

Direkte Michael-artige Addition von Si-Gruppen an β -Aryl- α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen mit $R_3SiCl/Bu_2Cu(CN)Li_2$

Willi Amberg¹⁾ und Dieter Seebach*

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum, Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich, Schweiz

Eingegangen am 29. Juni 1990

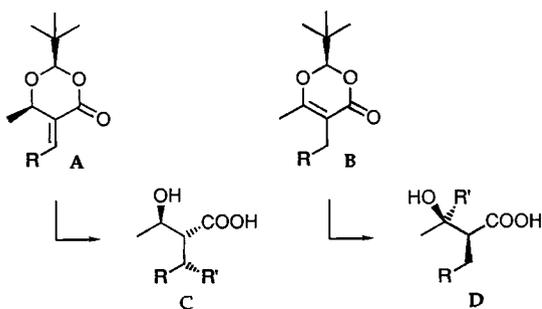
Key Words: Michael addition of Si groups / Cuprates, higher-order / Ketones, β -aryl β -silyl

Direct Michael-Type Addition of Si-Groups to α,β -Unsaturated β -Aryl-Substituted Enones with $R_3SiCl/Bu_2Cu(CN)Li_2$

(*E*)-5-Benzylidene-2-*tert*-butyl-6-methyl-1,3-dioxan-4-one (**1**) undergoes conjugative silylation (Me_3Si , Et_3Si , $tBuMe_2Si$, Me_2PhSi , products **2–5**) with the reagent specified in the title. The reaction is highly diastereoselective, with formal *anti* addition of R_3Si and H from the *Re*- and *Si*-face, respectively, of the exocyclic double bond [proof by NMR analysis and chem-

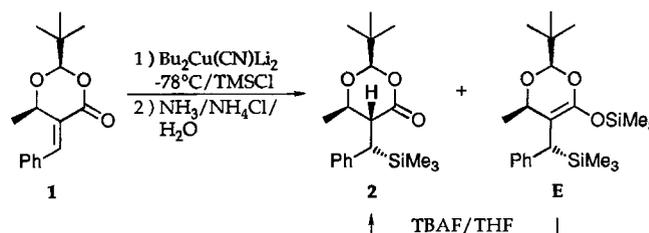
ical correlation (cf. **6** and **7**)]. A screening of various enone systems showed that this unprecedented Michael addition of Si groups with chlorosilane as a reagent, and under non-reducing conditions occurs only if the α,β -unsaturated carbonyl system bears an aryl group in the β -position to give β -aryl β -silyl ketones (products **8–15**).

In den zwei voranstehenden Arbeiten^{2,3)} haben wir gezeigt, daß die Alkylidendioxanone **A** nützliche Zwischenprodukte zur Herstellung enantiomerenreiner Carbonsäuren sind. So addieren sich Cuprate sowohl an die Alkylidendoppelbindung von **A** als auch an die endocyclische Doppelbindung der durch Isomerisierung hergestellten Alkyldioxinone **B**, wobei man letztlich die Carbonsäuren **C** und **D** erhält.

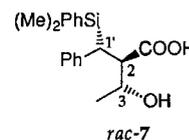
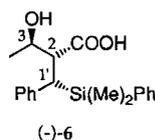
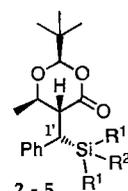


Es ist bekannt, daß die Selektivität und Geschwindigkeit von Cuprat-Additionen sowie Produktausbeuten zum Teil drastisch erhöht werden, wenn man die Reaktion in Gegenwart überschüssigen Chlorsilans durchführt^{4,5)}. Daher setzen wir das uns in größerer Menge²⁾ verfügbare Benzyliden-derivat **1**, an welches sich Gilman-Reagenzien nur unter Aktivierung durch F_3B-OEt_2 addieren, unter diesen Bedingungen um. Dazu wurde $CuCN$ in THF bei $-78^\circ C$ mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium versetzt, und die so erhaltene Suspension auf $-20^\circ C$ aufgewärmt. Die entstandene gelbliche Lösung wurde noch 10 Minuten gerührt, auf $-78^\circ C$ abgekühlt, Trimethylsilylchlorid und schließlich das Dioxanon **1** zugegeben. Nach vollständiger Umsetzung konnte in Abhängigkeit vom Aufarbeitungsmodus ein Gemisch von zwei Produkten (**2** und **E**) isoliert werden, bei deren Bildung sich jedoch nicht wie erwartet der Butyl-

sondern überraschenderweise ein Trimethylsilylrest an die exocyclische Doppelbindung addiert hatte!



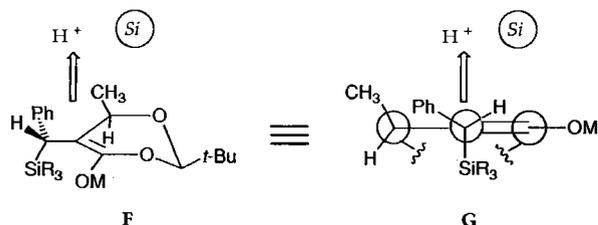
Nr.	Silylgr.	Ausb. [%]	d.r. [(1'S)/(1'R)]
2	Me_3Si (TMS)	81	50 : 1
3	Et_3Si (TES)	70	50 : 1
4	$tBuMe_2Si$ (TBDMMS)	71	45 : 1
5	$Ph(CH_3)_2Si$	52	10 : 1



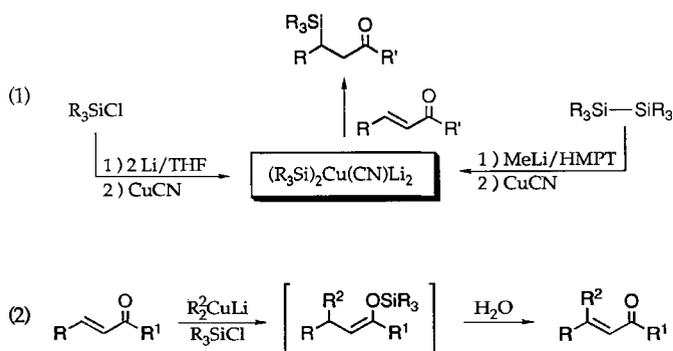
Durch Tetrabutylammoniumfluorid- $3H_2O$ konnte der Enolether **E** in die Verbindung **2** übergeführt werden. Das Michael-Addukt **2** wurde dabei als ein einziges Diastereoisomer (ca. 50:1) isoliert. Bei diesen Bedingungen reagierten auch andere Chlorsilane unter Si-Addition an die Alkylidendoppelbindung von **1** (\rightarrow **3–5**). Konkurrierende Butyladdition an **1** war dabei nicht nachweisbar. Die Produkte **2–5** ergaben 1H -NMR-Spektren, deren Ähnlichkeit⁶⁾ dafür spricht, daß sie alle die gleiche Konfiguration besitzen,

wobei aus dem Vergleich mit anderen trisubstituierten Dioxanon²⁾ die *trans*-Anordnung der Gruppen an C-5 und C-6 folgt.

Für die Bestimmung der Konfiguration am exocyclischen Zentrum war eine Korrelation mit **5** möglich: die durch Hydrolyse erhaltene Säure **6** war laut ¹H-NMR-Vergleich nicht identisch mit der von Fleming und Sarkar erhaltenen Säure *rac*-**7**, die über eine Si-Cuprat- und nachfolgende Aldoladdition an Zimtsäureester hergestellt worden war⁷⁾: Für *rac*-**7** war die *l,l*-Konfiguration sorgfältig bestimmt^{7b)}, und da unsere Verbindung **6** an C(2) und C(3) ebenfalls *l*-konfiguriert ist (siehe oben) müssen sich **6** und **7** am Si-substituierten C-Atom unterscheiden. Daher ordnen wir unserem Produkt die in der Formel gezeigte (1'*S*,2*R*,3*R*)-Konfiguration zu. Somit ist die Angriffsrichtung bei der C-Silylierung die gleiche wie im Falle der Alkylcuprate²⁾. Auch die Protonierung der zunächst gebildeten Enolate bzw. Silylenol ether (z. B. **E**) hat nach dieser Zuordnung den gleichen sterischen Verlauf, wie bei den nicht silylierten Analoga (siehe **F** und **G**) wobei ein (stereo-elektronischer⁸⁾) σ_{C-Si} -Donoreffekt diese Angriffsrichtung zusätzlich favorisieren dürfte⁹⁾.



Wir waren sicher, daß die gefundene überraschende Reaktion nicht allgemein anwendbar sein konnte: in der Literatur sind zahlreiche Beispiele für die Cuprat-Addition mit in-situ-*O*-Silylierung nach Gleichung (2) beschrieben, ohne daß von einer konkurrierenden C-Silylierung berichtet worden wäre¹⁰⁾; hierzu sind normalerweise Si-Cuprate notwendig, die man in einem getrennten Schritt über die Li-Verbindungen erzeugt, siehe Gleichung (1)¹¹⁾. Es galt also, die strukturellen Voraussetzungen für die beobachtete „direkte“ C-Silylierung herauszufinden.



Zu diesem Zweck wurde zunächst das Ethylidendioxanon **A** ($R = CH_3$) eingesetzt und beobachtet, daß unter den oben genannten Bedingungen ausschließlich die Butylgruppe übertragen wurde¹²⁾. Auch beim Einsatz anderer Typen von

Michael-Akzeptoren zeigte es sich bald, daß nur solche mit einem β -Phenylsubstituenten Si-Übertragung eingingen (siehe die Beispiele **8–15** in Tab. 1); dabei wurde auch zum Teil konkurrierende Butyladdition beobachtet. Dagegen wurden bei zwei in *p*-Stellung am Benzolring CF_3 -substituierten Derivaten¹³⁾, sowie bei (*E*)-Benzylidenvalerolaktone¹⁴⁾ und Zimtsäure-ethylester entweder nur die Butyladdukte oder unübersichtliche Produktgemische erhalten.

Tab. 1. β -Silyl-Carbonylverbindungen **8–15**, die über eine direkte C-Silylierung mit $R_3SiCl/Bu_2Cu(CN)Li_2$ ¹⁵⁾ zugänglich sind; die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzten α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen, schließen also die konjugierte Addition, die Spaltung der Silylenol ether und Reinigung ein

Edukt	Produkt	Verhältnis Silyl/Butyl	Ausbeute Si-Verb.
	 8: R = SiMe ₂ ^t Bu 9: R = SiMe ₂ Ph	$\geq 20 : 1$ ca. 8 : 1	68% 65%
	 10: R = SiMe ₂ Ph 11: R = SiMe ₃	ca. 7 : 1 $\geq 20 : 1$	62% 66%
	 12: R = SiMe ₂ Ph 13: R = SiMe ₃	ca. 6 : 1 $\geq 20 : 1$	72% 59%
	 14: R = SiMe ₃ 15: R = SiEt ₃	$\geq 10 : 1$ $\geq 10 : 1$	56% 65%

Versuche, durch Variation des Lithiumreagens' die Übertragungselektivität vom Silylrest vs. Alkylrest zu verbessern, sind mißlungen. Ersetzt man z. B. Butyllithium durch Methylolithium, so erhält man die gleichen Produkte, jedoch mit deutlich schlechteren Ergebnissen (geringere Ausbeuten, längere Reaktionszeiten). Bei Ersatz von Butyllithium durch 1-Pentyllithium konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Auch ist die Si-Übertragung von der Art des verwendeten Cu-Salzes abhängig: wie wir am Beispiel der Benzylidenverbindung **1** festgestellt haben, gelingt sie nicht, wenn CuI statt CuCN eingesetzt wird.

Auch wenn es heute allgemein akzeptiert zu sein scheint, daß bei Cuprat-Additionen β -Cu(III)-substituierte Enolate auftreten¹⁶⁾, ist deren Entstehung immer noch ungeklärt. Sie können entweder direkt oder durch Einelektronenübertragung („SET-Mechanismus“) gebildet werden. House hat schon vor vielen Jahren eine Korrelation zwischen dem Redoxpotential α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen und

deren Fähigkeit, Dimethylkupferlithium zu addieren, durchgeführt¹⁷). Da bekanntlich konjugierende Phenylgruppen das Redoxpotential von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen erniedrigen, und gleichzeitig strukturelle Voraussetzung für die hier beobachtete Si-Übertragung sind, nehmen wir an, daß die Reaktion über eine Eielektronenübertragung vermittelt wird.

Wir danken der *Stiftung Stipendienfonds des Verbandes der Deutschen Chemischen Industrie* für die Gewährung eines Stipendiums an W. A. in den Jahren 1987–1989, der *SANDOZ AG* (Basel) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, sowie der *BASF* (Ludwigshafen) und der *Marlborough Biopolymers Ltd.* (Billingham, GB) für die großzügige Lieferung von Pivalaldehyd und PHB [Vorläufer für (R)-3-Hydroxybuttersäure].

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: Siehe voranstehende Mitteilung³.

AAV 1: Eine Suspension von 2 Äquiv. CuCN in 25–35 ml absol. THF wurde unter Argon bei -78°C innerhalb von 5 min mit 4 Äquiv. BuLi (1.5 M in Hexan) versetzt. Man ließ auf -20°C aufwärmen, rührte 10 min bei dieser Temperatur, kühlte die klare leicht gelbe Lösung auf -78°C ab und tropfte dann eine Lösung von 1 Äquiv. der α,β -ungesättigten Carbonylverbindung sowie 2.2–4 Äquiv. Chlorsilan in 10–20 ml THF innerhalb von 1 h zu. Dabei wurde der Ansatz jeweils dunkelgelb oder dunkelrot, die Farbe schlug jedoch rasch wieder nach Hellgelb um. Nach beendeter Zugabe wurde noch bei -78°C gerührt bis die Reaktion beendet war (DC-Kontrolle). Dann wurde der gesamte Reaktionsansatz mit 20 ml konz. NH_3 versetzt, man ließ unter Luftzutritt auf Raumtemp. aufwärmen und rührte so lange, bis eine klare blaue Wasserphase entstanden war. Nach Extraktion mit Ether wurden die vereinigten organischen Phasen getrocknet (MgSO_4), und das Lösungsmittel wurde bei Raumtemp. im RV entfernt.

AAV 2 für die Spaltung der bei der Aufarbeitung nicht hydrolysierten Silylenolether von Dioxanon 1 (Typ E): Der Rückstand aus der Reaktion wurde ohne weitere Reinigung in 20 ml THF aufgenommen, auf -78°C abgekühlt, mit $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ versetzt und 15–60 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurden bei -78°C 10 ml Wasser zugegeben, es wurde auf Raumtemp. aufgewärmt, mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO_4), und das Lösungsmittel wurde im RV entfernt. Der Rückstand wurde durch Flash-Chromatographie und/oder Kugelrohrdestillation gereinigt.

AAV 3 für die Spaltung der Enolethergemische, die man bei der Reaktion mit den α,β -ungesättigten Ketonen erhält: Der Rückstand aus der Reaktion wurde ohne weitere Reinigung in 20 ml THF aufgenommen, bei 0°C mit 10 ml 2 N HCl versetzt und bei dieser Temperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO_4) und im RV eingengt. Der Rückstand wurde durch Flash-Chromatographie und/oder Kugelrohrdestillation gereinigt.

(1'S,2R,5R,6R)-2-tert-Butyl-6-methyl-5-(1'-trimethylsilylbenzyl)-1,3-dioxan-4-on (2): Nach AAV 1 wurden 260 mg des Dioxanons **1** (1 mmol), mit 178 mg CuCN (2 mmol), 2.7 ml BuLi (4 mmol, 1.5 M in Hexan) und 0.4 ml Trimethylsilylchlorid (3.2 mmol) umgesetzt. Die Spaltung des bei der Aufarbeitung nicht hydrolysierten Trimethylsilylenolethers erfolgte nach AAV 2 mit 318 mg $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol). Der Rückstand wurde durch Flash-Chromatographie (Hexan/Ether, 30:1) und Kugelrohrdestillation

($130^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr) gereinigt, wobei man 271 mg des Dioxanons **2** (81%) als farbloses Öl erhielt. — $[\alpha]_{\text{D}} = -61.6$ ($c = 0.57$ in CHCl_3). — IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 3000$ (w); 2980 (m); 2900 (m); 1730 (s); 1600 (w); 1495 (w); 1485 (m); 1450 (m); 1380 (m); 1250 (s); 1150 (m); 1030 (m); 990 (m); 850 (s); 840 (s). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.08$ [s , 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$]; 0.90 (s , 9H, *tert*-Butyl); 1.29 (d , $J = 6.1$, 3H, 6- CH_3); 2.14 (d , $J = 4.4$, 1H, 1'-H); 2.68 (dd , $J_1 = 4.4$, $J_2 = 10.1$, 1H, 5-H); 3.57 (dq , $J_4 = 10.1$, $J_5 = 6.0$, 1H, 6-H); 4.56 (s , 1H, OCHO); 7.01–7.04 (m , 2H, arom. H); 7.12–7.17 (m , 1H, arom. H); 7.21–7.27 (m , 2H, arom. H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -1.38$ [q , Si- $(\text{CH}_3)_3$]; 19.45 (q , 6- CH_3); 23.87 [q , C(CH_3)₃]; 35.04 [s , C(CH_3)₃]; 37.58 (d , C-1'); 50.24 (d , C-5); 74.03 (d , C-6); 107.80 (d , OCHO); 125.64; 128.67; 128.93 (3 d, arom. CH); 140.00 (s , arom. C); 171.44 (s , C=O). — MS: m/z (%) = 319 (1) [$\text{M}^+ - 15$]; 277 (1); 233 (13); 131 (25); 75 (10); 73 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}$ (334.5) Ber. C 68.22 H 9.04 Gef. C 68.17 H 9.08

(1'S,2R,5R,6R)-2-tert-Butyl-6-methyl-5-(1'-triethylsilylbenzyl)-1,3-dioxan-4-on (3): Nach AAV 1 wurden 260 mg des Dioxanons **1** (1 mmol), mit 178 mg CuCN (2 mmol), 2.7 ml BuLi (4 mmol, 1.5 M in Hexan) und 450 mg Triethylsilylchlorid (3 mmol) umgesetzt. Die Spaltung des bei der Aufarbeitung nicht hydrolysierten Triethylsilylenolethers erfolgte nach AAV 2 mit 318 mg $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol). Reinigung durch Flash-Chromatographie (Hexan/Ether, 35:1) und Kugelrohrdestillation ($140^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr). Es wurden 263 mg des Dioxanons **3** (70%) als farbloses Öl isoliert. — $[\alpha]_{\text{D}} = -63.2$ ($c = 1.00$ in CHCl_3). — IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 3000$ (cm^{-1} (m); 2960 (m); 2870 (s); 1730 (s); 1600 (w); 1580 (w); 1495 (m); 1485 (m); 1450 (m); 1340 (m); 1240 (m); 1150 (m); 1030 (m); 1000 (s); 980 (m). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.58$ – 0.92 [m , 15H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Si}$]; 0.90 (s , 9H, *tert*-Butyl); 1.30 (d , $J = 6.0$, 3H, 6- CH_3); 2.31 (d , $J = 4.0$, 1H, 1'-H); 2.66 (dd , $J_1 = 4.0$, $J_2 = 10.1$, 1H, 5-H); 3.59 (dq , $J_4 = 10.1$, $J_5 = 6.0$, 1H, 6-H); 4.54 (s , 1H, OCHO); 7.04–7.07 (m , 2H, arom. H); 7.11–7.17 (m , 1H, arom. H); 7.20–7.26 (m , 2H, arom. H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 3.23$ (t , Si- CH_2); 7.70 (q , CH_3); 19.55 (q , 6- CH_3); 23.86 [q , C(CH_3)₃]; 33.87 (d , C-1'); 35.00 [s , C(CH_3)₃]; 50.24 (d , C-5); 73.98 (d , C-6); 107.69 (d , OCHO); 125.63; 128.67; 128.99 (3 d, arom. CH); 140.26 (s , arom. C); 171.53 (s , C=O). — MS: m/z (%) = 347 (11) [$\text{M}^+ - 29$]; 290 (17); 262 (20); 261 (89); 217 (12); 131 (51); 115 (100); 103 (15); 91 (11); 87 (38); 75 (12); 59 (22).

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{Si}$ (376.6) Ber. C 70.16 H 9.63 Gef. C 69.74 H 9.66

(1'S,2R,5R,6R)-2-tert-Butyl-5-(1'-tert-butyl-dimethylsilylbenzyl)-6-methyl-1,3-dioxan-4-on (4): Nach AAV 1 wurden 420 mg des Dioxanons **1** (1.6 mmol) mit 428 mg CuCN (4.8 mmol), 6.7 ml BuLi (9.6 mmol, 1.35 M in Hexan) und 560 mg *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (3.7 mmol) umgesetzt. Die Reaktion erfolgte innerhalb von 6 h nachdem man die Reaktionstemp. von -78°C auf -40°C erhöhte. Die Spaltung des bei der Aufarbeitung nicht hydrolysierten Enolethers wurde nach AAV 2 mit 500 mg $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.6 mmol) durchgeführt. Reinigung durch Flash-Chromatographie (Hexan/Ether, 40:1). Es wurden 431 mg des Dioxanons **4** als farbloses Pulver isoliert (71%); Schmp. 92 – 93°C (aus Hexan). — $[\alpha]_{\text{D}} = -55.7$ ($c = 0.63$ in CHCl_3). — IR: $\tilde{\nu} = 3020$ (w); 2960 (s); 2860 (s); 1735 (s); 1600 (w); 1490 (m); 1480 (m); 1360 (m); 1250 (s); 1205 (m); 1155 (m); 1105 (m); 1000 (s); 965 (m); 840 (m); 825 (s); 705 (m). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.12$ (s , 3H, CH_3Si); 0.23 (s , 3H, CH_3Si); 0.82 (s , 9H, *tert*-Butyl); 0.85 (s , 9H, *tert*-Butyl); 1.36 (d , $J = 6.1$, 3H, 6- CH_3); 2.34 (d , $J = 3.4$, 1H, 1'-H); 2.73 (dd , $J_1 = 3.4$, $J_2 = 9.8$, 1H, 5-H); 3.57 (dq , $J_4 = 9.8$, $J_5 = 6.1$, 1H, 6-H); 4.29 (s , 1H, OCHO); 7.12–7.27 (m , 5H, arom. H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -5.83$ (q , CH_3Si); -5.73 (q , CH_3Si); 18.09 [s , $(\text{CH}_3)_2\text{C-Si}$]; 19.59 (q , 6- CH_3); 23.80 [q , C(CH_3)₃]; 27.36 [q , C(CH_3)₃]; 33.08 (d , C-1'); 34.90 [s , C(CH_3)₃];

51.37 (d, C-5); 73.97 (d, C-6); 107.49 (d, OCHO); 125.99; 128.61; 130.29 (3 d, arom. CH); 140.69 (s, arom. C); 171.06 (s, C=O). — MS: m/z (%) = 361 (<0.2) [M^+ - 15]; 319 (14); 234 (19); 233 (100); 189 (15); 131 (32); 115 (8); 75 (27); 73 (72); 59 (11); 57 (11).

$C_{22}H_{36}O_3Si$ (376.6) Ber. C 70.16 H 9.63 Gef. C 70.25 H 9.79

(1'S,2R,5R,6R)-2-tert-Butyl-5-(1'-dimethylphenylsilylbenzyl)-6-methyl-1,3-dioxan-4-on (**5**): Nach AAV 1 wurden 300 mg des Dioxanons **1** (1.2 mmol) mit 312 mg CuCN (3.5 mmol), 5.2 ml BuLi (7 mmol, 1.35 M in Hexan) und 600 mg Dimethylphenylsilylchlorid (3.5 mmol) umgesetzt. Die Spaltung des bei der Aufarbeitung nicht hydrolysierten Enoleters erfolgte nach AAV 2 mit 0.35 g TBAF·3H₂O (1.1 mmol). Reinigung durch Flash-Chromatographie (Hexan/Ether, 35:1). Es wurden 238 mg des Dioxanons **5** als farbloses Pulver isoliert (52%); Schmp. 92–93°C (aus Hexan). — $[\alpha]_D = -56.1$ ($c = 1.08$ in CHCl₃). — IR: $\tilde{\nu} = 3060$ cm⁻¹ (w); 2980 (s); 2960 (s); 2870 (s); 1730 (s); 1600 (w); 1490 (m); 1480 (m); 1365 (s); 1255 (s); 1240 (s); 1205 (m); 1155 (m); 1000 (s); 985 (m); 850 (m); 810 (s); 710 (s). — ¹H-NMR: $\delta = 0.29$ (s, 3H, CH₃Si); 0.51 (s, 3H, CH₃Si); 0.87 (s, 9H, tert-Butyl); 1.22 (d, $J = 6.1$, 3H, 6-CH₃); 2.34 (d, $J = 4.2$, 1H, 1'-H); 2.57 (dd, $J_1 = 4.2$, $J_2 = 10.1$, 1H, 5-H); 3.55 (dq, $J_d = 10.1$, $J_q = 6.0$, 1H, 6-H); 4.52 (s, 1H, OCHO); 6.93–6.96 (m, 2H, arom. H); 7.13–7.37 (m, 6H, arom. H); 7.44–7.55 (m, 2H, arom. H). — ¹³C-NMR: $\delta = -3.53$ (q, CH₃Si); -2.78 (q, CH₃Si); 19.35 (q, 6-CH₃); 23.85 [q, C(CH₃)₃]; 34.99 [s, C(CH₃)₃]; 37.45 (d, C-1'); 50.17 (d, C-5); 73.97 (d, C-6); 107.80 (d, OCHO); 125.85; 127.54; 128.64; 128.86; 129.27; 134.18 (6 d, arom. CH); 138.74; 139.34 (2 s, arom. C); 171.37 (s, C=O). — MS: m/z (%) = 381 (<0.2) [M^+ - 15]; 339 (<0.2); 310 (4); 295 (7); 233 (6); 137 (8); 136 (14); 135 (100); 131 (13); 91 (6); 57 (5).

(1'S,2S,3R)-2-(1'-Dimethylphenylsilylbenzyl)-3-hydroxybutansäure (**6**): Das Dioxanon **5** (230 mg, 0.6 mmol) wurde in 10 ml THF gelöst, mit 3 ml 3 N HCl versetzt und die homogene (!) Lösung¹⁸ bei Raumtemp. bis zum vollständigen Umsatz (DC-Kontrolle) gerührt (5 d). Nach Extraktion mit Ether wurden die vereinigten organischen Phasen getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. Zur Entfernung von organischen Verunreinigungen wurde der Rückstand in 30 ml Ether aufgenommen und dreimal mit gesättigter Na₂CO₃-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde verworfen, die wäßrige mit 6 N HCl auf pH = 2 gebracht und mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO₄) und im RV eingengt, wobei man die Hydroxycarbonsäure **6** isolierte (185 mg, enthielt nach ¹H-NMR-Spektrum ca. 35% Eliminierungsprodukt). Nach Umkristallisation aus Ether/Hexan erhielt man 85 mg reine Hydroxysäure **6** als farbloses Pulver (43%); Schmp. 145–146°C (aus Ether/Hexan). — $[\alpha]_D = -30.0$ ($c = 0.5$ in Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3500$ cm⁻¹ (sh, OH); 3400 (br, OH); 3500–2500 (br, COOH); 3030 (s); 2980 (s); 2940 (s); 1745 (m); 1690 (s); 1605 (w); 1595 (w); 1580 (w); 1495 (w); 1490 (m); 1455 (m); 1430 (m); 1330 (m); 1250 (s); 1200 (s); 1120 (s); 1025 (m); 840 (s); 830 (s); 735 (s); 700 (s). — ¹H-NMR: $\delta = 0.17$ (s, CH₃-Si); 0.29 (s, 3H, CH₃-Si); 1.12 (d, 3H, $J = 6.4$, 3-CH₃); 2.87–2.88 (m, 2H, CH-Si und 2-H); 3.87–3.94 (m, 1H, 3-H); 6.95–6.98 (m, 2H, arom. CH); 7.06–7.19 (m, 3H, arom. CH); 7.31–7.40 (m, 3H, arom. CH); 7.43–7.47 (m, 2H, arom. CH). — ¹³C-NMR: $\delta = -4.21$ (q, CH₃-Si); -2.17 (q, CH₃-Si); 22.02 (q, 3-CH₃); 36.38 (d, C-1'); 53.77 (d, C-2); 66.54 (d, C-3); 125.58, 127.96, 128.19, 128.76, 129.42, 133.92 (jeweils d, arom. CH); 137.41, 140.37 (jeweils s, arom. C); 177.50 (s, COOH). — MS: m/z (%) = 313 (2) [M^+ - 15]; 205 (31); 176 (16); 161 (14); 158 (15); 137 (29); 135 (100); 131 (46); 130 (15); 105 (20); 103 (15); 91 (20); 75 (15); 45 (18); 43 (19); 18 (70).

$C_{19}H_{24}O_3Si$ (328.5) Ber. C 69.47 H 7.36 Gef. C 68.96 H 7.69

4-tert-Butyldimethylsilyl-4-phenyl-2-butanon (**8**): Nach AAV 1 wurden 1.46 g Benzalacetone (10 mmol) mit 1.8 g CuCN (20 mmol), 28.5 ml BuLi (40 mmol, 1.4 M in Hexan) und 3.3 g tert-Butyldimethylsilylchlorid (22 mmol) umgesetzt. Die Spaltung der Silylenolether erfolgt nach AAV 3 mit 10 ml 2 N HCl bei 0°C in 15 min, Reinigung durch Flash-Chromatographie (Hexan/Ether, 7:1), wobei man 1.78 g der β -Silylketonverbindung **8** (68%) als farbloses Öl erhielt. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu} = 2960$ cm⁻¹ (s); 2880 (s); 2860 (s); 1715 (s); 1710 (sh); 1600 (m); 1490 (m); 1470 (m); 1460 (m); 1360 (m); 1255 (s); 1165 (m); 975 (m); 845 (s); 825 (s); 805 (s). — ¹H-NMR: $\delta = -0.18$ (s, 3H, CH₃Si); 0.03 (s, 3H, CH₃Si); 0.81 (s, 9H, tert-Butyl); 1.97 (s, 3H, 2-CH₃); 2.70 (ABC, dd, $J_{AB} = 15.8$, $J_{BC} = 3.2$, 1H, 3-H_b); 2.80 (ABC, dd, $J_{AC} = 11.4$, $J_{BC} = 3.2$, 1H, 4-H); 2.98 (ABC, dd, $J_{AB} = 15.8$, $J_{AC} = 11.4$, 1H, 3-H_a); 7.04–7.08 (m, 3H, arom. H); 7.17–7.23 (m, 2H, arom. H). — ¹³C-NMR: $\delta = -7.05$ (q, CH₃Si); -6.76 (q, CH₃Si); 17.60 [s, C(CH₃)₃]; 26.96 [q, C(CH₃)₃]; 29.00 (q, 2-CH₃); 30.17 (d, C-4); 45.58 (t, C-3); 124.90; 127.93; 128.29 (3 d, arom. CH); 143.45 (s, arom. C); 208.27 (s, C=O). — MS: m/z (%) = 262 (4) [M^+]; 206 (11); 205 (60); 135 (28); 131 (47); 91 (13); 75 (91); 73 (100); 59 (14); 43 (31).

4-Dimethylphenylsilyl-4-phenyl-2-butanon (**9**): Nach AAV 1 wurden 1.46 g Benzalacetone (10 mmol) mit 1.8 g CuCN (20 mmol), 28.5 ml BuLi (40 mmol, 1.4 M in Hexan) und 3.7 ml Dimethylphenylsilylchlorid (22 mmol) umgesetzt. Die Spaltung der Silylenolether erfolgte nach AAV 3 mit 10 ml 2 N HCl bei 0°C in 15 min, Reinigung durch Flash-Chromatographie (Hexan/Ether, 7:1). Es wurden 1.82 g des β -Silylketons **9** (65%) als farbloses Pulver isoliert; Schmp. 40–41°C (aus Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060$ cm⁻¹ (w); 2980 (m); 2900 (w); 1670 (s); 1600 (m); 1490 (m); 1450 (m); 1425 (m); 1360 (m); 1245 (m); 1160 (m); 835 (s); 815 (s); 765 (s); 740 (s); 705 (s). — ¹H-NMR: $\delta = 0.20$ (s, 3H, CH₃Si); 0.23 (s, 3H, CH₃Si); 1.93 (s, 3H, 2-CH₃); 2.60–2.68 (m, 1H, 3-H_b); 2.84–2.95 (m, 2H, 3-H_a und 4-H); 6.91–6.94 (m, 2H, arom. H); 7.04–7.09 (m, 1H, arom. H); 7.14–7.20 (m, 2H, arom. H); 7.29–7.41 (m, 5H, arom. H). — ¹³C-NMR: $\delta = -5.37$ (q, CH₃Si); -4.05 (q, CH₃Si); 29.92 (q, C-1); 31.39 (d, C-4); 43.96 (t, C-3); 124.89; 127.55; 127.73; 128.15; 129.29; 134.11 (6 d, arom. CH); 136.58; 141.98 (2 s, arom. C); 208.05 (s, C=O). — MS: m/z (%) = 282 (6) [M^+]; 267 (7); 204 (16); 191 (13); 189 (10); 137 (15); 136 (14); 135 (100); 43 (16).

$C_{18}H_{22}OSi$ (282.5) Ber. C 76.54 H 7.85 Gef. C 76.31 H 7.96

3-Dimethylphenylsilyl-1,3-diphenyl-1-propanon (**10**): Nach AAV 1 wurden 1.04 g Benzalacetophenon (5 mmol) mit 895 mg CuCN (10 mmol), 14.3 ml BuLi (20 mmol, 1.4 M in Hexan) und 2 ml Dimethylphenylsilylchlorid (12 mmol) umgesetzt. Die Spaltung der Silylenolether erfolgte nach AAV 3 mit 10 ml 2 N HCl bei 0°C in 15 min, Reinigung durch Flash-Chromatographie (Hexan/Ether, 7:1). Es wurden 1.07 g der Verbindung **10** als farblose Kristalle isoliert (62%); Schmp. 73–74°C (aus Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060$ cm⁻¹ (w); 2960 (w); 2880 (w); 1680 (s); 1595 (m); 1575 (w); 1490 (m); 1450 (m); 1425 (m); 1250 (s); 1220 (s); 1125 (m); 1110 (m); 975 (m); 820 (s); 745 (s); 730 (s); 685 (s). — ¹H-NMR: $\delta = 0.23$ (s, 3H, CH₃Si); 0.28 (s, 3H, CH₃Si); 3.09 (ABC, dd, $J_{AC} = 11.4$, $J_{BC} = 3.2$, 1H, 3-H); 3.20 (ABC, dd, $J_{AB} = 17.1$, $J_{BC} = 4.3$, 1H, 2-H_b); 3.48 (ABC, dd, $J_{AB} = 17.1$, $J_{AC} = 10.1$, 1H, 2-H_a); 6.95–6.98 (m, 2H, arom. H); 7.02–7.07 (m, 1H, arom. H); 7.13–7.18 (m, 2H, arom. H); 7.30–7.51 (m, 8H, arom. H); 7.75–7.78 (m, 2H, arom. H). — ¹³C-NMR: $\delta = -5.11$ (q, CH₃Si); -3.75 (q, CH₃Si); 31.13 (d, C-3); 39.00 (t, C-2); 124.87; 127.76; 127.83; 127.99; 128.15; 128.50; 129.36; 132.82; 134.24 (9 d, arom. CH); 136.90; 137.16; 142.44 (3 s, arom. C); 199.11 (s, C=O). — MS: m/z (%) = 344 (18) [M^+]; 343 (12); 266 (18); 253 (19); 137 (10); 136 (14); 135 (100); 105 (21); 77 (18).

$C_{23}H_{24}OSi$ (344.5) Ber. C 80.18 H 7.02 Gef. C 80.14 H 6.94

1,3-Diphenyl-3-trimethylsilyl-1-propanon (11): Nach AAV 1 wurden 1.04 g Benzalacetophenon (5 mmol) mit 895 mg CuCN (10 mmol), 14.3 ml BuLi (20 mmol, 1.4 M in Hexan) und 1.9 ml Trimethylsilylchlorid (15 mmol) umgesetzt. Die Spaltung der Silylenolether erfolgte nach AAV 3 mit 10 ml 2 N HCl bei 0°C in 10 min Reinigung durch Flash-Chromatographie (Hexan/Ether, 7:1). Es wurden 937 mg der Verbindung **11** (66%) als farblose Kristalle isoliert; Schmp. 83–84°C (aus Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹ (m); 2950 (m); 1680 (s); 1595 (m); 1585 (w); 1490 (m); 1450 (s); 1250 (s); 1220 (s); 1075 (m); 975 (m); 860 (s); 840 (s); 750 (s); 700 (s); 690 (s). — ¹H-NMR: δ = 0.00 [s, 9H, (CH₃)₃Si]; 2.89 (ABX, dd, J_{AX} = 9.5, J_{BX} = 4.9, 1H, 3-H); 3.29 (ABX, dd, J_{AB} = 17.2, J_{BX} = 4.9, 1H, 2-H_b); 3.55 (ABX, dd, J_{AB} = 17.2, J_{AX} = 9.5, 1H, 2-H_a); 7.04–7.08 (m, 3H, arom. H); 7.18–7.25 (m, 2H, arom. H); 7.40–7.56 (m, 3H, arom. H); 7.89–7.92 (m, 2H, arom. H). — ¹³C-NMR: δ = -2.81 [q, (CH₃)₃Si]; 31.23 (d, C-3); 39.04 (t, C-2); 124.65; 127.47; 127.99; 128.17; 128.53; 132.81 (6 d, arom. CH); 136.90; 137.22; 143.24 (3 s, arom. C); 199.26 (s, C=O). — MS: m/z (%) = 282 (37) [M⁺]; 281 (36); 267 (10); 193 (11); 192 (16); 105 (30); 104 (28); 77 (54); 75 (14); 73 (100); 51 (18); 45 (21); 43 (12).

C₁₈H₂₂O₂Si (282.5) Ber. C 76.54 H 7.85 Gef. C 76.68 H 8.02

3-Dimethylphenyl-3-(4'-methoxyphenyl)-1-phenyl-1-propanon (12): Nach AAV 1 wurden 1.19 g 3-(4'-Methoxyphenyl)-1-phenyl-2-propenon (5 mmol) mit 895 mg CuCN (10 mmol), 14.3 ml BuLi (20 mmol, 1.4 M in Hexan) und 2 ml Phenyltrimethylsilylchlorid (12 mmol) umgesetzt. Die Spaltung der Silylenolether erfolgte nach AAV 3 mit 10 ml 2 N HCl bei 0°C in 10 min, Reinigung durch Flash-Chromatographie (Hexan/Ether, 7:1). Es wurden 1.34 g der Verbindung **12** (72%) als farblose Kristalle isoliert; Schmp. 76–78°C (aus Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹ (w); 2970 (w); 2880 (w); 2830 (w); 1680 (s); 1610 (w); 1600 (w); 1580 (w); 1510 (s); 1465 (m); 1425 (m); 1405 (m); 1305 (m); 1250 (s); 1225 (s); 1185 (m); 1110 (m); 1030 (m); 850 (m); 820 (s); 805 (s); 725 (m). — ¹H-NMR: δ = 0.22 (s, 3H, CH₃Si); 0.28 (s, 3H, CH₃Si); 3.01 (ABX, dd, J_{AX} = 10.5, J_{BX} = 4.2, 1H, CH-Si); 3.17 (ABX, dd, J_{AB} = 16.9, J_{BX} = 4.2, 1H, 2-H_a); 3.41 (ABX, dd, J_{AB} = 16.9, J_{AX} = 10.5, 1H, 2-H_b); 3.74 (s, 3H, OCH₃); 6.71 (AA'BB', J_{AB} = 8.7, 2H, arom. H); 6.88 (AA'BB', J_{AB} = 8.7, 2H, arom. H); 7.31–7.51 (m, 8H, arom. H); 7.74–7.78 (m, 2H, arom. H). — ¹³C-NMR: δ = -5.16 (q, CH₃Si); -3.82 (q, CH₃Si); 30.11 (d, C-3); 39.17 (t, C-2); 55.09 (q, OCH₃); 113.59; 127.73; 127.93; 128.41; 128.41; 128.54; 129.23; 132.69; 134.17 (8 d, arom. CH); 136.99; 137.12; 157.00 (3 s, arom. C); 199.27 (s, C=O). — MS: m/z (%) = 374 (15) [M⁺]; 296 (16); 253 (17); 222 (12); 136 (14); 135 (100); 134 (11); 105 (37); 77 (23).

C₂₄H₂₆O₂Si (374.5) Ber. C 76.96 H 7.00 Gef. C 76.76 H 7.08

3-(4'-Methoxyphenyl)-1-phenyl-3-trimethylsilyl-1-propanon (13): Nach AAV 1 wurden 1.19 g 3-(4'-Methoxyphenyl)-1-phenyl-2-propenon (5 mmol) mit 895 mg CuCN (10 mmol), 14.3 ml BuLi (20 mmol, 1.4 M in Hexan) und 1.9 ml Trimethylsilylchlorid (15 mmol) umgesetzt. Die Spaltung der Silylenolether erfolgte nach AAV 3 mit 10 ml 2 N HCl bei 0°C in 10 min, Reinigung durch Flash-Chromatographie (Hexan/Ether, 7:1). Es wurden 920 mg der Verbindung **13** (59%) als farblose Kristalle isoliert; Schmp. 83–84°C (aus Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3030 cm⁻¹ (w); 2950 (m); 2840 (m); 1735 (s); 1610 (m); 1595 (m); 1575 (m); 1510 (s); 1440 (m); 1320 (m); 1305 (m); 1250 (s); 1220 (s); 1180 (s); 1035 (m); 870 (s); 840 (s); 735 (s). — ¹H-NMR: δ = -0.01 [s, 9H, (CH₃)₃Si]; 2.80 (ABX, dd, J_{AX} = 9.5, J_{BX} = 4.8, 1H, 3-H); 3.25 (ABX, dd, J_{AB} = 17.0, J_{BX} = 4.8, 1H, 2-H_b); 3.47 (ABX, dd, J_{AB} = 17.0, J_{AX} = 9.8, 1H, 2-H_a); 3.74 (s, 3H, OCH₃); 6.76 (AA'BB', J_{AB} = 8.7, 2H, arom. H); 6.97 (AA'BB', J_{AB} = 8.7, 2H, arom. H); 7.40–7.45 (m, 2H, arom. H); 7.50–7.55 (m, 1H, arom. H); 7.88–7.92 (m, 2H, arom. H). — ¹³C-NMR: δ =

-2.82 [q, (CH₃)₃Si]; 30.27 (d, C-3); 39.26 (t, C-2); 55.12 (q, OCH₃); 113.64; 127.99; 128.29; 128.51 (4 d, arom. CH); 135.06; 137.22; 156.87 (3 s, arom. C); 199.50 (s, C=O). — MS: m/z (%) = 312 (45) [M⁺]; 311 (34); 297 (13); 281 (11); 223 (12); 222 (20); 207 (15); 177 (11); 134 (13); 105 (43); 77 (33); 73 (100); 45 (13).

C₁₉H₂₄O₂Si (312.5) Ber. C 73.03 H 7.74 Gef. C 72.92 H 7.86

3-Phenyl-3-trimethylsilyl-1-cyclohexanon (14): Nach AAV 1 wurden 860 mg 3-Phenyl-2-cyclohexanon¹⁹⁾ (5 mmol) mit 895 mg CuCN (10 mmol), 14.3 ml BuLi (20 mmol, 1.4 M in Hexan) und 1.9 ml Trimethylsilylchlorid (15 mmol) umgesetzt. Die Spaltung der Silylenolether erfolgte nach AAV 3 mit 5 ml 2 N HCl in THF bei 0°C in 1 h. Reinigung durch Flash-Chromatographie (Hexan/Ether, 7:1) und Kugelrohrdestillation (150°C/0.05 Torr). Es wurden 689 mg der Verbindung **14** (56%) als farblose Kristalle isoliert; Schmp. 57–58°C (aus Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹ (w); 3060 (w); 2960 (s); 2940 (s); 2860 (m); 1710 (s); 1690 (sh); 1595 (m); 1575 (w); 1495 (m); 1440 (m); 1420 (w); 1315 (w); 1250 (s); 1225 (m); 1180 (m); 1000 (m); 925 (s); 870 (s); 835 (s); 750 (s); 700 (s). — ¹H-NMR: δ = -0.75 [s, 9H, (CH₃)₃Si]; 1.65–2.05 (m, 3H); 2.42–2.50 (m, 1H); 2.16–2.34 (m, 2H); 2.54 (d, 1H, J = 14.3, 2-H_b); 2.99 (dt, 1H, J_d = 14.3, J_t = 2.3, 2-H_a); 7.06–7.16 (m, 3H, arom. H); 7.24–7.30 (m, 2H, arom. H). — ¹³C-NMR: δ = -4.31 [q, (CH₃)₃Si]; 22.99; 29.82 (2 t, 2 × CH₂); 38.10 (s, C-3); 41.40; 45.81 (2 t, 2 × CH₂); 124.69; 127.02; 128.32 (3 d, arom. CH); 141.91 (s, arom. C); 211.45 (s, C=O). — MS: m/z (%) = 246 (17) [M⁺]; 245 (10); 218 (17); 203 (13); 117 (11); 115 (13); 91 (16); 75 (24); 73 (100); 55 (12); 45 (23).

C₁₅H₂₂O₂Si (246.4) Ber. C 73.11 H 9.00 Gef. C 73.02 H 9.11

3-Phenyl-3-triethylsilyl-1-cyclohexanon (15): Nach AAV 1 wurden 860 mg 3-Phenyl-2-cyclohexanon¹⁹⁾ (5 mmol) mit 895 mg CuCN (10 mmol), 14.3 ml BuLi (20 mmol, 1.4 M in Hexan) und 2.2 ml Triethylsilylchlorid (13 mmol) umgesetzt. Die Spaltung der Silylenolether erfolgte nach AAV 3 mit 5 ml 2 N HCl in THF bei 0°C innerhalb von 15 min. Reinigung durch Flash-Chromatographie (Hexan/Ether, 7:1) und anschließende Kugelrohrdestillation (150°C/0.05 Torr). Es wurden 920 mg des β -Silylketons **15** (65%) als farbloses Öl isoliert; Schmp. <20°C. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹ (w); 3000 (m); 2960 (s); 2910 (s); 2880 (s); 1720 (s); 1690 (sh); 1595 (w); 1575 (w); 1495 (w); 1350 (m); 1230 (m); 1005 (s); 920 (m). — ¹H-NMR: δ = 0.53–0.58 (m, 6H, CH₂-Si); 0.84–0.89 (m, 9H, CH₃); 1.71–1.91 (m, 2H); 2.06 (ddd, 1H, J_1 = 3.7, J_2 = 12.8, J_3 = 14.0); 2.15–2.33 (m, 2H); 2.49–2.54 (m, 1H); 2.60 (d, 1H, J = 14.3, 2-H_b); 3.06 (dt, 1H, J_d = 14.3, J_t = 2.3, 2-H_a); 7.06–7.11 (m, 2H, arom. H); 7.16–7.20 (m, 2H, arom. H); 7.24–7.30 (m, 2H, arom. H). — ¹³C-NMR: δ = 1.46 (t, CH₂-Si); 7.83 (q, CH₃); 22.82; 30.85 (2 t, 2 × CH₂); 39.21 (s, C-3); 41.43; 46.65 (2 t, 2 × CH₂); 124.66; 127.00; 128.38 (3 d, arom. CH); 142.46 (s, arom. C); 211.55 (s, C=O). — MS: m/z (%) = 288 (15) [M⁺]; 205 (25); 157 (13); 155 (14); 117 (31); 115 (50); 105 (13); 103 (100); 91 (31); 87 (76); 77 (14); 75 (38); 59 (72); 55 (28); 47 (12); 29 (13).

C₁₈H₂₈O₂Si (288.5) Ber. C 74.94 H 9.78 Gef. C 74.58 H 9.57

CAS-Registry-Nummern

1: 118356-63-1 / 2: 118356-56-2 / 3: 118375-36-3 / 4: 118356-57-3 / 5: 118356-58-4 / 6: 129096-98-6 / 8: 118356-59-5 / 9: 100103-32-0 / 10: 118356-60-8 / 11: 30267-98-7 / 12: 118356-62-0 / 13: 118356-61-9 / 14: 128973-50-2 / 15: 128973-51-3 / TMSCl: 75-77-4 / TESCl: 994-30-9 / TBDMSCl: 18162-48-6 / PhMe₂SiCl: 768-33-2 / Bu₂Cu(CN)Li₂: 80473-69-4 / Benzalacetone: 122-57-6 / Benzalacetophenon: 94-41-7 / 3-(4'-Methoxyphenyl)-1-phenyl-2-propenon: 959-33-1 / 3-Phenyl-2-cyclohexanon: 10345-87-6

- ¹⁾ W. Amberg, Teil der *Dissertation*, Nr. 9148, ETH-Zürich, 1990. — Vorläufige Mitteilung: W. Amberg, D. Seebach, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1718.
- ²⁾ W. Amberg, D. Seebach, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2413.
- ³⁾ W. Amberg, D. Seebach, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2429 (voranstehende Arbeit).
- ⁴⁾ C. Chuit, J. P. Foulon, J. F. Normant, *Tetrahedron* **36** (1980) 2305; idem, *ibid.* **37** (1981) 1385. — M. Bourgain-Commerçon, J. P. Foulon, J. F. Normant, *J. Organomet. Chem.* **228** (1982) 321.
- ⁵⁾ E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 6015, 6019. — Über die Rolle von TMSCl bei Cuprat-Reaktionen siehe: Y. Horiguchi, M. Komatsu, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 7087.
- ⁶⁾ Z. B. α -SiCH bei $\delta = 2.14-2.34$ (d, $J \approx 4$ Hz) oder 5-H bei $\delta = 2.6-2.7$ (dd, $J = 4$ und 10 Hz).
- ⁷⁾ Wir danken I. Fleming für seinen Hinweis und die Überlassung eines Vergleichsspektrums. — ^{7a)} I. Fleming, J. D. Kilburn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 305. — ^{7b)} I. Fleming, A. K. Sarkar, *ibid.* **1986**, 1199.
- ⁸⁾ P. Deslongchamps, *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1983.
- ⁹⁾ I. Fleming, J. H. M. Hill, D. Parker, D. Waterson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 318.
- ¹⁰⁾ E. J. Corey und N. W. Boaz berichten in ihrer Veröffentlichung von der Übertragung eines Silylrestes an Benzalaceton in Gegenwart von Me_2CuLi und TMSCl. Hierbei handelt es sich jedoch um einen Schreibfehler bezüglich der Numerierung einer Verbindung (siehe Lit.³⁾). — Persönliche Mitteilung von E. J. Corey.
- ¹¹⁾ Die direkte C-Silylierung ist möglich, wenn α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen in Gegenwart von Magnesium, HMPT, und Trimethylsilylchlorid umgesetzt werden: J. Dunoguès, R. Calas, M. Bolourtchian, C. Biran, N. Duffaut, *J. Organomet. Chem.* **57** (1973) 55, und die dort zitierte Literatur. Eine andere Möglichkeit besteht darin, unsymmetrische Disilane mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen und katalytischen Mengen Palladium umzusetzen, wobei in guten Ausbeuten und Regioselektivitäten die 1,4-disilylierten Produkte isoliert wurden: T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 4147.
- ¹²⁾ Die Selektivität war dabei schlechter als in der durch $\text{F}_3\text{B}-\text{OEt}_2$ -vermittelten Reaktion, siehe Lit.²⁾.
- ¹³⁾ (*E,2R,6R*)-2-*tert*-Butyl-6-methyl-5-(*p*-trifluormethylbenzyliden)-1,3-dioxan-4-on (Herstellung siehe Lit.²⁾ und 1-Phenyl-3-(*p*-trifluormethylphenyl)-2-propenon: Herstellung analog zu: L.-F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Grundpraktikum*, S. 159, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1981 (mit Acetophenon und *p*-Trifluormethylbenzaldehyd). — Siehe auch: S. Wattanasin, W. S. Murphy, *Synthesis*, **1980**, 647.
- ¹⁴⁾ A. R. Pinder, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2236, 2240.
- ¹⁵⁾ Zur Diskussion über die Existenz von Cupraten „höherer Ordnung“ siehe: S. H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 4031. — B. H. Lipshutz, S. Sharma, E. L. Ellsworth, *ibid.* **112** (1990) 4031. — B. H. Lipshutz, *Synlett* **1990**, 119.
- ¹⁶⁾ S. H. Bertz, R. A. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8276. — G. H. Posner, *An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- ¹⁷⁾ H. O. House, *Acc. Chem. Res.* **9** (1976) 59.
- ¹⁸⁾ Falls die Lösung nicht homogen ist, weitere Zugabe von THF.
- ¹⁹⁾ S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, *Integriertes Organisches Praktikum*, S. 440, Verlag Chemie, Weinheim, 1979. — F. C. Novello, M. E. Christy, J. M. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 1330.

[227/90]