

32. Tritylketone und Tritylenone. Beiträge zur sterisch erzwungenen *Michael*-Addition und zur diastereoselektiven Aldol-Addition¹⁾

von Dieter Seebach*, Mümtaz Ertaş²⁾, Rita Locher³⁾ und W. Bernd Schweizer

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen technischen Hochschule, ETH-Zentrum,
Universitätstr. 16, CH-8092 Zürich

Herrn Prof. Dr. Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

(18.X.84)

Tritylketones and Tritylenones. Contributions to the Sterically Enforced *Michael* Addition and to the Diastereoselective Aldol Addition

Tritylketones are prepared from trityllithium and aldehydes, with subsequent CrO₃ oxidation (*Scheme 1*, **2a–f**). Tritylenones are obtained from the saturated ketones and aldehydes or ketones, preferably by (CH₃)₃Al-mediated aldol addition with subsequent dehydration (*Scheme 2*, products **2e**, **4b–e**). The carbonyl of the tritylketone group is sterically protected, but electronically effective (see **A–C**); thus, amine-free enolate solutions can be obtained directly with BuLi; also, exclusive conjugate addition of organolithium derivatives occurs with tritylenones (*Schemes 3–5*, products **2d**, **5–7**, 15 examples). The lithiumenolates of tritylketones add to aldehydes with practically complete stereoselectivity (*Scheme 6*, products **10**, 9 examples): due to the bulkiness of the trityl group, only the (*Z*)-enolates **8** are formed, and the approach of the two trigonal centers in the aldol-addition step is enforced to occur with relative topicity *ul*. As a first example of an X-ray structure determination of a silyl enol ether, the crystal structure of (*Z*)-2-(trimethylsilyloxy)-1,1,1-triphenyl-2-butene (**9**) is reported. Fortunately, the blocking of the carbonyl group in trityl ketones can be run very specifically (without epimerization at the α -carbonyl center) by lithium triethylborohydride to furnish, after aqueous workup, primary alcohols and Ph₃CH (Eqn. 4, products **13–20**, 10 examples); the OH-group of the aldols **10** must be EE-, MOM- or MEM-protected (*Scheme 8*) before this C,C-bond cleavage can be conveyed. Some of the cleavage products are used for the chemical correlation of the aldol configuration and for the demonstration of the synthetic value of the presented method (see **21–29**).

A) Einleitung. – In früheren Arbeiten hatten wir Verbindungen mit sterisch geschützter aber elektronisch wirksamer Carbonylgruppe zur Erzeugung von d¹-Reagenzien des Typs **A** verwendet [2–10]. Diese vor allem auch von den Arbeitsgruppen von *Beak* [11] [12], *Hoppe* [13] und *Meyers*⁴⁾ entwickelte Methode der Umpolung [15] [16] hat sich als sehr nützlich erwiesen⁵⁾. Sie ist auf Pivalthioamide [2], Pivalamide [3], Triphenylacetamide [4], 2,4,6-Triisopropyl- und 2,4,6-Tri-(*tert*-butyl)benzamide [5], 2,3-persubstituierte

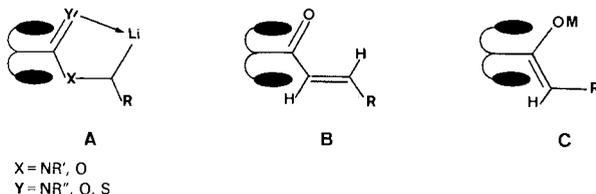
¹⁾ Teilweise in vorläufigen Mitteilungen publiziert [1].

²⁾ Postdoktorand an der ETH Zürich, 1983/1984.

³⁾ Dissertation Nr. 6917, ETH Zürich, 1981. Jetzige Adresse: *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Abt. PF 2, Bau 15/832, CH-4002 Basel.

⁴⁾ *Meyers et al.* verwenden Formamidine R₂N–CH=NR' mit sperriger R'-Gruppe, die auch zur asymmetrischen Induktion verwendet werden kann (s. [14] und die dort zit. früheren Arbeiten).

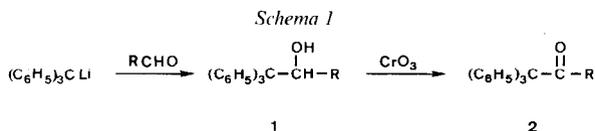
⁵⁾ Für Übersichtsartikel und Arbeiten mit ausführlichen Literaturlisten s. [10] [11] bzw. [12–14].



Succinimide [6], Phosphorsäureamide [7] [10], 'Urethane' [8] [13] und Harnstoffe [9] angewendet worden. In der Folge haben wir uns auch mit der «normalen» Reaktivität von Carbonylverbindungen mit sterisch geschützter Carbonylgruppe²⁾ beschäftigt, und zwar aus folgenden Gründen: *a)* Enone vom Typ **B** sollten auch mit Li- und Mg-organischen Nucleophilen in der 3-Stellung reagieren, die *Michael*-Additionen an **B**, d. h. die α^3 -Reaktivität von Enonen sollte sterisch erzwingbar sein. *b)* Ketone, Ester und Amide lassen sich nach den Arbeiten von *Heathcock* [17], *Evans* [18] und *Masamune* [19] dann besonders selektiv in *konfigurativ einheitliche* Metallenolate **C** überführen und damit für diastereoselektive Aldoladditionen einsetzen, wenn ein sperriger Substituent an das Carbonyl-C-Atom gebunden ist. *c)* Durch die sterische Behinderung des nucleophilen Angriffs am Carbonyl-C-Atom sollten Lithiumenolate des Typs **C** direkt mit Alkylolithiumverbindungen erzeugt werden können, d. h. im Gegensatz zur Deprotonierung mit Lithiumamiden sollten hier aminfreie Lösungen von Lithiumenolaten **C** zugänglich sein⁶⁾. *d)* Schliesslich bestand die Hoffnung, dass neu entwickelte, hoch reaktive nucleophile Reagenzien [10–12] [21–23] die Abspaltung der sterischen Schutzgruppe aus den erhaltenen Produkten ermöglichen würde.

In der vorliegenden Arbeit sollen nun unsere Ergebnisse mit Tritylketonen beschrieben werden, in denen die Tritylgruppe die Rolle der sterisch wirksamen Carbonylschutzgruppe, aber auch die der Abgangsgruppe spielt.

B) Herstellung der Tritylketone und Tritylenone. – Die einfachste Verbindung in dieser Reihe, das 1,1,1-Triphenyl-2-propanon (Triphenylacetone oder Methyltritylketon, **2a**) wurde bisher bei verschiedenen Reaktionen gebildet [24] [25] [26]. Als allgemeine Methode zur Herstellung der Alkyltritylketone **2** wählten wir den in *Schema 1* gezeigten, präparativ ergiebigen, zweistufigen Weg über die Alkohole **1**. Diese bildeten sich in

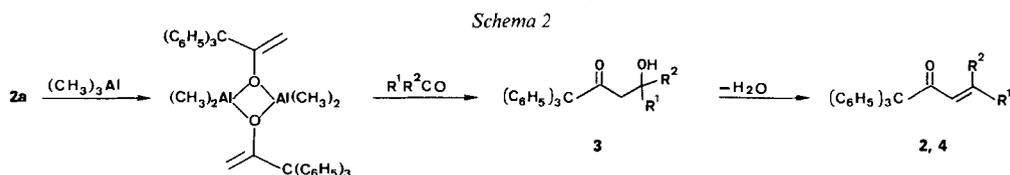


	1	2
a R = CH ₃	50%	96%
b R = C ₂ H ₅	62%	95%
c R = C ₃ H ₇	67%	91%
d R = CH ₂ CH(CH ₃) ₂	69%	96%
e R = CH=CHCH ₃	53%	15%
f R = CH=CHC ₆ H ₅	66%	83%

⁶⁾ Vgl. die von *House et al.* beobachtete Bildung des Enolates von Mesitylmethylketon mit MeLi [20].

akzeptablen Ausbeuten aus Trityllithium und Aldehyden und konnten von unumgesetztem Ph_3CH problemlos durch Filtration über Kieselgel getrennt werden⁷⁾.

Zur Herstellung der für die *Michael*-Additionen benötigten Tritylenone bewährte sich die Verwendung des von *Meisters et al.* [27] beschriebenen Aluminiumenolates von Methyltritylketon. Es setzt sich vor allem auch mit leicht enolisierbaren Ketonen in besseren Ausbeuten um als das entsprechende Lithiumenolat⁷⁾. Die aus den Aldolen **3** durch azeotrope Entfernung des Reaktionswassers unter Säurekatalyse (Benzol/TsOH) erhaltenen Enone **4** sind in *Schema 2* mit den Ausbeuten der einzelnen Schritte angegeben⁸⁾. Im Falle der Aldolkondensationsprodukte **4d** und **4e** aus dem Methyltritylketon (**2a**) und Acetophenon bzw. Propiophenon ist die angegebene (*E*)-Konfiguration nicht bewiesen worden; es bildete sich wie mit den Aldehyden nur ein Diastereoisomeres.



Carbonylverbindung	R ¹	R ²	Produkte	Ausb. [%] 2a → 4 bzw. 2e
Acetaldehyd	CH ₃	H	3a , 2e	94
Crotonaldehyd	CH=CH-CH ₃	H	3b , 4b	55
Aceton	CH ₃	CH ₃	3c , 4c	84
Acetophenon	C ₆ H ₅	CH ₃	3d , 4d	55
Propiophenon	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	3e , 4e	50

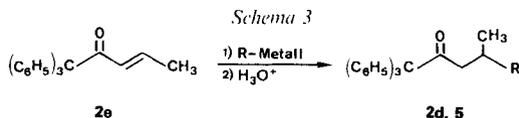
Damit standen uns die zur Erzeugung von Enolaten und zur Durchführung der *Michael*-Additionen nötigen Tritylketone bzw. Tritylenone in guten Ausbeuten zur Verfügung. Die zuletzt genannte Reaktion wird im folgenden zuerst besprochen, weil sie nur so durchgeführt wurde, dass keine diastereoisomeren Produkte entstehen konnten, und sie damit einfacher zu beschreiben ist.

C) *Michael*-Additionen von Organolithium- und Organomagnesium-Derivaten sowie von Lithium-Acetyliden an die Tritylenone **2e und **2f**.** – Es wurden vor allem die die 1,2-Addition bevorzugenden Li-Verbindungen und Acetylde getestet. Um das wichtigste Ergebnis vorwegzunehmen: in keinem Fall konnten wir einen aus einer 1,2-Addition resultierenden Allylalkohol isolieren oder nachweisen, nicht einmal mit den reaktivsten, notorisch unter 1,2-Addition reagierenden Nucleophilen, wie z. B. BuLi, Lithiumdithian oder Lithiumacetylid. Es wurde jeweils eine Lösung des Enons in THF bei -50° mit 1,05 Äquiv. des Nucleophils versetzt; das Lithiumacetylid wurde dabei zunächst aus dem endständigen Acetylen und BuLi erzeugt, und die entstandene Lösung auf -50° gekühlt und durch einen *Teflon*-Schlauch in eine bei der gleichen Temperatur gerührte Lösung des Enons gedrückt⁹⁾. Die mit dem Triphenylpentanon **2e** (→**2d**, **5**), die mit dem Tetra-

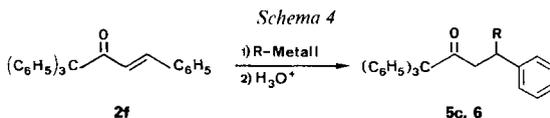
⁷⁾ Höhere Homologe stellten wir auch aus **2a** durch Alkylierung des mit BuLi erzeugten Enolates in guten Ausbeuten her³⁾.

⁸⁾ Das Addukt an Cyclohexanon liefert bei der Dehydratisierung ein Gemisch aus dem konjugierten Keton und dem Isomeren mit endocyclischer Doppelbindung³⁾.

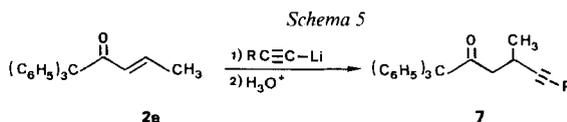
⁹⁾ Eine ausführliche Beschreibung dieser Arbeitstechnik ist in einem Übersichtsartikel über Tieftemperaturreaktionen [28] und in [29] beschrieben.



R-Metall	Produkt	Ausbeute [%]
CH ₃ Li	2d	89
CH ₃ MgBr	2d	69
C ₄ H ₉ Li	5a	86
(CH ₃) ₂ CLi	5b	44
C ₆ H ₅ Li	5c	62
2-Li-1,3-Dithian	5d	53



R-Metall	Produkt	Ausbeute [%]
CH ₃ Li	5c	62
C ₄ H ₉ Li	6a	83
2-Li-1,3-Dithian	6b	76

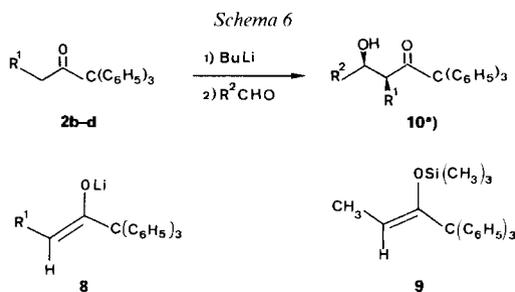


R-C≡C-Li	7	Ausbeute [%]
C ₅ H ₁₁ -C≡C-Li	a	86
C ₆ H ₅ -C≡C-Li	b	88
(C ₂ H ₅) ₂ N-CH ₂ -C≡C-Li	c	65
CH ₃ O-CH ₂ -C≡C-Li	d	67
(CH ₃) ₂ C=C≡C-Li	e	32
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Li} \end{array}$		
(CH ₃) ₃ Si-C≡C-Li	f	66

phenylbutenon **2f** (\rightarrow **5c**, **6**) und die bei der Addition von Acetylid an **2e** erzielten Ergebnisse sind in den *Schemata* 3, 4 bzw. 5 zusammengefasst. Die mit den Acetylid erhaltenen Produkte **7** sind dabei besonders bemerkenswert: Cu-Acetylide und Acetylidhaltige Cuprate können nämlich im Gegensatz zu Lithiumdialkyl-cupraten nicht an Enone *Michael*-artig addiert werden [30], ja man verwendet sogar gemischte Cuprate des Typs (RC≡C)(R')CuLi zur selektiven Übertragung des Alkylrestes R' bei *Michael*-Additionen [31]! Der hier gefundene Weg dürfte in bestimmten Fällen eine nützliche Alternative zur Verwendung von Boranen [32] und Alanen [33] für diesen Zweck sein¹⁰⁾ (s. vor allem auch den *Abschnitt E* über die Spaltung der Tritylketone).

¹⁰⁾ Die einzigen, uns bekannten *Michael*-Additionen von Alkali- und Erdalkali-Acetylid sind die Addition von Mg-Acetylid an Alkyliden-malonester («*Knoevenagel*-Ester») [34] und die Reaktion von Li-Acetylid mit dem Nitroolefin NPP [35], also vinyloge Additionen an Substrate, an die gar keine 1,2-Addition unter Bildung stabiler Produkte erfolgen kann.

D) Praktisch vollständig diastereoselektive Aldoladditionen von Tritylketon-Lithiumenolaten an Aldehyde mit Relativer Topizität *ul*. – Die Tritylketone **2b–d** mit Äthyl-, Propyl- bzw. Isobutylgruppe wurden zu Enolaten **8** deprotoniert und an aliphatische und aromatische Aldehyde zu Aldolen **10** addiert (*Schema 6*). Wie von anderen Carbonylverbindungen mit sperrigen Substituenten am Carbonyl-C-Atom bekannt [17–19], bildet sich hierbei ein einziges diastereomeres Enolat **8**. Das Äthylketonenolat konnte durch Silylierung in 95% Ausbeute abgefangen werden (\rightarrow **9**)¹¹). Durch den sterischen Schutz der Carbonylgruppe ist es möglich, die Enolate **8** mit BuLi bei Trockeneistemperatur zu erzeugen, der Umweg über Lithiumdiisopropylamid (LDA) ist nicht nötig, und es entstehen somit aminfreie Enolatlösungen in THF. Die Umsetzung mit Aldehyden führt in



Keton	Aldehyd	10	R ¹	R ²	Ausbeute nach Reinigung	Anteil [% ds] und Konfiguration des Haupt-Diastereomeren laut ¹³ C-NMR
2b	Acetaldehyd	a	CH ₃	CH ₃	93	≥ 99 (<i>u</i>) ^{b)}
2b	Propionaldehyd	b	CH ₃	C ₂ H ₅	86	≥ 99 (<i>u</i>) ^{c)}
2b	Benzaldehyd	c	CH ₃	C ₆ H ₅	99	≥ 99 (<i>l</i>) ^{b)}
2b	<i>p</i> -Formylbenzonnitril	d	CH ₃	NC–C ₆ H ₄	83	≥ 96 (<i>l</i>) ^{d)}
2c	Acetaldehyd	e	C ₂ H ₅	CH ₃	96	≥ 97 (<i>u</i>) ^{e)}
2c	Propionaldehyd	f	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	94	≥ 97 (<i>u</i>) ^{e)}
2c	Benzaldehyd	g	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	92	≥ 99 (<i>l</i>) ^{e)}
2d	Acetaldehyd	h	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	67	≥ 96 (<i>u</i>) ^{e, f)}
2d	Benzaldehyd	i	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	53	≥ 95 (<i>l</i>) ^{e, f)}

^{a)} Die Konfiguration der racemischen Produkte ist mit *u* zu spezifizieren [37], wenn R² = CH₃ oder C₂H₅, mit *l* bei R² = C₆H₅ oder *p*-NC–C₆H₄. Die Trivialnomenklatur der Aldole [17–19] gibt den Produkten **10** die «erythro»- oder «syn»-Konfiguration.

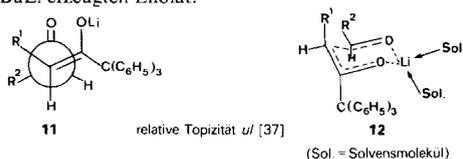
^{b)} Rohprodukt, Vergleich mit anderem Diastereomeren.

^{c)} Nach der Chromatographie.

^{d)} Rohprodukt.

^{e)} Nach Umkristallisation.

^{f)} Die Produkte **10h** und **10i** wurden auch im Eintopfverfahren in 70 bzw. 47% Ausbeute aus **2e** hergestellt; hierzu wurden Lösungen des Enons in THF zunächst mit MeLi versetzt (\rightarrow Enolat **8**, R¹ = CH(CH₃)₂) und dann mit Acetaldehyd bzw. Benzaldehyd. Die Diastereoselektivität der Aldoladdition war dabei ebenso hoch wie mit dem aus **2d** und BuLi erzeugten Enolat.



¹¹⁾ Vgl. die entsprechenden früheren Versuche von *Heathcock et al.* [36] mit 2,2-Dimethyl-3-pentanon.

allen Fällen praktisch vollständig diastereoselectiv zu den Aldolen **10**. Daran ändert sich nichts, wenn man die Lösungen der primär gebildeten Lithiumaldolate¹²⁾ vor der Aufarbeitung auf *ca.* -10° aufwärmen lässt oder die Umsetzung z. B. bei -20° durchführt¹³⁾.

Die Konfiguration¹⁴⁾ des aus 1,1,1-Triphenyl-2-butanon erzeugten Enolates **8**, $R^1 = \text{CH}_3$, wurde durch Kristallstrukturanalyse des Silylenoläthers **9** bestimmt. Daraus (Figur 1) geht die (*Z*)-Konfiguration von **8**, $R^1 = \text{CH}_3$, hervor (weitere Angaben und die Beschreibung der Röntgenanalyse finden sich im *Exper. Teil*). Wir nehmen an, dass alle Li-Enolate **8** der Tritylketone (*Z*)-Konfiguration besitzen.

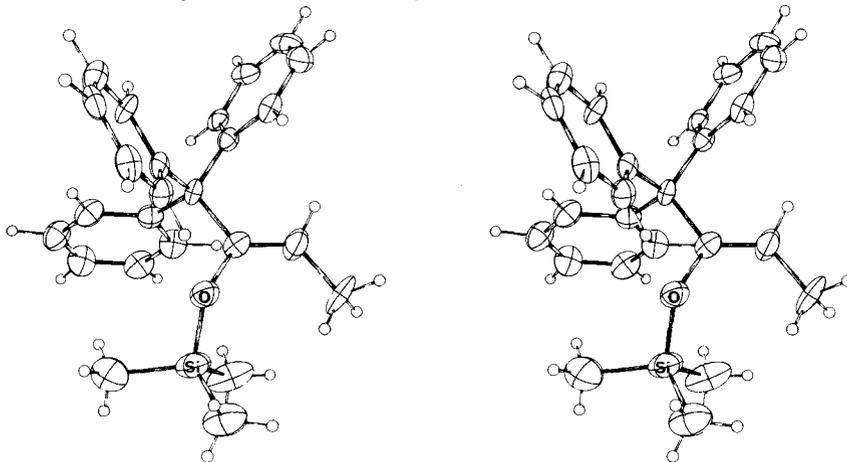


Fig. 1. Stereoansicht eines der beiden Moleküle **8** in der asymmetrischen Einheit. Die Ellipsoide schliessen 50% der Elektronendichte ein. Die Si,O-Bindung steht näherungsweise senkrecht zur Doppelbindungsebene der Enolatome $\text{C}=\text{C}-\text{O}$, was im vorliegenden Fall nicht die Folge eines stereoelektronischen Effektes sein muss, sondern rein sterische Gründe haben kann.

Die Zuordnung der Konfiguration der Aldole **10** folgt einmal aus den NMR-Spektren [20] [36], in denen die charakteristische [20] kleine vicinale Kopplung ($J = 2-4$ Hz) zwischen den H-Atomen in α - und β -Stellung zur Carbonylgruppe und die Hochfeldverschiebung [40] gewisser ^{13}C -Signale der als Hauptprodukte¹⁵⁾ oder ausschliesslich gebilde-

¹²⁾ Diese Stabilitätsuntersuchungen wurden mit den Li-Aldolaten von **10a** und **10c** durchgeführt.

¹³⁾ Durch die hohe Stabilität der Tritylaldolate ist die Anwendung der Methode auch in grossen, präparativen Ansätzen unproblematisch. Die von Heathcock *et al.* untersuchten, von (*tert*-Butyl)-ketonen abgeleiteten Aldolate¹¹⁾ sind ebenfalls sehr stabil [36]. Über sie können aber nur (*tert*-Butyl)aldole hergestellt werden, während die hier beschriebenen Aldole aus Tritylketonen gespalten werden können (s. unten, Abschnitt E).

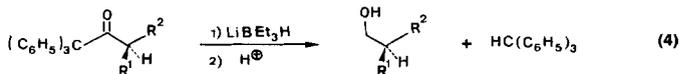
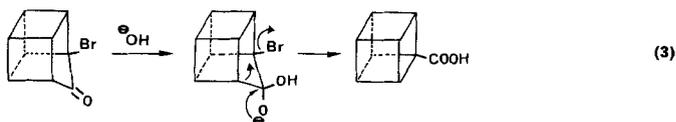
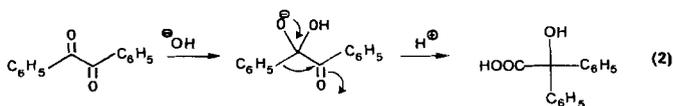
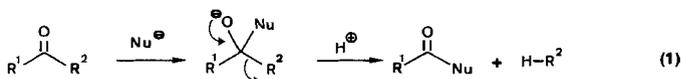
¹⁴⁾ (*E*)- und (*Z*)-Konfigurationen von Lithiumenolaten wurden bisher a) durch Verätherung oder Silylierung und ^1H - oder ^{13}C -NMR-Analyse abgeleitet (s. die Diskussion in [36] und die dort zit. Arbeiten von F. Bohmann, H. O. House und M. Stiles), b) aus dem sterischen Verlauf der Claisen-Umlagerung (im Falle von Allylsterenolaten) [38] und c) durch Kristallstrukturanalyse (Li-Enolate von Propionsäure-(*tert*-butyl)ester und von 3,3-Dimethylbutansäure-methylester) [39]. Die NMR-Methode ist auf die Enolat-Derivate der Tritylketone nicht ohne weiteres anwendbar, weil der Einfluss der sperrigen Tritylgruppe und der Ringstromeffekt der Benzolringe nicht abgeschätzt werden kann.

¹⁵⁾ In den meisten Rohproduktspektren der Verbindungen **10** ist nur ein einziges Diastereomeres durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie unter Routinebedingungen (Varian EM 390 bzw. CFT 20 Geräte) nachweisbar. Bei Versuchen mit Al-Enolaten²⁾ [41] isolierten wir aber auch in grösseren Mengen oder als Hauptprodukt jeweils das Diastereomere mit umgekehrter Konfiguration, so dass der Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren möglich wurde.

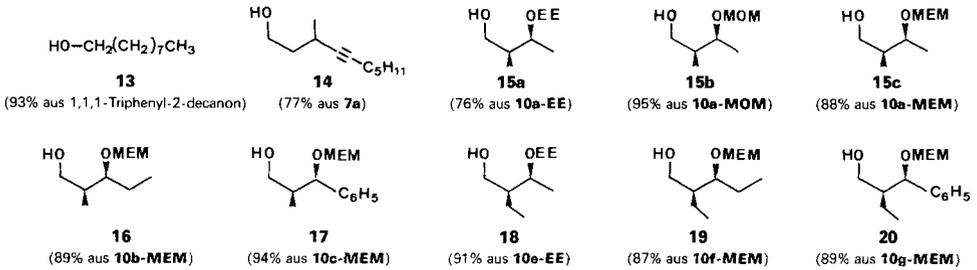
ten Diastereomeren beobachtet wird. Zum anderen wurden aus den unten beschriebenen Spaltprodukten der Verbindungen **10c** und **10e** Dioxane hergestellt, deren Konfiguration NMR-spektroskopisch bewiesen wurde, in Übereinstimmung mit der in Formel **10** angegebenen Konfiguration der Aldole. Damit kann die relative Topizität [37] der Verknüpfung der beiden trigonalen Zentren der Enolate **8** und der Aldehyde mit *ul* spezifiziert werden (s. die Formelbilder **11** und **12** in *Schema 6*). Der stereochemische Verlauf der Aldoladdition der Tritylketon-Lithiumenolate entspricht somit dem von *Heathcock* aufgestellten Schema für Aldoladditionen von Li-Enolaten [17], und damit auch der allgemeinen Topizitätsregel für die diastereoselektive Vereinigung von trigonalen Zentren in unpolaren Lösungsmitteln [42].

E) Reduktive C,C-Spaltung der Tritylketone mit Li-Triäthylborhydrid. – In der Einleitung war die Tritylgruppe von Tritylketonen als sterische Schutzgruppe bezeichnet worden. Dies impliziert, dass eine Spaltung von Tritylketonen unter Ablösung der Tritylgruppe, also unter C,C-Spaltung möglich ist. Derartige Spaltungen sind im Prinzip bekannt (*Schema 7, Gl. 1–3*): Unter dem Namen *Haller-Bauer-Spaltung* versteht man die C,C-Spaltung *nicht-enolisierbarer* Ketone durch Natriumamid nach *Gl. 1* [43]. Der Zerfall von Alkoholaten mit carbanionischer Abgangsgruppe, d. h. des tetraedrischen Zwischenproduktes in *Gl. 1* mit Trityl-, Benzhydryl- oder Benzyl-Gruppen R², ist ebenfalls beobachtet worden^{16–18}) [21] [25] [44–47]. Auch die in *Gl. 2* skizzierte Benzylsäureumlagerung [49] und die *Favorskii-Umlagerung* nicht enolisierbarer α -Halogenketone nach *Gl. 3* [49] [50] sind Beispiele für C,C-Spaltungen über tetraedrische Zwischenprodukte. Die meist

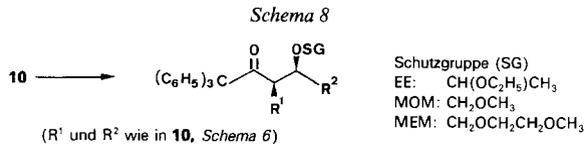
Schema 7



- ¹⁶⁾ Hervorzuheben sind hier vor allem die Arbeiten von *Cram* [46] über den stereochemischen Verlauf der elektrophilen Substitution, wobei Carbanionen durch die *Gl. 1* skizzierte C,C-Spaltung erzeugt wurden.
- ¹⁷⁾ Auch reduktive (Na/Naphthalin [5] [47]) C,C-Spaltungen unter Einelektronentransfer und oxidative C,C-Spaltungen (von Trianisylketonen mit Persäure [48]) sind beobachtet worden und überraschen in Anbetracht der hohen Stabilität von Tritylradikalen und -kationen nicht.
- ¹⁸⁾ Schliesslich sind auch die Acetessigester-Synthese von Carbonsäuren unter Säurespaltung, die *retro-Claisen*-, die *retro-Mannich*- und die *retro-Michael*-Reaktion, sowie zahlreiche Fragmentierungen Prozesse, bei denen tetraedrische Zwischenprodukte, wie das in *Gl. 1* gezeigte, unter C,C-Spaltung zerfallen.



drastischen Bedingungen für diese Spaltungen erschienen nicht geeignet für die «Freisetzung» nützlicher Synthesebausteine aus den durch *Michael*-Additionen und Aldol-Additionen so selektiv zugänglichen Tritylketonen **5**, **6**, **7**, bzw. **10**. Bei der Spaltung der Aldole **10**, mit der so unreaktiven, sterisch geschützten Carbonylgruppe, an die sich nicht einmal BuLi addiert, durfte keine Epimerisierung in α -Stellung zur Carbonylgruppe eintreten. Auch die Dreifachbindung in γ,δ -Stellung der Tritylketone **7** musste die Spaltungsbedingungen überstehen. Nach vielen Versuchen mit den verschiedensten Reagenzien¹⁹⁾ erwies sich die in *Gl. 4* angegebene Spaltung mit dem als «Supernucleophil» von *Brown* eingeführten [53] [54], auch zur reduktiven Spaltung von sperrigen Carbonsäureamiden²⁰⁾ geeigneten [22] Lithium-triäthylborhydrid als Methode der Wahl (s. die Produkte **13–20**). Wie nicht anders zu erwarten, musste vor dieser C,C-Spaltung die OH-Gruppe der Aldole **10** geschützt werden. Am besten bewährten sich hierbei Acetalschutzgruppen²¹⁾ wie Äthoxyäthyl (EE), Methoxymethyl (MOM) [55], vor allem aber Methoxyäthoxymethyl (MEM) [56] (s. *Schema 8*). Zur Spaltung der C,C-Bindung wurden Lösungen des entspre-



Aldol	10a	10a	10a	10b	10c	10e	10f	10g
geschütztes Aldol	10a-EE	10a-MOM	10a-MEM	10b-MEM	10c-MEM	10e-EE	10f-MEM	10g-MEM
Ausb. [%]	60	≥ 98	≥ 95	≥ 95	≥ 95	80	93	92

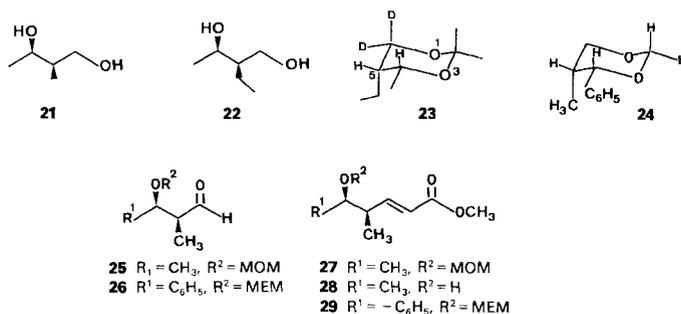
¹⁹⁾ So konnten die folgenden Spaltungen mit mehr oder weniger grossem Erfolg durchgeführt werden³⁾: 1,1,1-Triphenyl-2-decanon und *t*-BuOK/H₂O/THF [21] zu Nonansäure (96%); dasselbe Keton wurde durch Reduktion mit LiAlH₄ zu 1,1,1-Triphenyl-2-decanol und Behandlung dieses Alkohols mit KH in über 90% Ausbeute zu Ph₃CH und nicht identifizierten Produkten gespalten; LiAlH₄ spaltet das gleiche Keton, sowie 1,1,1-Triphenylpropanon in Pyridin als Lösungsmittel unter Bildung von Ph₃CH. Das aus **7a** durch Hydrierung mit einem *Lindlar*-Katalysator erhaltene (*Z*)-4-Methyl-1,1,1-triphenyl-5-undecen-2-on (93%) ergab mit *t*-Butanolat/H₂O [21] 86% (*Z*)-3-Methyl-4-decensäure, die durch Bestrahlen in Gegenwart von Diphenyldisulfid [51] in das im Blütenöl von Akazien vorkommende [52] (*E*)-Isomer umgewandelt wurde.

²⁰⁾ Wir liessen uns bei der Suche nach dem geeigneten Spaltreagenz ganz allgemein von der Tatsache leiten, dass Ph₃CH und sekundäre Amine vergleichbare pK_s-Werte haben, und damit ähnliche Eigenschaften als anionische Abgangsgruppen besitzen sollten.

²¹⁾ Das Aldol **10c** konnte auch mit (*t*-Butyl)dimethylsilyl geschützt werden, aber das Produkt war gegen Lithium-triäthylborhydrid inert.

chenden Tritylketonen in THF mit 3 Äquiv. des Lithium-triäthylborhydrids versetzt. Es entsteht bald eine tiefrote Farbe vom Tritylanionderivat, die Reaktion wird mittels DC verfolgt. Nach der wässrigen Aufarbeitung wird der entstandene primäre Alkohol vom Ph_3CH durch chromatographische Filtration über Silicagel getrennt. Die angegebenen Ausbeuten der so erhaltenen Produkte **13–20** beziehen sich auf chromatographierte, laut NMR-Spektren reine Proben. Da die Diastereomeren-Reinheit der durch Spaltung der geschützten Aldole erhaltenen Derivate **15–20** von 1,3-Diolen mit freier primärer OH-Gruppe unverändert ist, muss man schliessen, dass das Lithium-triäthylborhydrid selektiv die Carbonylgruppe angreift und dass keine Deprotonierung in α -Stellung eintritt – eine bemerkenswerte Umkehrung der Selektivität gegenüber BuLi , das ausschliesslich als Base wirkt!

Von den Spaltprodukten wurden die EE-Derivate **15a** und **18** mit wässriger Salzsäure zu den *l*-Diolen **21** bzw. **22** entschützt, die laut ^{13}C -NMR-Spektrum (Varian CFT 20 Spektrometer) keine nachweisbare Menge der *u*-Isomeren enthielten. Mit Lithium-triäthylbordeuterid wurde aus **10e**-EE ausserdem ein Dideutero-diol hergestellt²²). Zur Konfigurationszuordnung wurde dieses vom Aldol **10e** abgeleitete Diol mit 2,2-Dimethoxypropan zum Dioxan **23** acetalisiert, in dessen ^1H -NMR-Spektrum das Signal des H-Atoms in 4-Stellung ein *d* von einem *t* ($J = 3$ bzw. 7 Hz) ist, was die *gauche*-Anordnung der H-Atome in 4- und 5-Stellung des Dioxanringes beweist²³). Dasselbe gilt für das Dioxan **24**, welches sich von **10c** ableitet und beim Behandeln des MEM-geschützten Diols **17** mit ZnBr_2 entsteht²⁴). Dieses *cis*-Phenylmethyldioxan konnte zudem durch Spektrenvergleich identifiziert werden [63] [64]. Schliesslich wurden, ebenfalls als Konfigurationsbeweis, aber auch zur Demonstration der synthetischen Nützlichkeit der diastereomerenreinen Diolderivate zwei Vertreter (**15b** und **17**) durch Swern-Oxidation in die



²²) Die Spaltung mit dem Deuterid ist viel langsamer (43% nach 5 d bei RT.). Das zurückgewonnene EE-geschützte Aldol ist kein Diastereomerenmischung mehr, sondern einheitlich konfiguriert (^{13}C -NMR). Das Deuterid reduziert also eines der beiden, an der EE-Schutzgruppe epimeren Aldole schneller.

²³) Das Konformere **23** ist gezeichnet, weil Substituenten in 5-Stellung des 1,3-Dioxans eine geringere Präferenz für die äquatoriale Lage haben als solche in 4-Stellung [57–59]. Die *gauche*-Anordnung zwischen H–C(4) und H–C(5) ist natürlich auch im anderen Sessel-Konformerem vorhanden.

²⁴) Es ist bekannt, dass bei der herkömmlichen, säurekatalysierten Spaltung der mono-MEM- oder mono-MOM-Äther von 1,3-Diolen Dioxane als Hauptprodukte entstehen [60]. So führt die Umsetzung von **17** mit 5 Mol-Äquiv. ZnBr_2 zu **24** und 2-Methyl-3-phenyl-1,3-propandiol im Verhältnis 3:1 (^1H -NMR). Die anderen Methoden zur Spaltung der MEM-Schutzgruppe, z. B. mit Bis(isopropylthio)borbromid [60], 2-Chlor-1,3,2-dithioborolan [61] oder $\text{NaI}/\text{Me}_3\text{SiCl}$ [62] brachten keinen Erfolg. Im Gegensatz dazu ist eine Abspaltung der Schutzgruppe aus Verbindung **27** unter Säurekatalyse möglich.

Aldehyde **25** und **26** verwandelt, die durch *Wittig*-Olefinierung die Ester **27**, **28** bzw. **29** lieferten [41]. Spektrenvergleich mit analog hergestellten Proben aus «klassischen» Aldolreaktionen [65] [66] bestätigte wiederum die oben getroffene Konfigurationszuordnung der Tritylaldole **10**.

F) Schlusswort und Ausblick. – Die hier beschriebenen Versuche zeigen, dass Tritylketone als Zwischenprodukte für selektive C,C-Verknüpfungen verwendet werden können. So sind 2-substituierte 1,3-Diole diastereoselektiv zugänglich, und 3-substituierte 4-Alkin-1-ole mit breitem Substitutionsmuster können hergestellt werden. Schlüsselschritt hierbei ist die reduktive Spaltung der C,C-Bindung zwischen der Tritylgruppe und dem Carbonyl-C-Atom mit Lithium-triäthylborhydrid unter Bildung primärer Alkohole. Die Tritylgruppe dient *a*) als sterisch wirksame Carbonylschutzgruppe, *b*) als sperrige Gruppe zur kinetischen Steuerung der Stereoselektivität, *c*) als sperrige Gruppe zur thermodynamischen Bevorzugung bestimmter Konfigurationen und *d*) als anionische Abgangsgruppe. Die Tritylgruppe kann wiederverwendet werden: Ph_3CH ist das Ausgangsmaterial für die Herstellung der Tritylketone, und es entsteht am Ende bei der reduktiven Spaltung wieder. Die meisten bei den Umsetzungen durchlaufenen Tritylderivate sind kristallin und damit leicht zu reinigen.

Ein Nachteil ist das hohe Formalgewicht der Trityl-Hilfsgruppe, sowie die bei der Durchführung der Versuche im hier beschriebenen Maßstab nötigen chromatographischen Trennungen bei der Herstellung und Spaltung der Tritylketone.

Versuche zur Verwendung einfacherer Reinigungsmethoden, vor allem bei Anwendungen in grösseren Ansätzen sind im Gange. Ausserdem suchen wir zur Zeit nach Bedingungen, unter denen Tritylaldole mit umgekehrter Konfiguration entstehen, oder unter denen auch diastereoselektive Additionen an Ketone, mit anschliessender Abspaltung der Tritylgruppe möglich werden.

Wir danken den Herren Dr. *J.-J. Lohmann* und *R. Bolliger* für die Durchführung einiger Versuche. Für die Bestimmung der analytischen Daten danken wir den folgenden Damen und Herren unseres Instituts: *Frl. B. Brandenberg* (100 MHz ^1H -NMR-Spektren), *Frau L. Golgowski* (MS), den Herren *F. Bangerter*, *Dr. R. Hässig*, *Dr. A. Hübner*, *K. Hilbrunner*, *Dr. E. Hungerbühler*, *Dr. M. Liesner* und *Dr. N. Meyer* (^{13}C -NMR), *Herrn H. Hediger* (IR-Spektren in KBr), sowie *Herrn W. Manser* und *Herrn D. Manser* (Elementaranalysen). Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.306-0.81) und der Firma *Sandoz AG* (Basel) danken wir für grosszügige finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Schmelzpunkte (Schmp.) wurden mit einem *Tottoli*-Schmelzpunktbestimmungsapparat der Fa. *Büchi* bestimmt und sind unkorrigiert. Die Siedepunkte bei Kugelrohrdestillationen sind Temperaturen des Luftbades. Für die «Flash»-Chromatographie [67] wurde Kieselgel *60* der Fa. *Merck* (Korngrösse 0,040–0,063 mm) verwendet. Die IR-Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer 283* (KBr) oder *297* (Lösung) aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten *Varian EM-390*, *Varian HA-100*, die ^{13}C -NMR-Spektren mit *Varian CFT-20*, *Varian XL-100* bzw. *Bruker WM 300* gemessen; als Lsgm. diente CDCl_3 . Alle chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten [ppm] bezogen auf TMS als internen Standard angegeben, die Kopplungskonstanten *J* in Hz. Massenspektren wurden mit einem *Hitachi-Perkin-Elmer* Gerät des Typs *RMU-6M* aufgenommen. Als Lsgm. wurden über P_2O_5 oder KOH destillierte Verbindungen benutzt. THF wurde unmittelbar vor Gebrauch unter Ar über LiAlH_4 destilliert. Abs. Toluol wurde unter Ar über CaH_2 destilliert. Folgende metallorganischen Reagenzien wurden von der *Metallgesellschaft* (Frankfurt) bezogen: BuLi (ca. 1,6M Lösung in Hexan); MeLi (ca. 5proz. Lösung in Et_2O), *sec*-BuLi (ca. 20proz. Lösung in Et_2O /Benzol). Die Gehaltsbestimmung erfolgte nach der «Diphenylsessigsäure-Methode» [68]. Im

weiteren wurden verwendet: LiEt_3H (EGA, 1M in THF), LiEt_3D (EGA, 1M in THF), AlMe_3 (Alfa, 25proz. in Hexan, $d = 0,752$), MeMgCl (EGA, 3M in THF), MeMgBr (Cilag, ca. 40proz. in Et_2O), Lindlar-Katalysator (Fluka AG). Die spektroskopischen Daten zahlreicher hier beschriebener Verbindungen werden nicht angegeben, sind auf Verlangen jedoch jederzeit vom Korrespondenzautor erhältlich.

Metallierung von Triphenylmethan und Umsetzung mit Aldehyden. – *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1a–d.* In einem 250 ml Metallierungskolben werden unter Ar 12,2 g (50 mmol) Ph_3CH in 120 ml trockenem THF gelöst, bei 0° mit 1,1 Mol-Äquiv. BuLi versetzt und während 1 h bei 0°–10° metalliert. Die tiefrote Lsg. wird auf –70° abgekühlt und der frisch destillierte Aldehyd zugespritzt. Sobald sich das Gemisch entfärbt hat, wird in 100 ml ges. NH_4Cl -Lösung gegossen. Nach Neutralisation mit 2N HCl extrahiert man die wässr. Phase mit Et_2O (4×50 ml). Die vereinigten org. Phasen werden nach dem Waschen mit 100 ml H_2O getrocknet (MgSO_4) und i. RV. eingeeengt. Das hieraus resultierende gelbe Öl wird mit 50 g Kieselgel der Korngrösse 0,04–0,063 mm suspendiert. «Flash»-Chromatographie (Durchmesser 6 cm) dieser Suspension über 250 g Kieselgel gleicher Korngrösse ergibt im System Hexan das unumgesetzte Ph_3CH . Im System Hexan/ Et_2O 5:1 erhält man den gewünschten Alkohol als Öl, welches beim Stehen langsam kristallisiert. Das Säulenfüllmaterial kann nach Extraktion mit Et_2O für vier weitere Chromatographien verwendet werden.

1,1,1-Triphenyl-2-propanol (1a). Die Reaktion zwischen 12,2 g (50 mmol) Ph_3CH und 4,35 ml (77 mmol) Acetaldehyd ergibt neben 4,95 g (40,5%) Ph_3CH 7,23 g (50,1%) **1a**. Schmp. 101–102° [69]. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): 7,50–7,00 (m, 15 arom. H); 5,65–5,26 (m, H–C(2)); 1,47 (d, $J = 6,5$, OH); 1,13 (d, $J = 6,5$, 3H–C(3)).

1,1,1-Triphenyl-2-butanol (1b). Die Reaktion zwischen 9,93 g (40,62 mmol) Ph_3CH und 3,3 ml (45,5 mmol) Propionaldehyd ergibt neben 2,03 g (20,4%) Ph_3CH 7,58 g (61,7%) des kristallinen Alkohols **1b**. Schmp. 94–95° (EtOH) ([26]: 92–93,6°).

1,1,1-Triphenyl-2-pentanol (1c). Die Reaktion zwischen 20,15 g (82,5 mmol) Ph_3CH und 15 ml (166,6 mmol) Butanal ergibt neben 6,11 g (30,3%) Ph_3CH 17,4 g (66,7%) **1c** als dickflüssiges Öl. Anal. ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}$ (316,45): C 87,30, H 7,67; gef.: C 87,40, H 7,69.

4-Methyl-1,1,1-triphenyl-2-pentanol (1d) wurde in einer Rohausbeute von 69% als dickflüssiges Öl isoliert und ohne Identifizierung zu **2d** oxidiert.

(E)-1,1,1-Triphenyl-3-penten-2-ol (1e). Ph_3CH (2,84 g, 11,6 mmol) wird, analog der unten beschriebenen Umsetzung von **1f**, mit 1,05 ml (12,8 mmol) Crotonaldehyd umgesetzt. Es resultieren neben 580 mg (20,7%) Ph_3CH 1,93 g (52,6%) **1e** vom Schmp. 106–107°. Anal. ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}$ (314,43): C 87,86, H 7,05; gef.: C 87,73, H 7,10.

(E)-1,1,1,4-Tetraphenyl-3-buten-2-ol (1f). Eine Lsg. von 4,89 g (20 mmol) Ph_3CH in 80 ml THF wird bei 0° mit 1,1 Mol-Äquiv. BuLi während 1 h metalliert und bei –70° innerhalb 2 min mit 2,91 g (22 mmol) frisch destilliertem Zimtaldehyd umgesetzt. Nach dem Farbumschlag von rot nach gelb wird mit 40 mmol AcOH in 10 ml THF versetzt. Die Lsg. giesst man sodann in 100 ml eisgekühltes H_2O und extrahiert mit Et_2O (4×40 ml). Die vereinigten org. Phasen werden nach dem Waschen mit 50 ml ges. NaHCO_3 -Lsg. und 50 ml H_2O getrocknet (MgSO_4). Nach dem Einengen i. RV. wird der überschüssige Zimtaldehyd i. V. abdestilliert. «Flash»-Chromatographie (Durchmesser 5 cm, Hexan, Hexan/ Et_2O 2:1) ergibt 4,98 g (66,1%) **1f**. Schmp. 148°. Anal. ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}$ (376,50): C 89,32, H 6,43; gef.: C 89,30, H 6,42.

Oxidation der Alkohole 1a–f mit CrO_3 . – *1,1,1-Triphenyl-2-butanon (2b).* Eine Lsg. von 15,12 g (50 mmol) **1b** in 200 ml Aceton wird in einem Eis/MeOH-Bad auf –15° abgekühlt und unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer Lsg. von 7,4 g (75 mmol) CrO_3 in 30 ml H_2O und 8 ml konz. H_2SO_4 während 30 min so versetzt, dass die Innentemp. unter 0° bleibt. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC verfolgt. Nach beendeter Zugabe wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit kaltem H_2O gewaschen. Nach dem Trocknen wird aus EtOH umkristallisiert. Es resultieren 13,8 g (92%) **2b** als farblose Nadeln vom Schmp. 122–123° ([26]: 122,5–123°). Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$ (300,41): C 87,96, H 6,71; gef.: C 87,79, H 6,79.

1,1,1-Triphenyl-2-propanon (2a). Analog der Umsetzung von **1b** werden 21,85 g (75,8 mmol) **1a** mit 8 g (80 mmol) CrO_3 in 30 ml H_2O und 8 ml konz. H_2SO_4 oxidiert. Man erhält 20,8 g (95,8%) **2a** als farblose Nadeln (EtOH) vom Schmp. 143° ([26]: 137,5–139°).

1,1,1-Triphenyl-2-pentanon (2c). Analog der Oxidation von **1b** werden 16,16 g (51,1 mmol) **1c** mit 5,8 g (58,3 mmol) CrO_3 in 20,5 ml H_2O und 5,7 ml konz. H_2SO_4 umgesetzt. Es resultieren 14,66 g (91,2%) **2c** als farblose Nadeln vom Schmp. 106° (AcOEt). Anal. ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}$ (314,43): C 87,86, H 7,05; gef.: C 87,73, H 7,05.

4-Methyl-1,1,1-triphenyl-2-pentanon (2d). Analog der unten beschriebenen Umsetzung von **1f** werden 16,52 g (50 mmol) **1d** mit 7,66 g (76 mmol) CrO_3 in 30 ml H_2O und 8 ml konz. H_2SO_4 oxidiert. Es resultieren 15,76 g (96%) **2d** vom Schmp. 81° (EtOH). Anal. ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}$ (328,46): C 87,76, H 7,36; gef.: C 87,68, H 7,47.

(*E*)-1,1,1,4-Tetraphenyl-3-buten-2-on (**2f**). Eine Lsg. von 934 mg (2,48 mmol) **1f** in 45 ml Aceton wird bei 0° mit 500 mg CrO₃ (5 mmol) in 25 ml H₂O und 6,2 ml konz. H₂SO₄ unter kräftigem Rühren versetzt. Nach beendeter Reaktion giesst man die resultierende, grüne Suspension vorsichtig in ein Gemisch von 100 ml ges. NaHCO₃-Lsg. und 100 ml 2M NaOH und extrahiert mit CH₂Cl₂ (4 × 50 ml). Die vereinigten org. Phasen werden nach dem Waschen mit 100 ml H₂O getrocknet (MgSO₄) und i. RV. eingengt. «Flash»-Chromatographie des Rohproduktes über 50 g Kieselgel (Durchmesser 3 cm, CH₂Cl₂/Hexan 3:1) ergeben 770 mg (82,8%) **2f** vom Schmp. 153–154° (EtOH). Anal. ber. für C₂₈H₂₂O (374,49): C 89,80, H 5,92; gef.: C 89,75, H 6,03.

Umsetzung des Aluminium-Enolates von 2a mit Aldehyden und Ketonen. – 4-Hydroxy-1,1,1-triphenyl-2-pentan-3-on (**3a**) und (*E*)-1,1,1-Triphenyl-3-penten-2-on (**2e**). – *Allgemeine Arbeitsvorschrift.* In einem 100-ml-Metallierungskolben mit Rückflusskühler werden unter Ar 5,07 g (17,7 mmol) **2a** in 70 ml Toluol gelöst, bei RT. mit 8,3 ml (21,6 mmol) Al(CH₃)₃ versetzt und die Lsg. während 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf 0° wird 2 ml (35,4 mmol) Acetaldehyd zugespritzt und die Mischung 1 h bei 0° bis RT. gerührt. Man giesst das Gemisch in 100 ml ges. NH₄Cl-Lsg. und rührt ca. 30 min. Nach Abfiltrieren über *Celite* wird die wässr. Phase mit Et₂O extrahiert (4 × 50 ml), die vereinigten org. Phasen mit ges. NaHCO₃-Lsg., mit ges. NaCl-Lsg. und mit H₂O gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und i. RV. eingengt. Das aus der Umsetzung von **2a** resultierende, rohe Hydroxyketon **3a** wird in 100 ml Benzol aufgenommen, mit einer Spatelspitze TsOH versetzt und am Wasserabscheider 2 h zum Sieden erhitzt. Man giesst das Gemisch in 100 ml eisgekühltes H₂O, extrahiert mit CH₂Cl₂ (4 × 50 ml) und wäscht die vereinigten org. Phasen mit ges. NaHCO₃-Lsg. und H₂O. Nach dem Trocknen (MgSO₄) wird i. RV. eingengt. Es resultieren 5,22 g (94,3% über beide Stufen) des kristallinen Ketons **2e** vom Schmp. 177° (CH₂Cl₂). **3a**: Anal. ber. für C₂₃H₂₂O₂ (330,43): C 83,60, H 6,71; gef.: C 83,65, H 6,79. **2e**: Anal. ber. für C₂₃H₂₀O (312,42): C 88,23, H 6,64; gef.: C 88,42, H 6,45.

(*E*)-4-Hydroxy-2,2,2-triphenyl-5-hepten-2-on (**3b**) und 1,1,1-Triphenyl-3,5-heptadien-2-on (**4b**). Aus der Umsetzung von 2,57 g (8,97 mmol) **2a** mit 4,2 ml (10,9 mmol) Al(CH₃)₃ und 1 ml (12,14 mmol) Crotonaldehyd resultieren 2,29 g (71,7%) kristallines **3b** vom Schmp. 135–136° (Et₂O). Anal. ber. für C₂₅H₂₄O₂ (356,47): C 84,24, H 6,79; gef.: C 84,14, H 6,88. Die H₂O-Abspaltung von 1,83 g (5,13 mmol) **3b** ergibt nach der «Flash»-Chromatographie (Durchmesser 3 cm, CH₂Cl₂/Hexan 3:1) 1,34 g (77,3%) **4b** vom Schmp. 192° (Et₂O). Anal. ber. für C₂₅H₂₂O (338,45): C 88,72, H 6,55; gef.: C 88,64, H 6,69.

4-Hydroxy-4-methyl-1,1,1-triphenyl-2-pentan-3-on (**3c**) und 4-Methyl-1,1,1-triphenyl-3-penten-2-on (**4c**). Die Umsetzung von 4,21 g (14,7 mmol) **2a** mit 6,9 ml (17,9 mmol) AlMe₃ und 1,5 ml (20,4 mmol) Aceton führt zu **3c**. Nach der H₂O-Abspaltung erhält man 4,01 g (83,6% über beide Stufen) **4c** vom Schmp. 142–143° (Et₂O). Anal. ber. für C₂₄H₂₂O (326,44): C 88,31, H 6,79; gef.: C 88,32, H 6,85. Auch eine Probe von **3c** wurde gereinigt und identifiziert. Schmp. 111–112° ([27]: 111,5–112,5°).

4-Hydroxy-1,1,1,4-tetraphenyl-2-pentan-3-on (**3d**) und 1,1,1,4-Tetraphenyl-3-penten-2-on (**4d**). Die Umsetzung von 1,2 g (4,19 mmol) **2a** in 25 ml Toluol mit 2 ml (4,65 mmol) AlMe₃ und 0,55 ml (4,70 mmol) Acetophenon ergibt nach der «Flash»-Chromatographie (Durchmesser 3 cm, Et₂O/Pentan 3:7) 1,25 g (73,4%) **3d** vom Schmp. 101–102° (Et₂O/Pentan). Anal. ber. für C₂₉H₂₆O₂ (406,52): C 85,68, H 6,45; gef.: C 85,57, H 6,51. Die H₂O-Abspaltung führt zu 870 mg (73,4%) **4d** vom Schmp. 150° (AcOEt). Anal. ber. für C₂₉H₂₄O (388,52): C 89,65, H 6,23; gef.: C 89,49, H 6,25.

4-Hydroxy-1,1,1,4-tetraphenyl-2-hexanon (**3e**) und 1,1,1,4-Tetraphenyl-3-hexen-2-on (**4e**). Aus 2,98 g (10,4 mmol) **2a**, 5 ml (13 mmol) Al(CH₃)₃ und 1,45 ml (10,9 mmol) Propiophenon erhält man nach der H₂O-Abspaltung des Hydroxyketons **3e**, 2,1 g (50,2%) **4e** vom Schmp. 130° (Et₂O). Anal. ber. für C₃₀H₂₆O (402,54): C 89,51, H 6,51; gef.: C 89,37, H 6,54.

Michael-Additionen. – *Allgemeine Arbeitsvorschrift zu den Additionsreaktionen an die Enone 2e und 2f.* In einem Metallierungskolben wird das Keton unter Ar in THF gelöst, wenn nicht anders angegeben, bei –50° mit 1,1 Mol-Äquiv. des metallorg. Reagens versetzt und ohne Entfernen des Kühlbades unter langsamem Aufwärmen gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC verfolgt. Nach beendeter Reaktion giesst man in 100 ml eisgekühltes H₂O und extrahiert mit Et₂O (4 × 50 ml). Die vereinigten org. Phasen werden nach dem Waschen mit ges. NaCl-Lsg. getrocknet (MgSO₄) und i. RV. eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch «Flash»-Chromatographie über 60 g Kieselgel (Durchmesser 3 cm, CH₂Cl₂/Hexan 3:1).

2d. Die Reaktion zwischen 495 mg (1,58 mmol) **2e** und 1,8 ml (3,9 mmol) MeLi ergibt 464 mg (89%) **2d** vom Schmp. 81° (EtOH). **2d** erhält man in 69%. Ausbeute auch aus der Reaktion zwischen 108 mg (0,35 mmol) **2e** und ca. 3 Mol-Äquiv. CH₃MgBr. Anal. ber. für C₂₄H₂₄O (328,46): C 87,76, H 7,36; gef.: C 87,68, H 7,47.

4-Methyl-1,1,1-triphenyl-2-octanon (**5a**). Man erhält aus 256 mg (0,82 mmol) **2e** und 1,1 Mol-Äquiv. BuLi 260 mg (85%) **5a** als hoch viskoses Öl. Anal. ber. für C₂₇H₃₀O (370,55): C 87,52, H 8,16; gef.: C 87,57, H 8,13.

4,5,5-Trimethyl-1,1,1-triphenyl-2-hexanon (5b). Man erhält aus 429 mg (1,37 mmol) **2e** und 1,60 mmol *t*-BuLi nach der chromatographischen Reinigung neben 49 mg (11%) **2e** 223 mg (44%) **5b** vom Schmp. 105° (Hexan). Anal. ber. für C₂₇H₃₀O (370,55): C 87,52, H 8,16; gef.: C 87,45, H 8,06.

1,1,1,4-Tetraphenyl-2-pentanon (5c). Die Reaktion zwischen 160 mg (0,51 mmol) **2e** und 1,1 Mol-Äquiv. PhLi ergibt, nach ca. 3 h Rühren bei -60° und Aufarbeiten, neben 33 mg (20%) **2e** 124 mg (62%) **5c** vom Schmp. 120–121° (EtOH). **5c** erhält man in gleicher Ausbeute auch durch die Umsetzung von **2f** mit 1,1 Mol-Äquiv. MeLi nach einer Reaktionsdauer von 20 h. Anal. ber. für C₂₉H₂₆O (390,54): C 89,19, H 6,71; gef.: C 89,12, H 6,77.

4-(1,3-Dithian-2-yl)-1,1,1-triphenyl-2-pentanon (5d). Bei -30° werden 85 mg (0,71 mmol) 1,3-Dithian in 10 ml THF mit 1,1 Mol-Äquiv. BuLi während 90 min metalliert. Nach Abkühlen auf -78° werden 200 mg (0,64 mmol) **2e** gelöst in 10 ml THF während 10 min zugetropft. Man lässt über Nacht unter 0° rühren und arbeitet wie gehabt auf. Es resultieren 146 mg (53%) **5d** vom Schmp. 112–113° (EtOH). Anal. ber. für C₂₇H₂₈OS₂ (432,65): C 74,98, H 6,53; gef.: C 74,81, H 6,69.

1,1,1,4-Tetraphenyl-2-octanon (6a). Aus 2,11 g (5,63 mmol) **2f** nach der Kristallisation des Rohproduktes durch Aufnahme in Hexan 2,02 g (83%) **6a** vom Schmp. 102–103°. Anal. ber. für C₃₂H₃₂O (432,61): C 88,85, H 7,46; gef.: C 88,79, H 7,57.

4-(1,3-Dithian-2-yl)-1,1,1,4-tetraphenyl-2-butanon (6b). Analog der Darstellung von **5d** erhält man aus 200 mg (1,66 mmol) 1,3-Dithian, 1,1 Mol-Äquiv. BuLi und 600 mg (1,60 mmol) **2f** neben 156 mg (22%) **6a** 605 mg (75%) **6b** vom Schmp. 161° (EtOH). Anal. ber. für C₃₂H₃₀OS₂ (494,72): C 77,71, H 6,11, S 12,96; gef.: C 77,56, H 6,24, S 12,64.

Umsetzung von 2e mit Lithiumacetylid. – *Allgemeine Arbeitsvorschrift.* In einem Metallierungskolben wird unter Ar die berechnete Menge (1,1 Mol-Äquiv. bezüglich **2e**) des Acetylen in THF gelöst und bei -50° mit 1,1 Mol-Äquiv. (bezüglich **2e**) BuLi versetzt. Man lässt unter Rühren ohne Entfernen des Kühlbades auf -10° aufwärmen, kühlt die Lsg. erneut auf -50° und presst sie *via* Teflon-Schlauch mittels leichtem Ar-Überdruck zur THF-Lsg. von **2e** (ca. -50°). Der Reaktionsverlauf wird mittels DC verfolgt. Nach beendeter Reaktion giesst man in 100 ml H₂O und extrahiert die wässr. Phase mit Et₂O (4 × 50 ml). Die vereinigten org. Phasen werden nach dem Waschen mit ges. NaCl-Lsg. getrocknet (MgSO₄) und i. RV. eingeeengt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation oder durch «Flash»-Chromatographie (CH₂Cl₂/Hexan 3:1).

4-Methyl-1,1,1-triphenyl-5-undecin-2-on (7a). Man erhält aus 1,32 g (4,2 mmol) **2e** und 0,61 ml (4,65 mmol) 1-Heptin 1,47 g (86%) **7a** vom Schmp. 59–60° (Pentan). IR (CCl₄): 3085, 3060, 3030, 2960, 2930, 2870, 2855, 1712, 1595, 1495, 1450, 1410, 1380, 1345, 1270, 1095, 1035. ¹H-NMR: 7,50–7,00 (*m*, 15 arom. H); 3,05–2,60 (*m*, 2H); und 2,45–2,00 (*m*, 3H); zusammen 2H–C(3), H–C(4), 2H–C(7); 1,70–1,10 (*m*, 2H–C(8), 2H–C(9), 2H–C(10)); 1,05–0,65 (*m*, CH₃–C(4), 3H–C(11)). ¹³C-NMR: 205,86 (*s*); 142,53 (*s*); 130,48 (*d*); 127,98 (*d*); 126,66 (*d*); 83,85 (*s*); 80,71 (*s*); 72,59 (*s*); 47,77 (*t*); 31,04 (*t*); 28,71 (*t*); 22,19 (*t*); 21,79 (*d*); 20,89 (*q*); 18,70 (*t*); 13,97 (*q*). MS: 408 (< 1, M⁺, C₃₀H₃₂O), 380 (< 1), 244 (38), 243 (100), 228 (8), 215 (5), 165 (40), 81 (5). Anal. ber. für C₃₀H₃₂O (408,19): C 88,19, H 7,90; gef.: C 88,06, H 7,93.

4-Methyl-1,1,1,6-tetraphenyl-5-hexin-2-on (7b). Man erhält aus 386 mg (1,24 mmol) **2e** und 0,15 ml (1,36 mmol) Phenylacetylen 450 mg (88%) kristallines **7b** vom Schmp. 109° (Et₂O/Hexan). IR (KBr): 3060, 3030, 2980, 2930, 2900, 1702, 1595, 1490, 1448, 1415, 1342, 1120, 1095, 1005. ¹H-NMR (CCl₄, 90 MHz): 7,50–7,00 (*m*, 20 arom. H); 3,35–2,95 (*m*, H–C(4)); 2,82 (*dd*, *J* = 7,5 und 17, H–C(3)); 2,26 (*dd*, *J* = 7,5 und 17, H–C(3)); 1,04 (*d*, *J* = 7,5, CH₃–C(4)). ¹³C-NMR: 205,61 (*s*); 142,44 (*s*); 131,51 (*d*); 130,45 (*d*); 128,06 (2*d*); 127,60 (*d*); 126,73 (*d*); 123,70 (*s*); 93,67 (*s*); 81,08 (*s*); 72,66 (*s*); 47,66 (*t*); 22,40 (*d*); 20,49 (*q*). MS: 414 (< 1, M⁺, C₃₁H₂₆O), 386 (< 1), 372 (< 1), 244 (36), 243 (100), 228 (6), 215 (4), 202 (1), 166 (7), 165 (40), 129 (9), 128 (10), 115 (2), 102 (14), 91 (2), 76 (2). Anal. ber. für C₃₁H₂₆O (414,55): C 89,82, H 6,32; gef.: C 89,48, H 6,35.

7-(N,N-Diäthylamino)-4-methyl-1,1,1-triphenyl-5-heptin-2-on (7c). Reinigung durch «Flash»-Chromatographie (Et₂O). Dickflüssiges Öl. IR (CCl₄): 3090, 3060, 3030, 2970, 2930, 2870, 2820, 1955 (*w*), 1710, 1597, 1492, 1448, 1410, 1385, 1372, 1341, 1322, 1290, 1265, 1199, 1155, 1090, 1055, 1032, 1000. ¹H-NMR: 7,50–7,00 (*m*, 15 arom. H); 3,33 (2-Liniensystem, 2H–C(7)); 3,04–2,18 (*m*, 2H–C(3), H–C(4)); darunter: 2,49 (*q*, *J* = 7, 2 CH₃CH₂N); 1,03 (*t*, *J* = 7, 2 CH₃CH₂N); 0,93 (*d*, *J* = 6,5, CH₃–C(4)). ¹³C-NMR: 205,86 (*s*); 142,47 (*s*); 130,48 (*d*); 128,08 (*d*); 126,73 (*d*); 88,63 (*s*); 74,90 (*s*); 72,70 (*s*); 47,63 (*t*); 47,03 (*t*); 41,06 (*t*); 21,85 (*d*); 20,79 (*q*); 12,23 (*q*). MS: 423 (5, M⁺, C₃₀H₃₃NO), 408 (3, M⁺ – 15), 244 (23), 243 (100), 228 (4), 180 (4), 165 (24), 154 (5), 126 (3), 91 (3), 84 (4), 73 (24), 70 (20), 56 (7), 44 (6), 28 (5). Anal. ber. für C₃₀H₃₃NO (423,60): C 85,06, H 7,85 N 3,31; gef.: C 84,83, H 7,89, N 3,11.

7-Methoxy-4-methyl-1,1,1-triphenyl-5-heptin-2-on (7d). Reinigung durch «Flash»-Chromatographie (CH₂Cl₂/Hexan 3:1) neben 15% **2e**, Schmp. 84° (ligroin). IR (KBr): 3050, 3020, 2980, 2962, 2930, 2820, 2238,

1710, 1593, 1577, 1492, 1470, 1445, 1441, 1405, 1375, 1360, 1345, 1322, 1280, 1262, 1190, 1150, 1102, 1000, 900. $^1\text{H-NMR}$: 7,40–7,10 (*m*, 15 arom. H); 4,01 (2-Liniensystem, 2H–C(7)); 9,28 (*s*, CH₃O); 3,05–2,20 (*m*, 2H–C(3), H–C(4)); 0,93 (br. *d*, *J* = 7, CH₃–C(4)). $^{13}\text{C-NMR}$: 205,48 (*s*); 142,33 (*s*); 130,40 (*d*); 128,06 (*d*); 126,72 (*d*); 90,32 (*s*); 76,32 (*s*); 72,62 (*s*); 59,96 (*t*); 57,22 (*q*); 47,37 (*t*); 21,82 (*d*); 20,32 (*q*). MS: 382 (*M*⁺, C₂₇H₂₆O₂), 351 (*M*⁺ – 31), 244, 243, 228, 215, 166, 165, 139, 115, 91, 79, 41. Anal. ber. für C₂₇H₂₆O₂ (382,51): C 84,78, H 6,85; gef.: C 84,94, H 6,87.

7-Hydroxy-4,7-dimethyl-1,1,1-triphenyl-5-octin-2-on (7e). Reinigung durch «Flash»-Chromatographie (Et₂O/Pentan 1:1), Schmp. 128° (EtO/Pentan). IR (KBr): 3530, 3060, 2980, 2940, 1715, 1595, 1493, 1448, 1445, 1440, 1400, 1362, 1345, 1328, 1265, 1240, 1185, 1170, 1120, 1110, 1090, 1050, 1000, 980, 940. $^1\text{H-NMR}$: 7,60–6,90 (*m*, 15 arom. H); 3,05–2,15 (*m*, 3H, 2H–C(3), H–C(4)); 1,91 (br., HO–C(7)); 1,46 (*s*, 2 CH₃–C(7)); 0,91 (br. *d*, *J* = 7, CH₃–C(4)). $^{13}\text{C-NMR}$: 205,92 (*s*, C(2)); 142,40 (*s*, arom. C); 130,42 (*d*, arom. C); 128,07 (*d*, arom. C); 126,72 (*d*, arom. C); 85,60 (*s*, 2 C, –C≡C–); 72,63 (*s*, C(1)); 64,93 (*s*, C(7)); 47,27 (*t*, C(3)); 31,68 (*q*, 2 CH₃–C(7)); 21,55 (*d*, C(4)); 20,42 (*q*, CH₃–C(4)). MS: 396 (< 1, *M*⁺, C₂₈H₂₈O₂), 378 (1, *M*⁺ – 18), 301 (1), 244 (20), 245 (100), 228 (3), 215 (2), 166 (3), 165 (25), 115 (1), 91 (1), 43 (6). Anal. ber. für C₂₈H₂₈O₂ (396,53): C 84,81, H 7,12; gef.: C 84,64, H 7,22.

4-Methyl-6-trimethylsilyl-1,1,1-triphenyl-5-hexin-2-on (7f). Reinigung durch «Flash»-Chromatographie (CH₂Cl₂/Hexan 3:1), Schmp. 102°. IR (KBr): 3085, 3060, 3035, 3022, 2958, 2925, 2265, 1710, 1595, 1492, 1449, 1444, 1408, 1340, 1325, 1275, 1250, 1150, 1098, 1080, 1030, 1000. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz): 7,40–6,50 (*m*, 15 arom. H); 3,15–2,05 (*m*, 3H, 2H–C(3), H–C(4)); 0,92 (*d*, *J* = 7, CH₃–C(4)); 0,15 (*s*, (CH₃)₃Si). $^{13}\text{C-NMR}$ (Referenz: Dioxan): 206,04 (*s*, C(2)); 142,97 (*s*, arom. C); 130,92 (*d*, arom. C); 128,52 (*d*, arom. C); 127,19 (*d*, arom. C); 111,29 (*s*) und 84,90 (*s*); –C≡C–; 73,08 (*s*, C(1)); 47,30 (*t*, C(3)); 23,00 (*d*, C(4)); 20,78 (*q*, CH₃–C(4)); 0,70 (*q*, (CH₃)₃Si). MS: 410 (1, *M*⁺, C₂₈H₃₀O₂Si), 395 (1, *M*⁺ – 15), 244 (19), 243 (100), 228 (3), 166 (3), 165 (25), 109 (2), 97 (4), 73 (2). Anal. ber. für C₂₈H₃₀O₂Si (410,64): C 81,90, H 7,36; gef.: C 81,85, H 7,46.

Silylierung von (2b). – 2-Trimethylsilyloxy-1,1,1-triphenyl-2-buten (9). Eine Lösung von 3 g (10 mmol) **2b** in 70 ml THF wird bei –78° mit 1,1 Mol-Äquiv. BuLi während 30 min metalliert und mit 1,5 ml (1,2 Mol-Äquiv.) frisch destilliertem Me₃SiCl versetzt. Man lässt langsam auf RT. aufwärmen und rührt nach 1 h bei RT. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird in 100 ml 0,1N NaHCO₃-Lsg. gegossen und die wässr. Phase mit Et₂O extrahiert (4 × 50 ml). Die vereinigten org. Phasen werden nach dem Waschen mit H₂O getrocknet (MgSO₄) und i. RV. eingengt. Man erhält 3,53 g (95%) **9** als farblose Nadeln, Schmp. 111° (EtOH). $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): 7,50–7,00 (*m*, 15 arom. H); 4,82 (*q*, *J* = 7, H–C(3)); 1,6 (*d*, *J* = 7, 3H–C(4)); –0,25 (*s*, (CH₃)₃Si). $^{13}\text{C-NMR}$ (25,2 MHz): 155,41 (*s*, C(2)); 145,27 (*s*, arom. C); 131,31 (*d*, arom. C); 127,24 (*d*, arom. C); 125,89 (*d*, arom. C); 105,68 (*d*, C(3)); 66,23 (*s*, C(1)); 12,08 (*q*, C(4)); 0,10 (*q*, (CH₃)₃Si). Anal. ber. für C₂₅H₂₈O₂Si (372,59): C 80,59, H 7,57; gef.: C 80,48, H 7,65.

Alkoholadditionen. – Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von **10a–i**. In einem 100 ml Metallierungskolben wird eine Lsg. von 10 mmol Keton in 70 ml THF bei –78° mit 1,1 Mol-Äquiv. BuLi während 30 min metalliert und mit 1,2 Mol-Äquiv. frisch destilliertem Aldehyd versetzt. Die Lsg. wird sodann in 100 ml ges. NH₄Cl-Lsg. gegossen und die wässr. Phase mit Et₂O extrahiert (4 × 50 ml). Die vereinigten org. Phasen werden nach dem Waschen mit 100 ml H₂O getrocknet MgSO₄ und i. RV. eingengt. Die beim Einengen ausgefallenen Produkte werden abfiltriert. Im anderen Falle wird das Öl in Hexan aufgenommen.

u-4-Hydroxy-3-methyl-1,1,1-triphenyl-2-pentanon (10a). Aus **2b** und Acetaldehyd. Schmp. 100° (Hexan). IR (KBr): 3540 (OH), 1690 (C=O). $^1\text{H-NMR}$: 7,55–7,00 (*m*, 15 arom. H); 3,19 (*dq*, *J* = 1,5 und 6,5, H–C(4)); 2,97 (*s*, OH); 2,93 (*dq*, *J* = 1,5 und 6,5, H–C(3)); 0,96 (*d*, *J* = 6,5, CH₃–C(3)), CH₃–C(4)). $^{13}\text{C-NMR}$: 215,39 (*s*, C(2)); 141,76 (*s*, arom. C); 130,42 (*d*, arom. C); 128,20 (*d*, arom. C); 126,96 (*d*, arom. C); 74,65 (*s*, C(1)); 68,35 (*d*, C(4)); 47,76 (*d*, C(3)); 19,63 (*q*, C(5)); 11,46 (*q*, CH₃–C(3)). Anal. ber. für C₂₄H₂₄O (344,46): C 83,69, H 7,02; gef.: C 83,56, H 7,07.

u-4-Hydroxy-3-methyl-1,1,1-triphenyl-2-hexanon (10b). Aus **2b** und Propionaldehyd. Schmp. 114–115° (Hexan/Et₂O). $^1\text{H-NMR}$: 7,55–7,05 (*m*, 15 arom. H); 3,02 (*dq*, *J* = 1,5 und 7, H–C(3)); 3,00 (*s*, OH); 2,78 (*d*, *J* = 1,5 und 7, H–C(4)); 1,7–0,82 (*m*, 2H–C(5)); 0,87 (*d*, *J* = 7, CH₃–C(3)); 0,64 (*t*, *J* = 7, 3H–C(6)). $^{13}\text{C-NMR}$: 215,38 (*s*, C(2)); 141,84 (arom. C); 130,55 (arom. C); 128,23 (arom. C); 127,01 (arom. C); 74,83 (*s*, C(1)); 74,09 (*d*, C(4)); 46,16 (*d*, C(3)); 26,61 (*t*, C(5)); 11,60 (*q*); 10,19 (*q*). Anal. ber. für C₂₅H₂₆O₂ (358,49): C 83,76, H 7,31; gef.: C 83,79, H 7,31.

1-4-Hydroxy-3-methyl-1,1,1,4-tetraphenyl-2-butanon (10c). Aus **2b** und Benzaldehyd. Schmp. 175–176° (AcOEt). IR (KBr): 3440 (OH), 1690 (C=O). $^1\text{H-NMR}$: 7,50–6,90 (*m*, 20 arom. H); 4,12 (*d*, *J* = 2, H–C(4)); 3,46 (br. *s*, OH); 3,18 (*dq*, *J* = 2 und 7, H–C(3)); 0,77 (*d*, *J* = 7, CH₃–C(3)). $^{13}\text{C-NMR}$: 215,31 (*s*); 141,65 (*s*); 141,14 (*s*); 130,55 (*d*); 128,40 (*d*); 127,93 (*d*); 127,21 (*d*); 127,03 (*d*); 125,77 (*d*); 75,04 (*s*); 74,20 (*d*); 49,38 (*d*); 11,83 (*q*). Anal. ber. für C₂₉H₂₆O₂ (406,53): C 85,68, H 6,45; gef.: C 85,94, H 6,53.

1-4-(1-Hydroxy-2-methyl-3-oxo-4,4,4-triphenylbutyl)benzotrifluorid (**10d**). – Man erhält aus 402 mg (1,34 mmol) **2b** und 196 mg (1,45 mmol) *p*-Formylbenzotrifluorid in 5 ml THF 480 mg (83%) **10d**. Schmp. 186° (AcOEt). ¹H-NMR: 7,62–6,96 (*m*, 19 arom. H); 4,02 (*s*, H–C(4)); 3,59 (*s*, OH); 3,15 (*dq*, *J* = 1,5 und 7, H–C(3)); 0,76 (*d*, *J* = 7, CH₃–C(3)). Anal. ber. für C₃₀H₂₅NO₂ (413,54): C 83,50, H 5,84, N 3,25; gef.: C 83,32, H 5,85, N 3,31.

u-3-Äthyl-4-hydroxy-1,1,1-triphenyl-2-pentanone (**10e**). Aus **2c** und Acetaldehyd. Schmp. 84–85° (Hexan). ¹H-NMR: 7,44–7,08 (*m*, 15 arom. H); 3,36–3,12 (*m*, H–C(4)); 2,94–2,76 (*m*, H–C(3), OH); 1,90–1,14 (*m*, CH₂); 0,92 (*d*, *J* = 7, 3H–C(5)); 0,74 (*t*, *J* = 7, CH₂CH₃). ¹³C-NMR: 214,04; 141,88; 130,61; 127,98; 126,90; 74,61; 68,22; 54,61; 20,59; 19,88; 13,61. Anal. ber. für C₂₅H₂₆O₂ (358,48): C 83,76, H 7,31; gef.: C 83,88, H 7,33.

u-3-Äthyl-4-hydroxy-1,1,1-triphenyl-2-hexanon (**10f**). Aus **2c** und Propionaldehyd. Schmp. 68° (Hexan). ¹H-NMR: 7,30 (*s*, 15 arom. H); 3,10–2,70 (*m*, H–C(4), H–C(3), OH); 1,88–0,96 (*m*, 2 CH₂CH₃); 0,72 (*t*, *J* = 7, CH₂CH₃); 0,60 (*t*, *J* = 7, CH₂CH₃). Anal. ber. für C₂₆H₂₈O₂ (372,51): C 83,83, H 7,58; gef.: C 83,72, H 7,57.

1-3-(α -Hydroxybenzyl)-1,1,1-triphenyl-2-pentanone (**10g**). Aus **2c** und Benzaldehyd. Schmp. 127–128° (EtOH). ¹H-NMR: 7,40–6,85 (*m*, 20 arom. H); 4,16 (*d*, *J* = 2, PhCH); 3,35–3,06 (*m*, H–C(3), OH); 1,67–1,00 (*m*, CH₂CH₃); 0,28 (*t*, *J* = 7, CH₂CH₃). Anal. ber. für C₃₀H₂₈O₂ (420,55): C 85,68, H 6,71; gef.: C 85,45, H 6,66.

u-4-Hydroxy-3-isopropyl-1,1,1-triphenyl-2-pentanone (**10h**). Aus **2d** und Acetaldehyd. Schmp. 110–111° (Hexan). ¹H-NMR: 7,30 (*s*, 15 arom. H); 4,08–3,67 (*m*, H–C(4)); 3,34–3,12 (*m*, H–C(3)); 2,10–1,67 (*m*, OH, CH(CH₃)₂); 1,08 (*d*, *J* = 6, CH₃–C(4)); 0,88, 0,76 (*d*, *J* = 7,5, CH(CH₃)₂). Anal. ber. für C₂₆H₂₈O₂ (372,51): C 83,83, H 7,58; gef.: C 83,61, H 7,56.

1-3-(α -Hydroxybenzyl)-4-methyl-1,1,1-triphenyl-2-pentanone (**10i**). Aus **2d** und Benzaldehyd. Schmp. 136–137° (EtOH). ¹H-NMR: 7,35–6,74 (*m*, 20 arom. H); 4,92 (*d*, *J* = 7,5, PhCH); 3,62 (*dd*, *J* = 3 und 7,5, H–C(3)); 2,18 (*s*, OH); 1,96–1,72 (*m*, CH(CH₃)₂); 0,84 (*d*, *J* = 7,5, CH(CH₃)₂).

Einführung der Schutzgruppe. – 4-(1-Äthoxyäthoxy)-3-methyl-1,1,1-triphenyl-2-pentanone (**10a-EE**). Unter Feuchtigkeitsausschluss werden 940 mg (2,73 mmol) **2a** in 30 ml Äthylvinyläther bei 0° mit 0,1 ml CF₃COOH versetzt und die Lsg. wird 5 Tg. bei RT. gerührt. Man gießt in 100 ml ges. NaHCO₃-Lsg. und extrahiert mit Et₂O (3 \times 50 ml). Nach dem Trocknen (Na₂SO₄) wird i. RV. eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch «Flash»-Chromatographie (Durchmesser 3 cm, Hexan/Et₂O 3:1). Es resultieren 835 mg (73%) **10a-EE** als dickflüssiges Öl (Diastereomerenmisch.). ¹H-NMR: 7,50–7,00 (*m*, 15 arom. H); 4,5 und 4,36 (*q*, *J* = 6, OCH(CH₃)O); 3,75–2,75 (*m*, H–C(3), H–C(4), OCH₂CH₃); 1,35–0,75 (*m*, 4 CH₃). ¹³C-NMR: 215,15 (*s*); 211,06 (*s*); 142,45 (*s*); 142,28 (*s*); 130,82 (*d*); 130,65 (*d*); 128,07 (*d*); 127,91 (*d*); 126,82 (*d*); 100,92 (*d*); 97,99 (*d*); 75,19 (*d*); 74,48 (*s*); 72,09 (*d*); 60,98 (*t*); 58,61 (*t*); 48,75 (*d*); 48,45 (*d*); 20,67 (*q*); 20,59 (*q*); 20,28 (*q*); 18,90 (*q*); 15,32 (*q*); 14,48 (*q*); 13,53 (*q*). Anal. ber. für C₂₈H₃₂O₃ (416,56): C 80,73, H 7,74; gef.: C 80,58, H 7,63.

Einführung der MEM- oder MOM-Schutzgruppe. – **Allgemeine Arbeitsvorschrift.** Unter Feuchtigkeitsausschluss wird eine Lsg. von 10 mmol β -Hydroxyketon in CH₂Cl₂ (10 ml pro g MEM- bzw. MOM-Cl) bei 0° hintereinander mit 40 mmol Diisopropyläthylamin und frisch destilliertem MEM-Cl bzw. MOM-Cl versetzt und die Mischung bei RT. gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC verfolgt. Die Reaktion ist gewöhnlich nach 24 h beendet. Man gießt in 100 ml H₂O und extrahiert die wässr. Phase mit Et₂O (4 \times 50 ml). Die vereinigten org. Phasen werden nach dem Waschen mit 1N HCl, H₂O und ges. NaCl-Lsg. getrocknet (MgSO₄) und i. RV. eingengt. Die beim Einengen ausgefallenen Produkte werden abfiltriert. Im anderen Falle wird das Öl in Hexan aufgenommen. Die Reinigung der Rohprodukte erfolgt durch Umkristallisation. Die Verbindungen **10a-MOM** und **10a-MEM** sind dickflüssige Öle und wurden ohne Identifizierung weiter umgesetzt.

4-[(2-Methoxyäthoxy)methoxy]-3-methyl-1,1,1-Triphenyl-2-hexanon (**10b-MEM**). Aus **10b** und MEM-Cl. Schmp. 52–53° (Hexan). ¹H-NMR: 7,32 (*s*, 15 arom. H); 4,52 (*AB*-System, *J* = 6, OCH₂O); 3,72–3,34 (*m*, OCH₂CH₂O); 3,30 (*s*, CH₃O); 3,12 (*dq*, *J* = 3, H–C(3)); 2,84–2,65 (*m*, H–C(4)); 1,50–1,10 (*m*, CH₂CH₃); 1,00 (*d*, *J* = 6, CH₃–C(3)); 0,58 (*t*, *J* = 7,5, CH₂CH₃). Anal. ber. für C₂₉H₃₄O₄ (446,58): C 77,99, H 7,67; gef.: C 77,80, H 7,58.

4-[(2'-Methoxyäthoxy)methoxy]-3-methyl-1,1,1,4-tetraphenyl-2-butanone (**10c-MEM**). Aus **10c** und 6 Mol-Äquiv. MEM-Cl. Schmp. 110° (EtOH). ¹H-NMR: 7,30–6,86 (*m*, 20 arom. H); 4,50 (*d*, H–C(4)); 4,48 (*s*, OCH₂O); 3,80–3,22 (*m*, H–C(3), OCH₂CH₂O); 3,26 (*s*, CH₃O); 1,00 (*d*, *J* = 6, CH₃–C(3)). Anal. ber. für C₃₃H₃₄O₄ (494,62): C 80,13, H 6,93; gef.: C 80,11, H 7,01.

4-(1'-Äthoxyäthoxy)-3-äthyl-1,1,1-triphenyl-2-pentanone (**10e-EE**). Analog der Darstellung von **10a-EE** erhält man aus 2,08 g (5,79 mmol) **10e** in 50 ml Äthylvinyläther und 0,2 ml CF₃COOH 2,19 g (88,1%) **10e-EE** als Diastereomerenmisch. ¹H-NMR: 7,36–7,06 (*m*, 15 arom. H); 4,59 und 4,44 (*q*, *J* = 6, OCH(CH₃)O); 3,78–3,02 (*m*, H–C(3), H–C(4), OCH₂CH₃); 1,22–0,96 (*m*, 3 CH₃); 0,72 und 0,69 (*t*, *J* = 7, CH₃). ¹³C-NMR (75,47 MHz):

211,45; 211,19; 143,07; 142,78; 131,25; 131,04; 127,84; 127,67; 126,83; 126,64; 100,25; 97,31; 74,67; 74,55; 74,22; 71,42; 59,98; 59,46; 54,47; 53,30; 22,75; 22,30; 20,40; 20,25; 20,22; 17,22; 15,37; 12,30; 11,95. Anal. ber. für $C_{29}H_{34}O_3$ (430,59): C 80,89, H 7,96; gef.: C 80,95, H 7,94.

3-Äthyl-4-[(2-Methoxyäthoxy)methoxy]-1,1,1-triphenyl-2-hexanon (**10f-MEM**). Aus **10f** und MEM-Cl. Schmp. 75–76° (Hexan). 1H -NMR: 7,25 (s, 15 arom. H); 4,46 (s, OCH_2O); 3,72–3,10 (m, H–C(4), H–C(3), OCH_2CH_2O); 3,34 (s, CH_3O); 1,65–1,10 (m, 2 CH_2CH_3); 0,70 und 0,62 (t, $J = 7,5$, CH_2CH_3). Anal. ber. für $C_{30}H_{36}O_4$ (460,62): C 78,23, H 7,88; gef.: C 78,14, H 7,99.

3-[(2-Methoxyäthoxy)methoxy]phenylmethyl-1,1,1-triphenyl-2-pentanon (**10g-MEM**). Aus **10g** und 6 Mol-Äquiv. MEM-Cl. Schmp. 98–99° (EtOH). 1H -NMR: 7,35–6,74 (m, 20 arom. H); 4,87 (d, $J = 9$, PhCH); 4,50 (s, OCH_2O); 3,92–3,24 (m, H–C(3), OCH_2CH_2O); 3,32 (s, CH_3O); 1,46–1,10 (m, CH_2CH_3); 0,76 (t, $J = 7,5$, CH_2CH_3). Anal. ber. für $C_{34}H_{36}O_4$ (508,66): C 80,28, H 7,13; gef.: C 80,45, H 7,18.

Reduktive C-C-Spaltung der Tritylketone mit $LiEt_3H$. – Allgemeine Arbeitsvorschrift. In einem Metallierungskolben wird eine THF-Lsg. des Ketons unter Ar bei -40° mit 3 Mol-Äquiv. $LiEt_3H$ (1M in THF) tropfenweise versetzt und langsam auf RT. erwärmt. Die Lsg. färbt sich nach etwa 1 h rot und wird mit der Zeit dunkelrot (wobei im Falle von **10a-MOM** momentane Färbung auftritt). Der Reaktionsverlauf wird mittels DC verfolgt. Man lässt während 24 h bei RT. rühren und hydrolysiert nach beendeter Reaktion vorsichtig mit ges. Na_2SO_4 -Lsg. Der Niederschlag wird abgetrennt und mehrmals mit Et_2O extrahiert. Das Filtrat und Et_2O -Extrakte werden mit 1N HCl, H_2O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). Die Trennung von Ph_3CH und Alkohol erfolgt nach dem Einengen i. RV. durch chromatographische Filtration über 60 g Kieselgel (Durchmesser 3 cm, Hexan, Hexan/ Et_2O 1:1). Nach dem Einengen i. RV. wird der Rückstand im Kugelrohr destilliert.

3-Methyl-4-decin-1-ol (**14**). Man erhält aus 190 mg (0,46 mmol) **7a** und 1,4 ml $LiEt_3H$ neben 103 mg (90%) Ph_3CH 60 mg (77%) **14**. Sdp. $60^\circ/0,02$ Torr. (Kugelrohr). 1H -NMR: 4,00–3,60 (m, 2H–C(1)); 2,80–2,00 (m, H–C(3), 2H–C(6)); 2,00–1,10 (m, 2H–C(2), 2H–C(7), 2H–C(8), H–C(9), OH); 1,20 (d, $J = 6,5$, CH_3 –C(3)); 0,90 (m, $J = 6,5$, 3H–C(10)). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75,5 MHz): 84,14 (s); 81,53 (s); 61,58 (t); 39,93 (t); 31,12 (t); 28,87 (t); 23,18 (d); 22,22 (t); 21,75 (q); 18,72 (t); 13,96 (q). Anal. ber. für $C_{11}H_{20}O$ (168,28): C 78,51, H 11,98; gef.: C 78,25, H 12,00.

3-(1-Äthoxyäthoxy)-2-methyl-1-butanol (**15a**). Man erhält aus 7,20 mg (1,73 mmol) **10a-EE** und 5,2 ml $LiEt_3H$ 230 mg (76%) **15a** (Diastereomergemisch). Sdp. $60^\circ/0,07$ Torr. (Kugelrohr). 1H -NMR: 4,76 und 4,69 (q, je 1H, $OCHO$); 4,20–3,30 (m, 2H–C(1), H–C(3), OCH_2CH_3); 3,30–2,50 (m, OH); 2,15–1,55 (m, H–C(2)); 1,45–1,10 (m, 3 CH_3); 1,88 und 1,84 (d, $J = 7$, CH_3). ^{13}C -NMR: 99,86 (d); 89,57 (d); 74,80 (d); 72,42 (d); 65,05 (t); 64,83 (t); 61,11 (t); 60,31 (t); 40,28 (2d); 20,66 (q); 20,46 (q); 17,28 (q); 16,44 (q); 15,30 (2q); 12,06 (q); 10,97 (q).

3-(Methoxymethoxy)-2-methyl-1-butanol (**15b**). Man erhält aus 14,4 g (37 mmol) **10a-MOM** und 111 ml $LiEt_3H$ neben 8,4 g (93%) Ph_3CH 5,2 g (95%) **15b**. Sdp. $100^\circ/0,01$ Torr. (Kugelrohr). 1H -NMR: 4,64 (AB-System, $J = 3$, OCH_2O); 3,96–3,62 (m, H–C(3), 2H–C(1)); 3,33 (s, PCH_3); 2,82 (s, OH); 1,90–1,50 (m, H–C(2)); 1,20 (d, $J = 6$, CH_3 –C(3)); 0,95 (d, $J = 6$, CH_3 –C(2)). Anal. ber. für $C_7H_{14}O_3$ (148,20): C 56,73, H 10,88; gef.: C 57,11, H 11,11.

3-[(2-Methoxyäthoxy)methoxy]-2-methyl-1-butanol (**15c**). Man erhält aus 7,3 g (16,87 mmol) **10a-MEM** und 50 ml $LiEt_3H$ neben 3,83 g (93%) Ph_3CH 2,86 g (88,3%) **15c**. Sdp. $105^\circ/0,04$ Torr. (Kugelrohr). 1H -NMR: 4,70 (AB-System, $J = 3$, OCH_2O); 4,00–3,40 (m, 2H–C(1), H–C(3), OCH_2CH_2O); 3,35 (s, CH_3O); 2,78 (br. s, OH); 1,90–1,45 (m, H–C(2)); 1,16 (d, $J = 7,5$, CH_3 –C(3)); 0,86 (d, $J = 7,5$, CH_3 –C(2)). Anal. ber. für $C_9H_{20}O$ (192,26): C 56,22, H 10,49; gef.: C 56,28, H 10,39.

3-[(2-Methoxyäthoxy)methoxy]-2-methyl-1-pentanol (**16**). Man erhält aus **8g** (17,91 mmol) **10b-MEM** und 54 ml $LiEt_3H$ neben 4 g (90%) Ph_3CH 3,30 g (89,5%) **16**. Sdp. $110^\circ/0,01$ Torr. (Kugelrohr). 1H -NMR: 4,78 (s, OCH_2O); 3,90–3,42 (m, H–C(3), 2H–C(1), OCH_2CH_2O); 2,33 (br. s, OH); 2,10–1,70 (m, H–C(2)); 1,70–1,35 (m, CH_2CH_3); 0,94 (t, $J = 6$, CH_2CH_3); 0,82 (d, $J = 6$, CH_3 –C(2)). Anal. ber. für $C_{10}H_{22}O_4$ (206,28): C 58,22, H 10,75; gef.: C 58,24, H 10,70.

3-[(2-Methoxyäthoxy)methoxy]-2-methyl-3-phenyl-1-propanol (**17**). Man erhält aus 6,2 g (12,5 mmol) **10c-MEM** und 38 ml $LiEt_3H$ neben 2,78 g (91%) Ph_3CH 3,00 g (94%) **17**. Sdp. $150^\circ/0,02$ Torr. (Kugelrohr). 1H -NMR: 7,30 (s, 5 arom. H); 4,90 (d, $J = 4$, H–C(3)); 4,60 (AB-System, $J = 4$, OCH_2O); 4,15–3,68 (m, 2H–C(1)); 3,65–3,28 (m, OCH_2CH_2O); 3,34 (s, CH_3O); 3,05 (br. s, OH); 2,20–1,83 (m, H–C(2)); 0,88 (d, $J = 7,5$, CH_3 –C(2)). ^{13}C -NMR: 140,87; 128,08; 127,16; 127,01; 93,39 (t, OCH_2O); 78,07 (d, C(3)); 71,78 (t); 67,20 (t); 64,46 (t, C(1)); 58,80 (q, CH_3O); 42,62 (d, C(2)); 10,97 (q, CH_3 –C(2)). Anal. ber. für $C_{14}H_{22}O_4$ (254,32): C 66,11, H 8,72; gef.: C 65,88, H 8,94.

3-(1-Äthoxyäthoxy)-2-äthyl-1-butanol (**18**). Man erhält aus 2 g (4,65 mmol) **10e-EE** und 25 ml (25 mmol) $LiEt_3H$ 805 mg (91%) **18**. Sdp. $50^\circ/0,02$ Torr. (Kugelrohr). Diese Verbindung wurde ohne Identifizierung zu **22** entschützt.

2-Äthyl-3-[(2'-Methoxyäthoxy)methoxy]-1-pentanol (**19**). Man erhält aus 2,5 g (5,43 mmol) **10f-MEM** und 20 ml (20 mmol) LiEt_3H 1,04 g (87%) **19**. Sdp. $110^\circ/0,01$ Torr. (Kugelrohr). $^1\text{H-NMR}$: 4,74 (s, OCH_2O); 3,88–3,44 (m, H–C(3), 2H–C(1), $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3,38 (s, CH_3O); 2,98 (br. s, OH); 1,86–1,15 (m, H–C(2), 2 CH_2CH_3); 0,86 (t, $J = 6$, 2 CH_2CH_3). Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (220,31): C 59,97, H 10,98; gef.: C 59,68, H 10,87.

2-Äthyl-3-[(2'-methoxyäthoxy)methoxy]-3-phenyl-1-propanol (**20**). Man erhält aus 5,4 g (11 mmol) **10g-MEM** und 40 ml (40 mmol) LiEt_3H neben 2,45 g (91%) Ph_3CH 2,6 g (89%) **20**. Sdp. $120^\circ/0,01$ Torr. (Kugelrohr). $^1\text{H-NMR}$: 7,30 (s, 5 arom. H); 4,96 (d, $J = 4$, H–C(3)); 4,60 (AB-System, $J = 4$, OCH_2O); 4,15–3,70 (m, 2H–C(1)); 3,65–3,36 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3,33 (s, CH_3O); 2,78 (br. s, OH); 2,00–1,35 (m, H–C(2) CH_2CH_3); 1,00 (t, $J = 7,5$, CH_2CH_3). Anal. ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (268,35): C 67,14, H 9,01; gef.: C 66,90, H 8,97.

Hydrolyse der Abspaltungsprodukte 15a und 18. – 1-2-Methyl-1,3-butandiol (**21**) [58]. Zu einer Lsg. von 2 ml MeOH, 1 ml H_2O und 2 Tropfen AcCl bei 0° werden 210 mg (1,19 mmol) **15a** tropfenweise gegeben. Nach einer Reaktionsdauer von 1 h wird MeOH und H_2O über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr bei 110 – 120° und 10 Torr. destilliert. Es resultieren 96 mg (77%) **21**. $^1\text{H-NMR}$: 4,01 (dq, $J = 3$ und 6,5, H–C(3)); 3,8–3,5 (3-Liniensystem, 2H–C(1)); 3,8–3,3 (br., 2 OH); 1,95–1,60 (m, H–C(2)); 1,17 (d, $J = 6,5$, 3H–C(4)); 0,88 (d, $J = 6,5$, CH_3 –C(2)). $^{13}\text{C-NMR}$: 69,59 (d, C(3)); 65,64 (t, C(1)); 40,46 (d, C(2)); 19,45 (q, C(4)); 10,85 (q, CH_3 –C(2)).

1-2-Äthyl-1,3-butandiol (**22**) [58]. Analog der Darstellung von **21** erhält man aus 440 mg (2,3 mmol) **18** 240 mg (88%) **22**. Sdp. $110^\circ/10$ Torr. (Kugelrohr). $^1\text{H-NMR}$: 4,06 (dq, $J = 3$ und 6, H–C(3)); 3,92–3,58 (m, 2H–C(1)); 2,93 (br., 2 OH); 1,80–1,50 (m, H–C(2)); 1,50–1,10 (m, CH_3CH_2 –C(2)); 1,17 (d, $J = 6$, 3H–C(4)); 0,93 (t, $J = 7,5$, CH_3CH_2 –C(2)). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 70,27 (d, C(3)); 63,39 (t, C(1)); 47,11 (d, C(2)); 19,20 (q, C(4)); 18,63 (t, CH_3CH_2 –C(2)); 12,26 (q, CH_3CH_2 –C(2)).

Röntgenstrukturanalyse von 8 bei 180 K. – $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{OSi}$, monoklin, $a = 11,036 \text{ \AA}$, $b = 15,673 \text{ \AA}$, $c = 25,186 \text{ \AA}$, $\beta = 90,88^\circ$, $Z = 8$, $P2_1/c$. Intensitäten wurden auf einem Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer mit Graphitmonochromator ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) aufgenommen. Zwei Kristalle wurden für die Datensammlung verwendet. Von den 5337 gemessenen, unabhängigen Reflexen ($2\theta \leq 44^\circ$) wurden 2107 mit $I > 3\sigma_I$ für die Verfeinerung verwendet. Die Struktur wurde durch «Direct Methods» gelöst [70] und mit dem «full-matrix least-squares»-Verfahren verfeinert [71] (C, O und Si mit anisotropen, H mit isotropen Vibrationsparametern). Die Verfeinerung mit Einheitsgewichten konvergierte bei $R = 0,048$. Fig. 1 zeigt eine Stereoansicht [72] von einem der beiden Moleküle **8** in der asymmetrischen Einheit. Die beiden Moleküle können durch eine Pseudogleitpiegelebene entlang der a-Achse bei $y = 0,137$ ineinander übergeführt werden (Fig. 2). Die Atomparameter wurden im Cambridge Crystallographic Data Centre, Lensfield Road, Cambridge, England, deponiert.

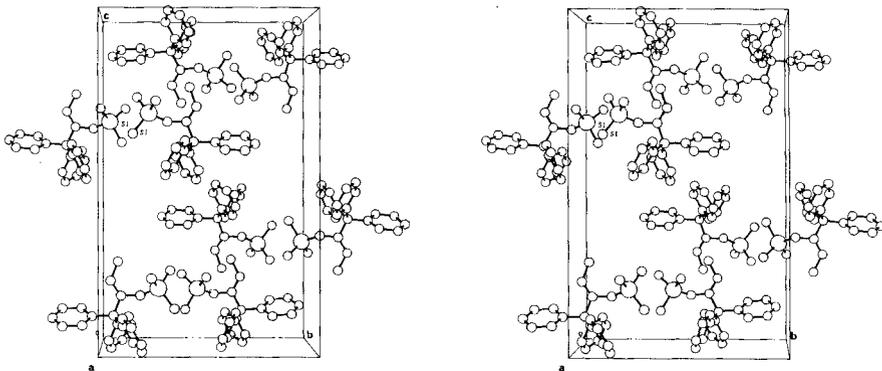


Fig. 2. Stereoansicht der Einheitszelle von **8**

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Seebach, R. Locher, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 1024; *ibid. Int. Ed.* **1979**, *18*, 957; *ibid.* **1981**, *93*, 614; *ibid. int. Ed.* **1981**, *20*, 569.
- [2] D. Seebach, W. Lubosch, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 339; *ibid. Int. Ed.* **1976**, *15*, 313; W. Lubosch, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 102.
- [3] J.-J. Lohmann, D. Seebach, M. A. Syfrig, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 125; *ibid. Int. Ed.* **1981**, *20*, 128; D. Seebach, M. A. Syfrig, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 235; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 248.
- [4] W. Wykypiel, J.-J. Lohmann, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1337.
- [5] R. Schlecker, D. Seebach, W. Lubosch, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 512; D. Seebach, W. Wykypiel, W. Lubosch, H.-O. Kalinowski, *ibid.* **1978**, *61*, 3100.
- [6] R. Schlecker, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1459.
- [7] D. Seebach, M. Yoshifuji, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 643; M. A. Syfrig, Dissertation Nr. 7574, ETH-Zürich, 1984.
- [8] D. Seebach, T. Hassel, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 296; *ibid. Int. Ed.* **1978**, *17*, 274.
- [9] T. Hassel, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2237.
- [10] D. Seebach, J.-J. Lohmann, M. A. Syfrig, M. Yoshifuji, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1963.
- [11] P. Beak, D. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 275; P. Beak, W. J. Zajdel, *ibid.* **1984**, *84*, 471.
- [12] P. Beak, W. J. Zajdel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1010.
- [13] D. Hoppe, F. Lichtenberg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 241; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 239.
- [14] A. I. Meyers, W. F. Rieker, L. M. Fuentes, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2082.
- [15] D. Seebach, D. Enders, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 1; *ibid. Int. Ed.* **1975**, *14*, 15.
- [16] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 427; *ibid. Int. Ed.* **1979**, *18*, 399.
- [17] C. H. Heathcock, in 'Asymmetric Synthesis', Ed. J. D. Morrison, Academic Press, New York, 1984, Vol. 3, S. 111, 125 und 126.
- [18] D. A. Evans, *Aldrichim. Acta* **1983**, *15*, 23; D. A. Evans, J. v. Nelson, T. R. Taber, *Topics Stereochem.* **1982**, *13*, 1.
- [19] S. Masamune, W. Choy, *Aldrichim. Acta* **1982**, *15*, 47.
- [20] H. O. House, D. S. Crumrine, A. Y. Teranishi, H. D. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3310.
- [21] P. G. Gassman, J. T. Lumb, F. V. Zalar, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 946; P. G. Gassman, P. K. G. Hodgson, R. J. Balchunis, *ibid.* **1976**, *98*, 1275.
- [22] H. C. Brown, S. C. Kim, *Synthesis* **1977**, 635.
- [23] E. J. Corey, D. E. Cane, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3405.
- [24] H. Wieland, A. Hintermaier, I. Dennstedt, *Liebigs Ann. Chem.* **1927**, *452*, 1.
- [25] J. Greene, H. P. Zook, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3629; J. Greene, Dissertation, Pennsylvania State University, 1958, und dort zit. Literatur.
- [26] J. Cason, F. J. Schmitz, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1293.
- [27] A. Meisters, T. Mole, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 1655; E. A. Jeffery, A. Meisters, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *82*, 307.
- [28] D. Seebach, A. Hidber, *Chimia* **1983**, *37*, 449.
- [29] D. Seebach, Th. Weller, G. Protschuk, A. K. Beck, M. S. Hoekstra, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 716.
- [30] G. H. Posner, *Org. React.* **1972**, *19*, 1; G. H. Posner, in 'An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents', J. Wiley & Sons, New York, 1980.
- [31] E. J. Corey, D. J. Beames, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7210.
- [32] H. C. Brown, J. A. Sinclair, G. A. Molander, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 954.
- [33] J. Schwartz, D. B. Carr, R. T. Hansen, F. M. Dayrit, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3053.
- [34] M. Julia, Ch. Descoins, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 2541; W. Parker, R. Ramage, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1722.
- [35] P. Knochel, D. Seebach, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3232; D. Seebach, P. Knochel, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 261.
- [36] C. H. Heathcock, Ch. T. Buse, W. A. Kleschick, M. C. Pirrung, J. E. Sohn, J. Lampe, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1066.
- [37] D. Seebach, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 696; *ibid. Int. Ed.* **1982**, *21*, 654.
- [38] R. E. Ireland, R. H. Mueller, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2868.
- [39] Th. Laube, Dissertation Nr. 7649, ETH-Zürich, 1984; D. Seebach, in 'Crystal Structures and Stereoselective Reactions of Organic Lithium Derivatives', Proceeding of the R. A. Welch Foundation Conference, Houston, November 7-9, 1983, published by the Welch Foundation, Houston, Texas, 1984.

- [40] C. M. Heathcock, M. C. Pirrung, J. E. Sohn, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4294.
- [41] D. Seebach, M. Ertas, unveröffentlichte Versuche, ETH-Zürich, 1984.
- [42] D. Seebach, J. Goliński, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1413.
- [43] F. W. Semmler, *Chem. Ber.* **1906**, *39*, 2577; A. Haller, E. Bauer, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1909**, *148*, 70; K. E. Hamlin, A. W. Weston, *Org. React.* **1957**, *9*, 1.
- [44] E. Bergmann, *J. Chem. Soc.* **1936**, *1*, 412.
- [45] R. C. Fuson, M. T. Mon, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 756.
- [46] D. J. Cram, in 'Fundamentals of Carbanion Chemistry', Academic Press, New York, 1965, S. 138.
- [47] H. Biltz, *Liebigs Ann. Chem.* **1897**, *296*, 219.
- [48] M. Sutter, Diplomarbeit, ETH-Zürich, 1980.
- [49] J. v. Liebig, *J. Liebigs Ann. Chem.* **1838**, *25*, 27.
- [50] A. Favoriskii, *J. Prakt. Chem.* **1895**, *51*, 533; A. S. Kende, *Org. React.* **1960**, *11*, 261.
- [51] J. Rokach, R. N. Young, M. Kakushima, C. K. Lau, R. Sequin, R. Frenette, Y. Guindon, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 979.
- [52] E. Demole, P. Enggist, M. Stoll, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 24; E. Demole, P. Enggist, *ibid.* **1969**, *52*, 933; E. Gildemeister, Fr. Hoffmann, in 'Die Etherischen Öle', Academic Verlag, Berlin, 1959, Band V, 4. Aufl., S. 298.
- [53] H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1669.
- [54] H. C. Brown, S. C. Kim, S. Krishnamurthy, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1.
- [55] T. W. Greene, in 'Protective Groups in Organic Synthesis', J. Wiley and Sons, New York, 1981.
- [56] E. J. Corey, J.-L. Gras, P. Ulrich, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 809.
- [57] E. L. Eliel, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 1.
- [58] A. W. Bogatskij, Ju. Ju. Samitow, A. I. Gren, S. G. Sobolewa, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 489.
- [59] F. G. Riddell, in 'The Conformational Analysis of Heterocyclic Compounds', Academic Press, New York, 1980, S. 70.
- [60] E. J. Corey, D. H. Hua, S. P. Seitz, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3.
- [61] D. R. Williams, S. Sakdarat, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3965.
- [62] J. H. Rigby, J. Z. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1429.
- [63] Ch. Bocard, M. Hellin, M. Davidson, F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 490.
- [64] M. Delmas, *Synthesis* **1980**, 871.
- [65] S. Thaisrivongs, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7407; H. Estermann, Diplomarbeit, ETH-Zürich, 1983.
- [66] M. A. Sutter, D. Seebach, *J. Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 939.
- [67] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- [68] W. G. Kofron, L. M. Baclawski, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1879.
- [69] H. C. Brown, R. Bernheimer, K. J. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1280.
- [70] A. M. Sheldrick, in 'SHELXS-84. A pre-release version of the structure-solving program SHELX-84'.
- [71] J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson, S. R. Hall, in 'The X-RAY System, Version of June 1972. Technical Report 192'. Computer Science Centre, University of Maryland, MD.
- [72] C. K. Johnson, in 'ORTEP, Report ORNL-3794', Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.