allylbromid liefern 1.16 g **85** 1.34 g (99%) Rohprodukt als rote Flüssigkeit. Die Reinigung durch Blitzchromatographie (Säule 30 × 2.8 cm, Kieselgel 40–63 µm, Eluens Petrolether 30–50°C/Essigester 6:1) erbringt 873 mg (64%) **45** als blaßgelbe Flüssigkeit (*R*_F = 0.50, Petrolether/Essigester 6:1). Zur Analyse wird im auf 130°C vorgeheizten Kugelrohrföfen „schnell“ destilliert. Man erhält 779 mg (57%) **45** mit Sdp. 190°C/0.01 Torr. – IR (Film): 1760 (OCO₂R), 1650 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃); 2.88 (mc, 2H, 2'-H); 4.25 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H, CH₂CH₃); 5.17–5.50 (m, 2H, 4'-H); 5.58–6.12 (m, 1H, 3'-H); AB-System [δ_A = 6.13 (1''-H), δ_B = 7.08 (2''-H), *J*_{AB} = 15.9 Hz, je 1H]; 7.27–7.53 (m, 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.1 (q, CH₂CH₃); 43.9 (t, C-2'); 64.9 (t, CH₂CH₃); 116.4 (s, CN); 121.9 (t, C-4'); 123.1; 127.2; 128.8; 129.0; 129.2 (5 d, C-3', C-1'', Ph); 134.7 (s, Ph-C');

135.9 (d, C-2', Zuordnung wahrscheinlich, beachte C-3'); 152.3 (s, OCO₂R). — MS (70 eV): *m/z* = 271 (5.2%, M⁺), 198 (15.8), 131 (60.4), 115 (50.5), 91 (100).

C₁₆H₁₇NO₃ (271.3) Ber. C 70.84 H 6.32 N 5.16 Gef. C 70.90 H 6.58 N 4.90

[1-Cyan-1-(methoxycarbonyl)-3-phenyl-2-propenyl]-ethyl-carbonat (**46**): Nach AAV 1 a liefern 2.31 g (10.0 mmol) **85** mit 11.0 mmol LDA [1.11 g Diisopropylamin, 4.80 ml *n*-BuLi in *n*-Hexan] und 1.04 g (11.0 mmol) Chlorameisensäure-methylester in 16.5 ml THF 2.99 g (103%) Rohprodukt als rote Flüssigkeit und nach der Kugelrohrdestillation (Ofen auf 130°C vorgeheizt!) 2.26 g (78%) **46** mit Sdp. 190°C/0.01 Torr. — IR (Film): 1760 cm⁻¹ (CO₂R). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (t, *J* = 7 Hz, 3H, CH₂CH₃); 3.92 (s, 3H, OCH₃); 4.33 (q, *J* = 7 Hz, 2H, OCH₂); AB-System [δ_A = 6.22 (2'-H), δ_B = 7.23 (3'-H), *J*_{AB} = 16.5 Hz, je 1H]; 7.25–7.59 (m, 5H, C₆H₅).

C₁₅H₁₅NO₅ (289.3) Ber. C 62.28 H 5.23 N 4.84 Gef. C 61.99 H 5.47 N 4.87

Versuche zu Tab. 6: Im silylierten NMR-Rohr wird das entsprechende Edukt eingewogen und in 0.4 ml C₆D₆ gelöst. Nach Abkühlen unter N₂ auf -78°C (Kältebad) und Evakuieren (Ölpumpe) wird das NMR-Rohr abgeschmolzen. Erhitzen im elektrischen Ofen (Reaktionszeiten und Temperaturen siehe Tab. 6). Einengen und Kugelrohr-Destillation führt zu den unten beschriebenen Ergebnissen.

(3-Cyan-1-phenyl-2-butenyl)-ethyl-carbonat (**58**): 85 mg **44** liefern 70 mg (82%) **58** als *E/Z*-Gemisch (12:88, enthält nach ¹H-NMR noch 8% **44**) mit Sdp. 140°C/0.01 Torr. — IR (Film): 2230 (CN), 1755 cm⁻¹ (OCO₂R). — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, Signale für *Z*-**58**): ABX₃-System (δ_X = 1.30, δ_A = 4.20, δ_B = 4.22, *J*_{AB} = -10.5, *J*_{AX} = *J*_{BX} = 7.1 Hz, 5H, CH₂CH₃); ABX₃-System [δ_X = 1.98 (3H, 4'-H), δ_A = 6.30 (1H, 2'-H), δ_B = 6.41 (1H, 1'-H), *J*_{AB} = 9.0, *J*_{AX} = 1.4, *J*_{BX} = 0 Hz]; 7.26–7.44 (m, C₆H₅ auch von *E*-**58**); zusätzlich sichtbare Signale für *E*-**58**: δ = 1.31 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃); ABX₃-System [δ_X = 2.05 (3H, 4'-H), δ_A ≈ 6.50 (1H, 2'-H), δ_B liegt unter Signalen von *Z*-**58**; *J*_{AB} = 9.0, *J*_{AX} ≈ 1.4 Hz]. — ¹³C-NMR (CDCl₃, abgesetzte Signale von *E*-**58** kursiv): δ = 14.2 (q, CH₂CH₃); 15.8 + 20.4 (2 q, C-4', *J*_{C-4':2'-H} = 6.1 Hz (*Z*-**58**), ≈ 9 Hz (*E*-**58**)); 64.5 (t, CH₂CH₃); 74.7 + 77.6 (2 d, C-1'); 112.2 + 112.7 (2 s, C-3'); 116.9 + 119.4 (2 s, CN, *J*_{CN,2'-H} = 13.7 Hz (*Z*-**58**), für *E*-**58** nur Signalverbreiterung); 126.6; 126.8; 129.0; 129.2 (4 d, Ph); 137.4 (s, Ph-C'); 143.4 + 143.5 (2 d, C-2'); 153.9 + 154.3 (2 s, OCO₂R).

C₁₄H₁₅NO₃ (245.3) Ber. C 68.55 H 6.16 N 5.71 Gef. C 68.24 H 6.25 N 5.39

(3-Cyan-1-phenyl-2,5-hexadienyl)-ethyl-carbonat (**59**)

a) 65 mg **45** liefern 58 mg (89%) **59** als *E/Z*-Gemisch (6:94, ¹H-NMR) mit Sdp. 145–150°C/0.01 Torr.

b) 400 mg (1.47 mmol) **45** in 2.5 ml Benzol im Bombenrohr (silyliert) 7 h auf 150°C erhitzt liefern 380 mg (95%) **59**. — IR (Film): 2230 (CN), 1750 (OCO₂R), 1640 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, Signale für *Z*-**59**): ABX₃-System (δ_X = 1.31, δ_A = 4.21, δ_B = 4.23, *J*_{AB} = 10.6, *J*_{AB} = *J*_{BX} = 7.2 Hz, 5H, CH₂CH₃); 2.98 (mc, 2H, 4'-H, *J*_{vic} = 6.65 Hz); 5.17 (ddt, *J*_{gem} = 1.3, *J*_{trans} = 17.0, *J*_{allyl,cisoid} = 1.5 Hz, 1H, 6'-H *cis*): 5.21 (ddt, *J*_{gem} = 1.3, *J*_{cis} = 10.3, *J*_{allyl,transoid} = 1.2 Hz, 1H, 6'-H *trans*); 5.75 (ddt, *J*_{vic} = 6.65, *J*_{trans} = 17.0, *J*_{cis} = 10.3 Hz, 1H, 5'-H); 6.34 (dt, *J*_{vic} = 8.9, *J*_{allyl,cisoid} = 1.45 Hz, 1H, 2'-H); 6.55 [d, *J*_{vic} = 8.9 Hz, 1H, 1'-H (2'-H, 1'-H nach AB ausgewertet)]; 7.34–7.45 (m, C₆H₅ auch von *E*-**59**); zusätzlich sichtbare Signale für *E*-**45**: δ = 3.16 (mc, 2H, 4'-H); 6.33 (d, *J*_{vic} = 8.9 Hz, 1H, 1'-H); 6.54 (dt, *J*_{vic} = 8.9, *J*_{allyl,transoid} = 1.3 Hz, 1H, 2'-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, abgesetzte und zuzuordnende Signale von *E*-**59** kursiv): δ = 14.2 (q, CH₃); 38.2 + 39.2 (?) (t, C-4'); 64.6 (t,

CH_2CH_3); 74.8 + 77.5 (d, C-1'); 115.6 (s, C-3'); 116.3 (s, CN); im vollgekoppelten Spektrum $J_{\text{CN}2\text{-H}} = 13.8$ Hz ($\rightarrow Z$), $J_{\text{CN}4\text{-H}} - 4.7$ Hz); 119.4 (t, C-6'); 126.6; 129.1; 131.7 (3 d, Ph-C'); 143.3 (d, C-2'); 153.8 (s, OCO_2R). – MS (70 eV): $m/z = 271$ (7.2%, M^+), 198 (22.2), 91 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (271.3) Ber. C 70.84 H 6.32 N 5.16 Gef. C 71.10 H 6.48 N 4.85

[3-Cyan-3-(ethoxycarbonyl)-1-phenyl-2-propenyl]-ethyl-carbonat (**60**) und 2-(Benzoylmethyl)-2-cyanmalonsäure-ethylester-methylester (**94**)^{#1}: 80 mg **56** liefern 81 mg Produkt, das sich aus **60** und **94** im Verhältnis 88:12 zusammensetzt ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: **60** > 95%, und zwar als *E*-Isomeres ($^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum)). – IR (Film): 2240 (CN), 1755 (CO_2R); 1690 (C=O von **94**), 1640 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), Signale für **60**: $\delta = 1.20\text{--}1.44$ (m, CH_2CH_3 , auch von **94**); 4.23 + 4.32 (2 q, $J = 7.2$ Hz, 4H, 2 CH_2CH_3); AB-System [$\delta_{\text{A}} = 6.50$ (1'-H), $\delta_{\text{B}} = 7.68$ (2'-H), $J_{\text{AB}} = 8.4$ Hz, je 1H]; 7.28–7.68 (m, C_6H_5 , teilweise auch von **94**). – Signale für **94**: $\delta = 1.50$ (t, $J = 7.5$ Hz, 6H, 2 CH_3); 4.00 (s, 2H, CH_2); 4.38 (q, $J = 7.5$ Hz, 4H, 2 CH_2CH_3); 7.37–7.44; 7.87–8.13 (m, 3H, 2H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), Signale für **60**: $\delta = 14.0$; 14.2 (2 q, 2 CH_3); 63.0; 64.9 (2 t, 2 CH_2); 76.9 (d, C-1'); 112.7 (CN, $J_{\text{CN}2\text{-H}} = 13.5$ Hz ($\rightarrow E$, auch im Off-resonance-Spektrum verminderte $J_{\text{CN}2\text{-H}}$ -Kopplung = 9.6 Hz sichtbar!); 127.2; 129.1; 129.8 (3 d, Ph); 135.3 (s, Ph-C'); 153.9 (s, OCO_2Et); 156.3 (d, C-2'); 160.6 (s, CO_2Et , $J_{\text{CO}_2\text{Et}2\text{-H}} < 6$ Hz). – Signale für **94**: $\delta = 13.8$ (q, CH_3); 43.5 (t, PhCO); 51.6 (s, CH_2); 64.2 (t, OCH_2); 115.0 (s, CN); 128.4; 128.9 (2 d, Phenyl-C', C''); 134.2 (d, Ph-C''); 135.3 (s, Ph-C'); 163.4 (s, CO_2Et); 193.5 (s, C=O). – MS (70 eV): $m/z = 303$ (1.6%, M^+); 258 (1.6), 230 (1.8), 215 (7.1), 105 (100).

Die Auftrennung des Gemisches durch Säulenchromatographie oder präparative DC (jeweils SiO_2 , Petrolether 50–70°C/Essigester 5:1) gelang nicht.

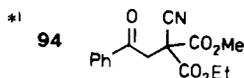
$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ (303.5) Ber. C 63.36 H 5.65 N 4.62 Gef. C 63.54 H 5.82 N 4.97

(3-Cyan-1-phenyl-2-propenyl)-ethyl-carbonat (**61**): 150 mg **57** liefern 145 mg (97%) **61** als *E/Z*-Gemisch (77:23, enthält noch 8% **57**, $^1\text{H-NMR}$) mit Sdp. 130°C/0.01 Torr. – IR (Film): 2230 (CN); 1750 (OCO_2R), 1650 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz), Signale für *E*-**61**: $\delta = 1.29$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3); 4.12 (mc, CH_2 von *E*-**61**, *Z*-**61** und **57**), 5.67 (dd, $J_{\text{trans}} = 16.3$, $J_{\text{allyl}} = 1.8$ Hz, 1H, 3'-H); 6.18 (dd, $J_{\text{allyl}} = 1.8$, $J_{\text{vic}} = 4.7$ Hz, 1H, 1'-H); 6.77 (dd, $J_{\text{trans}} = 16.3$, $J_{\text{vic}} = 4.7$ Hz, 1H, 2'-H); 7.38 (mc, C_6H_5); zusätzliche Signale für *Z*-**61**: $\delta = 1.30$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3); 5.47 (dd, $J_{\text{cis}} = 11.0$, $J_{\text{allyl}} = 1.0$ Hz, 1H, 3'-H); 6.45 (breites d, $J_{\text{vic}} = 8.3$ Hz, 1H, 1'-H); 6.60 (dd, $J_{\text{cis}} = 11.0$, $J_{\text{vic}} = 8.3$ Hz, 1H, 2'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , abgesetzte Signale für *Z*-**61** kursiv, Kopplungskonstanten J aus vollgekoppeltem Spektrum): $\delta = 14.16$ (q, CH_3 , auch von **57**); 64.7 (t, CH_2), 77.3 + 77.4 (2 d, C-1'); 101.1 (d, C-3'); 114.7 (s, CN, $J_{\text{CN}2\text{-H}} = 15.4$ Hz (*Z*)); 116.3 (s, CN, $J_{\text{CN}2\text{-H}} = 7.6$ Hz (*E*)); 125.9; 126.8; 127.3; 127.4; 128.8; 128.9; 129.1; 129.3; 129.4 (Ph, auch von **57**); 135.7 + 136.6 (2 s, Ph-C'); 149.6 + 150.4 (2 d, C-2'); 153.9 (s, OCO_2R).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (231.3) Ber. C 67.51 H 5.67 N 6.06 Gef. C 67.81 H 5.60 N 5.94

Versuche zu Kap. 4

2-Methoxy-4-phenyl-3-butenitril (**82**): In einem 100-ml-Rundkolben mit Rückflußkühler werden 13.2 g (100 mmol) Zimtaldehyd (**76c**) und 16.2 g (153 mmol) Orthoameisensäure-trimethylester in 14.0 g (438 mmol) Methanol vorgelegt. Bei Zugabe von 0.1 ml konz. HCl erwärmt sich die Lösung und färbt sich violett. Nach 10 min Erhitzen unter Rückfluß (IR) läßt man abkühlen und macht mit 30proz. methanolischer Natronlauge alkalisch, wobei



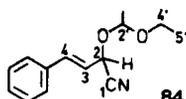
die Farbe nach gelb umschlägt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. (Raumtemp.) wird der angefallene Niederschlag abgesaugt, mit *n*-Pentan nachgewaschen und die Lösung erneut eingeeengt (17.2 g, 97%, Zimtaldehyd-dimethylacetal). Unter Feuchtigkeitsausschluß wird dieses Rohprodukt mit 9.57 g (96.6 mmol) Trimethylsilylcyanoind und 1.10 g (5.79 mmol) trockenem SnCl₂ zusammengegeben (exotherm) und 2 h bei Raumtemp. gerührt (¹H-NMR-Spektrum). Nach Aufarbeitung mit gesättigter NaHCO₃-Lösung wird mit Ether extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Destillation liefert 14.5 g (84% Gesamtausb.) **82** mit Sdp. 120°C/0.01 Torr. — IR (Film): 1660 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.43 (s, 3H, OMe); ABX-System [δ_X = 4.73 (2-H), δ_A = 6.09 (3-H), δ_B = 6.81 (4-H), J_{AB} = 16, J_{AX} = 6, J_{BX} ≈ 1 Hz, je 1 H]; 7.11–7.47 (m, 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 56.8 (q, OMe); 70.4 (d, C-2); 116.6 (s, CN); 120.8 (d, C-3); 127.1; 128.8; 129.0 (3 d, Ph); 134.9 (s, Ph-C¹); 135.9 (d, C-4). — MS (70 eV): *m/z* = 173 (M⁺).

C₁₁H₁₁NO (173.2) Ber. C 76.28 H 6.40 N 8.08 Gef. C 76.09 H 6.50 N 8.26

2-(1-Ethoxyethoxy)-4-phenyl-3-butennitril (**84**): Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 3.18 g (20.0 mmol) 2-Hydroxy-4-phenyl-3-butennitril (**83**)⁵⁸⁾ (aus **77c** durch Verrühren mit 4 N HCl dargestellt) in 8 ml Ethylvinylether mit 6 Tropfen Trifluoressigsäure versetzt (exotherm) und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 4 g Natriumhydroxid in 10 ml Wasser wird mit Ether extrahiert, mit 5 ml NH₄Cl-Lösung ausgeschüttelt und über Na₂SO₄ getrocknet. Man erhält nach der Destillation 3.92 g (85%) **84** als hellgelbe Flüssigkeit mit Sdp. 100–110°C/0.01 Torr (Kugelrohrföfen). — IR (Film): 1650 cm⁻¹ (C=C). — NMR siehe Tab. 13.

C₁₄H₁₇NO₂ (231.3) Ber. C 72.70 H 7.41 N 6.06 Gef. C 72.83 H 7.50 N 5.62

Tab. 13. NMR-Daten von **84**



84 Diastereomeren-Verhältnis = 1:1

Proton	¹ H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl ₃ , TMS) ^{a)}			¹³ C-NMR-Spektrum (100.6 MHz, CDCl ₃ , TMS)	
	δ [ppm]	J _{H,H} [Hz]	δ [ppm]	J _{H,H} [Hz]	C-Atom δ [ppm]
2-H	5.03 dd	J _{2,3} = 6.4 J _{2,4} = 1.3	5.15 dd	J _{2,3} = 6.0 J _{2,4} = 1.4	C-1 117.2; 117.9 (2 s); C-2 63.0; 63.3 (2 d)
3-H	6.14 dd	J _{3,4} = 15.9	6.16 dd	J _{3,4} = 15.9	C-3 121.4; 125.5 (2 d)
4-H	5.83 d ^{b)}		6.86 d ^{b)}		C-4 135.2; 135.2 (2 d)
2'-H	4.90 q	J _{2', 2'-CH₃} = 5.4	5.00 q	J _{2', 2'-CH₃} = 5.3	C-2' 99.1; 99.7 (2 d)
2'-CH ₃	1.41 d		1.37 d		2'-CH ₃ 19.7 (q) ^{c)}
4'-H	3.53 A 3.55 B	J _{AB} = 9.3 J _{AX} = J _{BX} = 7.1	3.66 A 3.69 B	J _{AB} = 9.4 J _{AX} = J _{BX} = 7.1	C-4' 63.0; 63.3 (2 t)
5'-H	1.22 X ₃		1.23 X ₃		C-5' 15.0; 15.2 (2 d) ^{d)}
C ₆ H ₅			7.22–7.42 m		C ₆ H ₅ 127.0 (d); 128.8 (d); 128.9 (d); 135.1 (s, C')

^{a)} Eine Zuordnung der einzelnen Signalgruppen zu einem bestimmten Diastereomeren ist nicht möglich. — ^{b)} Stark verbreitertes Dublett, keine exakte Kopplungskonstante ablesbar. — ^{c)} Vertauschung mit dem ebenfalls mit ^{c)} gekennzeichneten Signal möglich.

(1-Cyan-3-phenyl-2-propenyl)-ethyl-carbonat (**57**): In Anlehnung an Lit.⁵⁹) werden 6.61 g (50.0 mmol) **76c** mit 5.43 g (50.0 mmol) Chlorameisensäure-ethylester und 3.32 g (51.0 mmol) KCN in 15 ml H₂O umgesetzt. Nach Aufarbeiten erhält man 10.4 g Rohprodukt; nach der Destillation 4.94 g (63%) **57** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 115–118°C/0.01 Torr (enthält ca. 5% **61**, ¹H-NMR-Spektrum, entstanden durch thermische Claisen-Umlagerung). – IR (Film): 2220 (schwach, CN von **61**); 1755 (OCO₂R), 1655 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33 (t, *J* = 7.2 Hz, CH₃); 4.30 (q, *J* = 7.2 Hz, CH₂); ABX-System [δ_A = 5.87 (1H, 1'-H); δ_B = 6.19 (1H, 2'-H); δ_X = 6.98 (1H, 3'-H), *J*_{AB} = 6.6, *J*_{AX} = -0.9, *J*_{BX} = 16.2 Hz, Parameter mit LAOCOON III optimiert]; 7.27–7.53 (m, 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.1 (q, CH₃); 65.0 (d, C-1'); 65.5 (t, CH₂); 115.3 (s, CN); 118.0 (d, C-2'); 127.3; 128.8; 129.4 (3 d, Ph); 134.3 (s, Ph-C'); 138.2 (d, C-3'); 153.3 (s, OCO₂R).

C₁₃H₁₃NO₃ (231.3) Ber. C 67.51 H 5.67 N 6.06 Gef. C 67.39 H 5.46 N 5.92

Versuch zu Tab. 11

Cyanameisensäure-ethylester (**93**): Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 11.9 g (110 mmol) Chlorameisensäure-ethylester mit 9.92 g Trimethylsilylcyanid und 122 mg (1.00 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin bei Raumtemp. 24 h gerührt (IR-Kontrolle). Man filtriert vom angefallenen Feststoff ab, destilliert über eine kleine Vigreux-Kolonnen und erhält 8.20 g (83%) **93** mit Sdp. 112–113°C (Lit.⁴⁸) 115–116°C). – IR (Film): 2240 (CN), 1745 cm⁻¹ (CO₂R). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.37 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₃); 4.40 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H, CH₂).

Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 1 Äquiv. Aldehyd und 1.05 Äquiv. **93** mit 0.05 Äquiv. KCN und eventuell 18-Krone-6 bei Raumtemp. gerührt (IR-Kontrolle). Nach Reaktionsende wird Ether zugegeben, von den Salzen abgetrennt, eingengt und destilliert.

57: a) aus 1.32 g (10.0 mmol) **76c**, 1.04 g (10.5 mmol) **93** und 33 mg (0.50 mmol) KCN entstehen nach 96 h (nach 72 h Zugabe von 5 ml THF) 1.87 g (81%) **57**.

b) Aus 3.62 g (27.4 mmol) **76c**, 2.82 g (28.5 mmol) **93**, 88 mg (1.35 mmol) KCN und einer Spatelspitze 18-Krone-6 entstehen nach 48 h 5.71 g (90%) **57**.

(1-Cyan-2-butenyl)-ethyl-carbonat (**90**)

a) Aus 2.10 g (30.0 mmol) Crotonaldehyd (**87**), 3.12 g (31.5 mmol) **93** und 98 mg (1.5 mmol) KCN entstehen nach 70 h 4.72 g (93%) **90** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 80°C/0.6 Torr (Kugelrohrföhen).

b) Aus 1.40 g (20.0 mmol) Crotonaldehyd, 2.08 g (21.0 mmol) **93**, 66 mg (1.01 mmol) KCN und einer Spatelspitze 18-Krone-6 entstehen nach 18 h 3.20 g (95%) **90**. – IR (Film): 1755 (OCO₂R), 1670 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, OCH₂CH₃); 1.82 (d, *J* = 6 Hz, CH₃); 4.25 (q, *J* = 7.5 Hz, OCH₂); 5.43–5.77 (m, 2H, 1', 2'-H); 5.97–6.40 (m, 1H, 3'-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.9 (q, OCH₂CH₃); 17.3 (q, C-4); 64.6 (d, C-1'); 65.1 (t, OCH₂); 115.2 (s, CN); 121.0 (d, C-2'); 135.8 (d, C-3'); 153.2 (s, OCO₂R).

C₈H₁₁NO₃ (169.2) Ber. C 56.79 H 6.55 N 8.28 Gef. C 56.77 H 6.56 N 8.02

(Cyanphenylmethyl)-ethyl-carbonat (**91**): Aus 1.37 g (12.0 mmol) Benzaldehyd, 1.34 g (13.5 mmol) **93** und 42 mg (0.65 mmol) KCN bilden sich nach 19 h 2.21 g (83%) **91** mit Sdp. 100°C/0.01 Torr (Kugelrohrföhen) (Lit.⁶⁰) 120°C/0.05 Torr). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Lit.⁶⁰) beschriebenen überein.

(1-Cyan-2,2-dimethylpropyl)-ethyl-carbonat (**92**): Aus 2.58 g (30.0 mmol) Pivalaldehyd, 3.07 g (31.0 mmol) **93** und 97 mg (1.5 mmol) KCN bilden sich exotherm nach 1.25 h 4.73 g (85%) **92** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 80°C/1 Torr (Kugelrohrföhen). – IR (Film):

1755 cm^{-1} (OCO_2R). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10$ (s, 9H, CMe_3); 1.35 (t, $J = 7$ Hz, CH_2CH_3); 4.30 (q, $J = 7$ Hz, CH_2); 4.95 (s, 1H, $\text{CH}(\text{CN})$).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (185.2) Ber. C 58.37 H 8.16 N 7.56 Gef. C 58.46 H 8.32 N 7.18

CAS-Registry-Nummern

6a: 100573-07-7 / 6b: 100573-08-8 / 6c: 83575-64-8 / 6c (M = K): 100572-98-3 / 6c (M = Na): 100572-97-2 / 6d: 100573-09-9 / 6e: 100573-10-2 / 6f: 100573-11-3 / 6g: 100573-12-4 / 6h: 100603-81-4 / 6i: 100573-20-4 / 6j: 100573-21-5 / 6k: 100573-22-6 / 14a: 100573-13-5 / 14b: 100573-14-6 / 14c: 100572-99-4 / 14d: 100573-15-7 / 14f: 100573-18-0 / 14g: 100573-19-1 / 25: 100573-00-0 / 26: 100573-01-1 / 27: 100573-03-3 / 28: 100603-80-3 / 29: 100573-04-4 / 30: 100573-05-5 / 31b: 6555-31-3 / 31c: 772-13-4 / 31d: 100573-16-8 / 31e: 100573-17-9 / 32: 91246-05-8 / 33: 100573-02-2 / 35: 62114-61-8 / 36: 26860-44-6 / 37: 100573-06-6 / 38: 100573-23-7 / 39: 100573-26-0 / 40: 100573-29-3 / 41: 100573-30-6 / 42: 100573-32-8 / 43 (Isomeres 1): 100573-33-9 / 43 (Isomeres 2): 100573-66-8 / 44: 100573-36-2 / 45: 100573-37-3 / 46: 100573-38-4 / (E)-47: 100573-24-8 / (Z)-47: 100573-25-9 / (E)-48: 100573-27-1 / (Z)-48: 100573-28-2 / 50: 100573-31-7 / 52 (Isomeres 1): 100573-34-0 / 52 (Isomeres 2): 100573-35-1 / 52 (Isomeres 3): 100573-67-9 / 52 (Isomeres 4): 100573-68-0 / 56: 100573-39-5 / 57: 100573-40-8 / (E)-58: 100573-41-9 / (Z)-58: 100573-42-0 / (E)-59: 100573-43-1 / (Z)-59: 100573-44-2 / 60: 100573-45-3 / (E)-61: 100573-46-4 / (Z)-61: 100573-47-5 / 76a: 6203-18-5 / 76b: 1963-36-6 / 76c: 104-55-2 / 76d: 1075-77-0 / 76e: 41917-85-5 / 76f: 101-39-3 / 76g: 1196-67-4 / 77a: 100573-48-6 / 77b: 100573-49-7 / (E)-77c: 79248-45-6 / (Z)-77c: 100573-50-0 / 77d: 100573-51-1 / 77f: 81040-24-6 / (E)-77g: 81040-01-9 / (Z)-77g: 81040-00-8 / (E)-78c: 70533-15-2 / (Z)-78c: 70532-73-9 / (E)-78d: 100573-52-2 / (Z)-78d: 100573-53-3 / (E)-78e: 100573-54-4 / (Z)-78e: 100573-55-5 / 79: 100573-56-6 / (E)-80: 100573-58-8 / (Z)-80: 100573-57-7 / 81: 4364-06-1 / 82: 91658-46-7 / 83: 61912-03-6 / 84: 100573-59-9 / (E)-85: 100573-60-2 / (Z)-85: 100573-61-3 / (E)-86: 100573-62-4 / (Z)-86: 100573-63-5 / 87: 4170-30-3 / 88: 100-52-7 / 89: 630-19-3 / 90: 100573-64-6 / 91: 6443-66-9 / 92: 100573-65-7 / MeI: 74-88-4 / EtI: 75-03-6 / *i*PrI: 75-30-9 / *t*-BuI: 558-17-8 / MeOTs: 80-48-8 / PhCH_2Br : 100-39-0 / PhCH_2Cl : 100-44-7 / EtOCOCl: 541-41-3 / MeOCOCl: 79-22-1 / EtOCOCl: 623-49-4 / Me_3SiCN : 7677-24-9 / *t*-BuMe₂SiCN: 56522-24-8 / EtOCH=CH₂: 109-92-2 / H₂C=CHCH₂I: 556-56-9 / H₂C=CHCH₂Br: 106-95-6 / H₂C=CHCH₂Cl: 107-05-1 / (MeO)₂SO₂: 77-78-1 / MeOSO₂CF₃: 333-27-7 / MeOSO₂F: 421-20-5 / HC(OMe)₃: 149-73-5

¹⁾ X. Mitteilung: U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt und R. Schaller, Chem. Ber. **119**, 722 (1986).

²⁾ Aus der Dissertation H. Reichelt, Univ. Würzburg 1984.

³⁾ ^{3a)} J. F. Biellmann und J. B. Ducep, Org. React. **27**, 1 (1982). — ^{3b)} S. Arseniyades, K. S. Kyler und D. S. Watt, Org. React. **31**, 1 (1984).

⁴⁾ Vgl. D. Hoppe, Ambidente Allylanionen in der Organischen Synthese. — Wege der Steuerung der Regio- und Stereoselektivität ihrer Substitution. GDCh-Fortbildungskurs 11/84, Carbanionen in der Organischen Synthese — Neuere Methoden und Arbeitstechniken, Göttingen 1984.

⁵⁾ S. Hünig und M. Öller, Chem. Ber. **113**, 3803 (1980).

⁶⁾ U. Hertenstein, S. Hünig und M. Öller, Chem. Ber. **113**, 3783 (1980).

⁷⁾ S. Hünig und M. Öller, Chem. Ber. **114**, 959 (1981).

⁸⁾ Dissertation R. Schaller, Univ. Würzburg 1980.

⁹⁾ Dissertation K. Fischer, Univ. Würzburg 1985.

¹⁰⁾ ^{10a)} R. E. Gawley, E. J. Termine und J. Aube, Tetrahedron Lett. **1980**, 3115. — ^{10b)} B. Renger, H. Hügel, W. Wykypiel und D. Seebach, Chem. Ber. **111**, 2630 (1978).

¹¹⁾ D. A. Evans, J. M. Takacs und K. M. Hurst, J. Am. Chem. Soc. **101**, 371 (1979).

¹²⁾ Vgl. *tert*-Butylierung von umgepoltem Benzaldehyd: K. Deuchert, U. Hertenstein, S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **112**, 2045 (1979), von umgepoltem Crotonaldehyd siehe Lit.⁶⁾

¹³⁾ K. Oshima, Y. Yamamoto und N. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 1567 (1975); J. Am. Chem. Soc. **95**, 7926 (1973).

¹⁴⁾ ^{14a)} G. Stork und L. Maldonado, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5272 (1974). — ^{14b)} G. Stork, J. C. Depeyay und J. d'Angelo, Tetrahedron Lett. **1975**, 389. — ^{14c)} G. Stork und L. Maldonado, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5286 (1971). — ^{14d)} T. Takahashi, H. Nemoto und J. Tsuji, Tetra-

- hedron Lett. **1983**, 2005; **1983**, 3485. — ^{14a)} Inzwischen wurden Additionen von Carbonylverbindungen und 1,4-Additionen von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen an das entsprechende Anion des aus Benzaldehyd, Chlorameisensäureester und Natriumcyanid zugänglichen Derivates beschrieben: *A. T. Au*, Synth. Commun. **14**, 749 (1984).
- ¹⁵⁾ *T. Holm*, Acta Chem. Scand. **19**, 242 (1965).
- ¹⁶⁾ *Vgl. H. Ahlbrecht*, Chimia **31**, 391 (1977).
- ¹⁷⁾ *Vgl.* ^{17a)} *W. S. Murphy und S. Wattanasin*, Tetrahedron Lett. **1979**, 1827. — ^{17b)} *W. S. Murphy und S. Wattanasin*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1980**, 2678.
- ¹⁸⁾ *K. T. Nguyen und N. H. Andersen*, persönliche Mitteilung an S. Hünig, 1984.
- ¹⁹⁾ *S. Hünig und M. Öller*, unveröffentlichte Ergebnisse, 1979.
- ²⁰⁾ *R. G. Pearson und J. Songstad*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1827 (1967).
- ²¹⁾ *J. Smid*, Angew. Chem. **84**, 127 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 112 (1972); *U. Mayer*, Coord. Chem. Rev. **21**, 159 (1976); *E. Buncel und B. Menon*, J. Org. Chem. **44**, 317 (1979).
- ²²⁾ ^{22a)} *M. Schlosser*, Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, Springer, Berlin 1973. — ^{22b)} *P. M. Atlani, J. F. Biellmann, S. Dube und J. J. Vicens*, Tetrahedron Lett. **1974**, 2665.
- ²³⁾ *Vgl. H. Nishiyama, K. Itagaki, K. Takahashi und K. Itoh*, Tetrahedron Lett. **22**, 1691 (1981).
- ²⁴⁾ *Vgl. G. Boche, F. Heidenhain, W. Thiel und R. Eiben*, Chem. Ber. **115**, 3167 (1982).
- ²⁵⁾ *T. Hata, M. Nakajima und M. Sekine*, Tetrahedron Lett. **1979**, 2047.
- ²⁶⁾ *H. Ahlbrecht, B. König und H. Simon*, Tetrahedron Lett. **1978**, 1191.
- ²⁷⁾ *I. Kuwajima und M. Kato*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 708.
- ²⁸⁾ ^{28a)} *R. Gompper und H. U. Wagner*, Angew. Chem. **88**, 389 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 321 (1976). — ^{28b)} *H. U. Wagner und H. H. Vogt*, Tetrahedron Lett. **1974**, 775.
- ²⁹⁾ *Vgl. hierzu die Verhältnisse an den entsprechenden Benzaldehydderivaten: S. Hünig und G. Wehner*, Chem. Ber. **113**, 324 (1980).
- ³⁰⁾ *M. Maleki, J. A. Miller und O. W. Lever jr.*, Tetrahedron Lett. **1981**, 3789.
- ³¹⁾ *K. Takahashi, A. Honma, K. Ogura und H. Iida*, Chem. Lett. **1982**, 1263.
- ³²⁾ *H. Ahlbrecht und C. Vonderheid*, Synthesis **1975**, 512.
- ³³⁾ *M. Sekine, M. Kakajima, A. Kume, A. Hashizume und T. Hata*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 224 (1982).
- ³⁴⁾ ^{34a)} *D. A. Evans und L. K. Truesdale*, Tetrahedron Lett. **1973**, 4929. — ^{34b)} *W. Lidy und W. Sundermeyer*, Chem. Ber. **106**, 587 (1973). — ^{34c)} *H. Neef und R. Müller*, J. Prakt. Chem. **315**, 367 (1973).
- ³⁵⁾ *R. Noyori, S. Murata und M. Suzuki*, Tetrahedron **37**, 3899 (1981).
- ³⁶⁾ *W. J. Greenlee und D. G. Hangauer*, Tetrahedron Lett. **24**, 4559 (1983).
- ³⁷⁾ *U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt und R. Schaller*, Chem. Ber. **115**, 261 (1982).
- ³⁸⁾ *M. G. Voronkov, N. A. Keiko, T. A. Kuznetsova, V. V. Keiko, E. O. Tsetlina und V. A. Pestunovich*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1978**, 906 [Chem. Abstr. **89**, 24442j (1978)].
- ³⁹⁾ *U. Hertenstein*, Dissertation, Univ. Würzburg 1977.
- ⁴⁰⁾ *M. Öller*, Dissertation, Univ. Würzburg 1979.
- ⁴¹⁾ ^{41a)} *K. Utimoto, Y. Wakabayashi, Y. Shishiyama, M. Inoue und H. Nozaki*, Tetrahedron Lett. **22**, 4279 (1981). — ^{41b)} *K. Utimoto, Y. Wakabayashi, T. Horie, M. Inoue, Y. Shishiyama, M. Obayashi und H. Nozaki*, Tetrahedron **39**, 967 (1983). — ^{41c)} *S. Kirchmeyer, A. Mertens, M. Arvanaghi und G. A. Olah*, Synthesis **1983**, 498.
- ⁴²⁾ ^{42a)} *F. Francis und O. C. M. Davis*, J. Chem. Soc. **95**, 1403 (1909). — ^{42b)} *O. C. M. Davis*, J. Chem. Soc. **96**, 949 (1910). — ^{42c)} *J. M. McIntosh*, Can. J. Chem. **55**, 4200 (1977). — ^{42d)} *R. Chenevert, R. Plante und N. Voyer*, Synth. Commun. **13**, 403 (1983).
- ⁴³⁾ Auch **82** isomerisiert unter Baseneinfluß zum Typ S.
- ⁴⁴⁾ *F. G. Bordwell und D. L. Hughes*, J. Am. Chem. Soc. **48**, 619 (1983).
- ⁴⁵⁾ *C. C. Price und W. H. Snyder*, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1773 (1961).
- ⁴⁶⁾ *M. Prochazka, B. Uchytíl und J. Zelinka*, Collect. Czech. Chem. Commun. **39**, 1342 (1974).
- ⁴⁷⁾ *U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt und R. Schaller*, Chem. Ber. **119**, 699 (1986).
- ⁴⁸⁾ ^{48a)} *M. E. Childs und W. P. Weber*, J. Org. Chem. **41**, 3486 (1976). — ^{48b)} *W. Sundermeyer und W. Lidy*, Tetrahedron Lett. **1973**, 1449.
- ⁴⁹⁾ *G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen*, Angew. Chem. **90**, 602 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 569 (1978).
- ⁵⁰⁾ *K. P. Kohler und M. Reimer*, J. Am. Chem. Soc. **33**, 353 (1905).
- ⁵¹⁾ *E. Testa, L. Fontanella und V. Aresi*, Liebigs Ann. Chem. **1964**, 673.

- ⁵²⁾ *Societe Cortial*, Fr. Demande 2285130 (16. April 1976) [Chem. Abstr. **86**, 121180t (1977)].
- ⁵³⁾ *Ciba Corp.* (Erf. *L. H. Werner*) US.-Pat. 3483203 (9. Dez. 1969) [Chem. Abstr. **72**, 121528y (1970)].
- ⁵⁴⁾ *O. Cervinka* und *O. Kriz*, Collect. Czech. Chem. Commun. **38**, 294 (1973).
- ⁵⁵⁾ *E. H. Woodruff* und *E. Pierson*, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1075 (1935).
- ⁵⁶⁾ *A. Baeyer* und *V. Villiger*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 1189 (1902).
- ⁵⁷⁾ *A. I. Meyers*, *K. Tomioka*, *D. M. Roland* und *D. Comins*, Tetrahedron Lett. **1978**, 1375.
- ⁵⁸⁾ *F. Nerdel* und *H. Rachel*, Chem. Ber. **89**, 671 (1956).
- ⁵⁹⁾ *G. D. Prestwich* und *J. N. Labovitz*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7103 (1974).
- ⁶⁰⁾ Dissertation *G. Wehner*, Univ. Würzburg 1978.

[269/85]