

## 32. Tritylketone und Tritylenone. Beiträge zur sterisch erzwungenen *Michael*-Addition und zur diastereoselektiven Aldol-Addition<sup>1)</sup>

von Dieter Seebach\*, Mümtaz Ertaş<sup>2)</sup>, Rita Locher<sup>3)</sup> 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 CrO<sub>3</sub> oxidation (*Scheme 1*, **2a–f**). Tritylenones are obtained from the saturated ketones and aldehydes or ketones, preferably by (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al-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  $\alpha$ -carbonyl center) by lithium triethylborohydride to furnish, after aqueous workup, primary alcohols and Ph<sub>3</sub>CH (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 d<sup>1</sup>-Reagenzien des Typs **A** verwendet [2–10]. Diese vor allem auch von den Arbeitsgruppen von *Beak* [11] [12], *Hoppe* [13] und *Meyers*<sup>4)</sup> entwickelte Methode der Umpolung [15] [16] hat sich als sehr nützlich erwiesen<sup>5)</sup>. 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

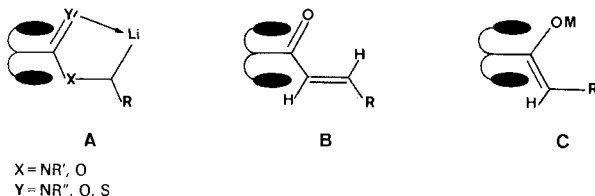
<sup>1)</sup> Teilweise in vorläufigen Mitteilungen publiziert [1].

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

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

<sup>4)</sup> *Meyers et al.* verwenden Formamidine R<sub>2</sub>N–CH=NR' mit sperriger R'-Gruppe, die auch zur asymmetrischen Induktion verwendet werden kann (s. [14] und die dort zit. früheren Arbeiten).

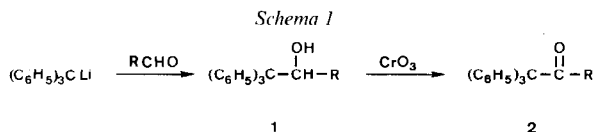
<sup>5)</sup> Für Übersichtsartikel und Arbeiten mit ausführlichen Literaturlisten s. [10] [11] bzw. [12–14].



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 Carbonylgruppe<sup>2)</sup> 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  $\alpha^3$ -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 sein<sup>6)</sup>. *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

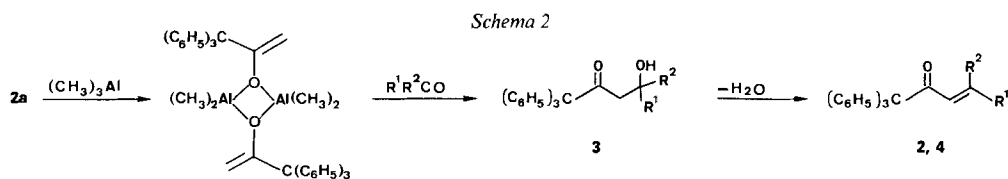


	<b>1</b>	<b>2</b>
<b>a</b> R = CH <sub>3</sub>	50%	96%
<b>b</b> R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62%	95%
<b>c</b> R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	67%	91%
<b>d</b> R = CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	69%	96%
<b>e</b> R = CH=CHCH <sub>3</sub>	53%	15%
<b>f</b> R = CH=CHC <sub>6</sub>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

<sup>6)</sup> 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  $\text{Ph}_3\text{CH}$  problemlos durch Filtration über Kieselgel getrennt werden<sup>7)</sup>.

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 Lithiumenolat<sup>7)</sup>. 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 angegeben<sup>8)</sup>. 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 <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Produkte	Ausb. [%] <b>2a</b> → <b>4</b> bzw. <b>2e</b>
Acetaldehyd	CH <sub>3</sub>	H	<b>3a</b> , <b>2e</b>	94
Crotonaldehyd	CH=CH-CH <sub>3</sub>	H	<b>3b</b> , <b>4b</b>	55
Aceton	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>3c</b> , <b>4c</b>	84
Acetophenon	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>3d</b> , <b>4d</b>	55
Propiophenon	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>3e</b> , <b>4e</b>	50

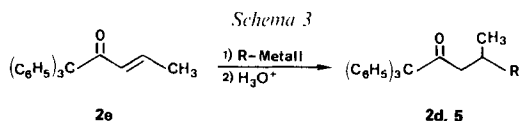
Damit standen uns die zur Erzeugung von Enolaten und zur Durchführung der *Michael*-Additionen nötigen Tritylketone bzw. Tritylenone in guten Ausbeuten zur Verfügung. Die zuletzt genannte Reaktion wird im folgenden zuerst besprochen, weil sie nur so durchgeführt wurde, dass keine diastereoisomeren Produkte 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  $-50^\circ$  mit 1,05 Äquiv. des Nucleophils versetzt; das Lithiumacetylid wurde dabei zunächst aus dem endständigen Acetylen und BuLi erzeugt, und die entstandene Lösung auf  $-50^\circ$  gekühlt und durch einen *Teflon*-Schlauch in eine bei der gleichen Temperatur gerührte Lösung des Enons gedrückt<sup>9)</sup>. Die mit dem Triphenylpentanon **2e** (→**2d**, **5**), die mit dem Tetra-

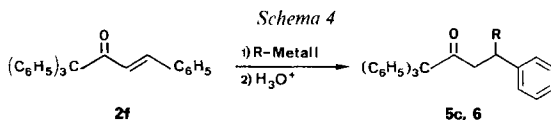
<sup>7)</sup> Höhere Homologe stellten wir auch aus **2a** durch Alkylierung des mit BuLi erzeugten Enolates in guten Ausbeuten her<sup>3)</sup>.

<sup>8)</sup> Das Addukt an Cyclohexanon liefert bei der Dehydratisierung ein Gemisch aus dem konjugierten Keton und dem Isomeren mit endocyclischer Doppelbindung<sup>3)</sup>.

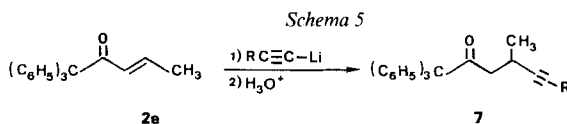
<sup>9)</sup> Eine ausführliche Beschreibung dieser Arbeitstechnik ist in einem Übersichtsartikel über Tieftemperaturreaktionen [28] und in [29] beschrieben.



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



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

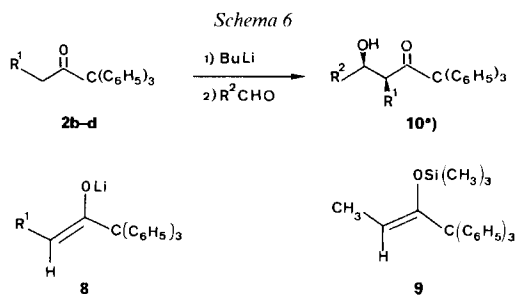


R-C≡C-Li	7	Ausbeute [%]
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -C≡C-Li	<b>a</b>	86
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C≡C-Li	<b>b</b>	88
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -C≡C-Li	<b>c</b>	65
CH <sub>3</sub> O-CH <sub>2</sub> -C≡C-Li	<b>d</b>	67
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=C≡C-Li	<b>e</b>	32
$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{(CH}_3\text{)}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-Li} \end{array}$	<b>f</b>	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 sein<sup>10)</sup> (s. vor allem auch den *Abschnitt E* über die Spaltung der Tritylketone).

<sup>10)</sup> 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**)<sup>11</sup>). 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	<b>10</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausbeute nach Reinigung	Anteil [% ds] und Konfiguration des Haupt-Diastereomeren laut <sup>13</sup> C-NMR
<b>2b</b>	Acetaldehyd	<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	93	≥ 99 ( <i>u</i> ) <sup>b)</sup>
<b>2b</b>	Propionaldehyd	<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86	≥ 99 ( <i>u</i> ) <sup>c)</sup>
<b>2b</b>	Benzaldehyd	<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	99	≥ 99 ( <i>l</i> ) <sup>b)</sup>
<b>2b</b>	<i>p</i> -Formylbenzonnitril	<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	NC–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	83	≥ 96 ( <i>l</i> ) <sup>d)</sup>
<b>2c</b>	Acetaldehyd	<b>e</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	96	≥ 97 ( <i>u</i> ) <sup>e)</sup>
<b>2c</b>	Propionaldehyd	<b>f</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	94	≥ 97 ( <i>u</i> ) <sup>e)</sup>
<b>2c</b>	Benzaldehyd	<b>g</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	92	≥ 99 ( <i>l</i> ) <sup>e)</sup>
<b>2d</b>	Acetaldehyd	<b>h</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	67	≥ 96 ( <i>u</i> ) <sup>e, f)</sup>
<b>2d</b>	Benzaldehyd	<b>i</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	53	≥ 95 ( <i>l</i> ) <sup>e, f)</sup>

<sup>a)</sup> Die Konfiguration der racemischen Produkte ist mit *u* zu spezifizieren [37], wenn R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, mit *l* bei R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder *p*-NC–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. Die Trivialnomenklatur der Aldole [17–19] gibt den Produkten **10** die «erythro»- oder «syn»-Konfiguration.

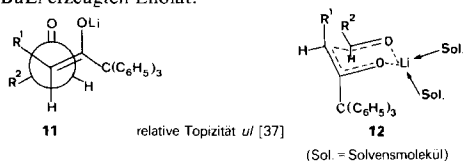
<sup>b)</sup> Rohprodukt, Vergleich mit anderem Diastereomeren.

<sup>c)</sup> Nach der Chromatographie.

<sup>d)</sup> Rohprodukt.

<sup>e)</sup> Nach Umkristallisation.

<sup>f)</sup> 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**, R<sup>1</sup> = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) und dann mit Acetaldehyd bzw. Benzaldehyd. Die Diastereoselektivität der Aldoladdition war dabei ebenso hoch wie mit dem aus **2d** und BuLi erzeugten Enolat.



<sup>11)</sup> 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 Lithiumaldolate<sup>12)</sup> vor der Aufarbeitung auf *ca.*  $-10^\circ$  aufwärmen lässt oder die Umsetzung z. B. bei  $-20^\circ$  durchführt<sup>13)</sup>.

Die Konfiguration<sup>14)</sup> 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.

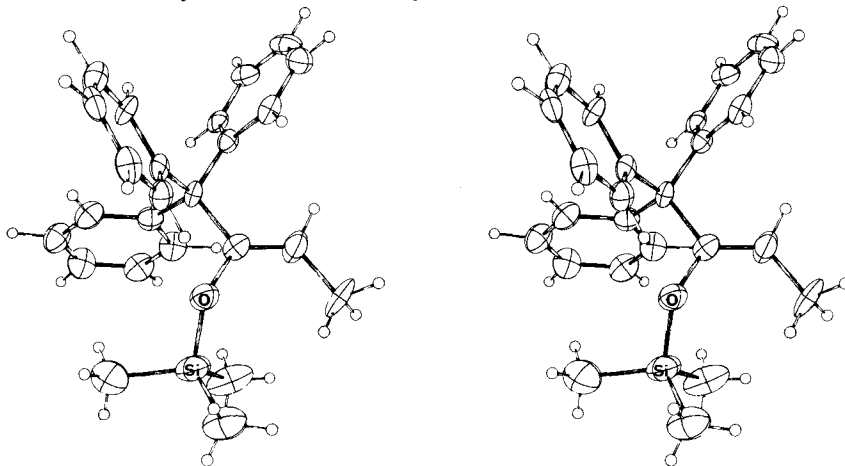


Fig. 1. Stereoansicht eines der beiden Moleküle **8** in der asymmetrischen Einheit. Die Ellipsoide schliessen 50% der Elektronendichte ein. Die Si,O-Bindung steht näherungsweise senkrecht zur Doppelbindungsebene der Enolatome  $\text{C}=\text{C}-\text{O}$ , was im vorliegenden Fall nicht die Folge eines 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  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe und die Hochfeldverschiebung [40] gewisser  $^{13}\text{C}$ -Signale der als Hauptprodukte<sup>15)</sup> oder ausschliesslich gebilde-

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

<sup>13)</sup> 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 Aldolate<sup>11)</sup> 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).

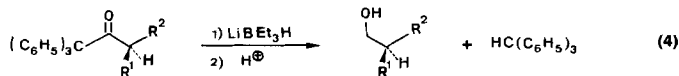
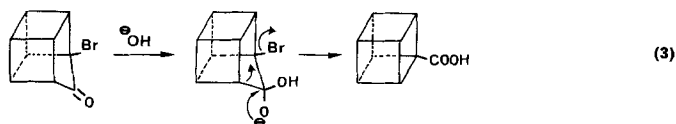
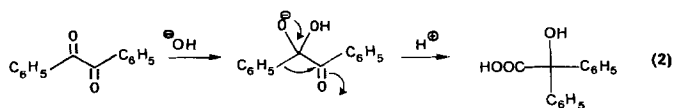
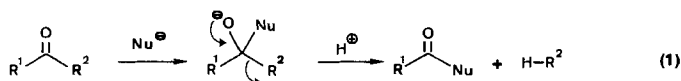
<sup>14)</sup> (*E*)- und (*Z*)-Konfigurationen von Lithiumenolaten wurden bisher a) durch Verätherung oder Silylierung und  $^1\text{H}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -NMR-Analyse abgeleitet (s. die Diskussion in [36] und die dort zit. Arbeiten von F. Bohmann, H. O. House und M. Stiles), b) aus dem sterischen 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.

<sup>15)</sup> In den meisten Rohproduktspektren der Verbindungen **10** ist nur ein einziges Diastereomeres durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie unter Routinebedingungen (Varian EM 390 bzw. CFT 20 Geräte) nachweisbar. Bei Versuchen mit Al-Enolaten<sup>2)</sup> [41] isolierten wir aber auch in grösseren Mengen oder als Hauptprodukt jeweils das Diastereomere mit umgekehrter Konfiguration, so dass der Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren möglich wurde.

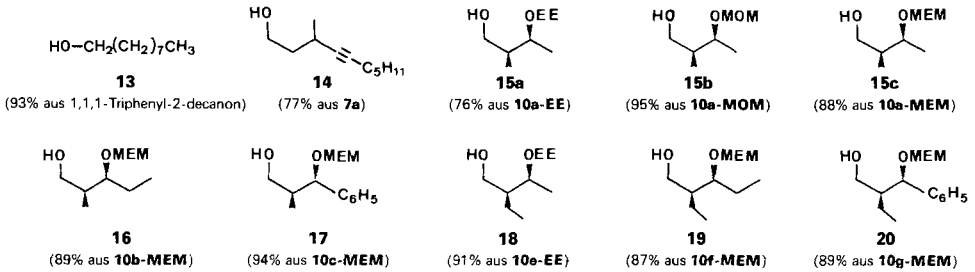
ten Diastereomeren beobachtet wird. Zum anderen wurden aus den unten beschriebenen Spaltprodukten der Verbindungen **10c** und **10e** Dioxane hergestellt, deren Konfiguration NMR-spektroskopisch bewiesen wurde, in Übereinstimmung mit der in Formel **10** angegebenen Konfiguration der Aldole. Damit kann 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  $R^2$ , ist ebenfalls beobachtet worden<sup>16–18</sup>) [21] [25] [44–47]. Auch die in *Gl. 2* skizzierte Benzylsäureumlagerung [49] und die *Favorskii-Umlagerung* nicht enolisierbarer  $\alpha$ -Halogenketone nach *Gl. 3* [49] [50] sind Beispiele für C,C-Spaltungen über tetraedrische Zwischenprodukte. Die meist

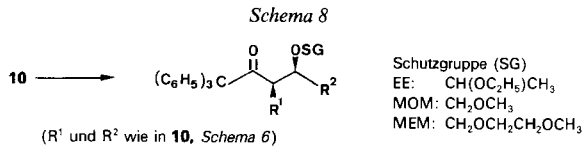
Schema 7



- <sup>16)</sup> 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.
- <sup>17)</sup> 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.
- <sup>18)</sup> Schliesslich sind auch die Acetessigester-Synthese von Carbonsäuren unter Säurespaltung, die *Retroaldol*-, 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  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe eintreten. Auch die Dreifachbindung in  $\gamma,\delta$ -Stellung der Tritylketone **7** musste die Spaltungsbedingungen überstehen. Nach vielen Versuchen mit den verschiedensten Reagenzien<sup>19)</sup> erwies sich die in *Gl. 4* angegebene Spaltung mit dem als «Supernucleophil» von *Brown* eingeführten [53] [54], auch zur reduktiven Spaltung von sperrigen Carbonsäureamiden<sup>20)</sup> 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 Acetalschutzgruppen<sup>21)</sup> 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

<sup>19)</sup> So konnten die folgenden Spaltungen mit mehr oder weniger grossem Erfolg durchgeführt werden<sup>3)</sup>: 1,1,1-Triphenyl-2-decanon und *t*-BuOK/H<sub>2</sub>O/THF [21] zu Nonansäure (96%); dasselbe Keton wurde durch Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> zu 1,1,1-Triphenyl-2-decanol und Behandlung dieses Alkohols mit KH in über 90% Ausbeute zu Ph<sub>3</sub>CH und nicht identifizierten Produkten gespalten; LiAlH<sub>4</sub> spaltet das gleiche Keton, sowie 1,1,1-Triphenylpropanon in Pyridin als Lösungsmittel unter Bildung von Ph<sub>3</sub>CH. 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/H<sub>2</sub>O [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.

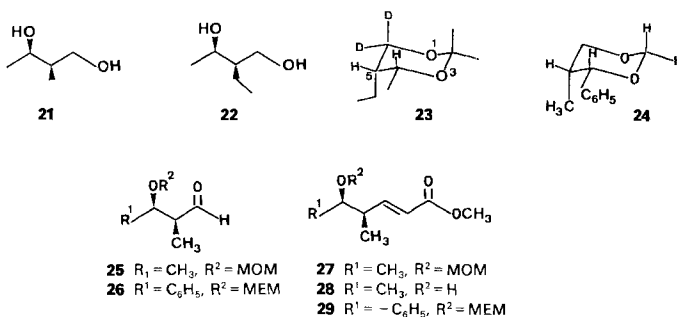
<sup>20)</sup> Wir liessen uns bei der Suche nach dem geeigneten Spaltreagenz ganz allgemein von der Tatsache leiten, dass Ph<sub>3</sub>CH und sekundäre Amine vergleichbare pK<sub>s</sub>-Werte haben, und damit ähnliche Eigenschaften als anionische Abgangsgruppen besitzen sollten.

<sup>21)</sup> 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  $\text{Ph}_3\text{CH}$  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  $\alpha$ -Stellung eintritt – eine bemerkenswerte Umkehrung der Selektivität gegenüber  $\text{BuLi}$ , 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  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Varian CFT 20 Spektrometer) keine nachweisbare Menge der *u*-Isomeren enthielten. Mit Lithium-triäthylbordeuterid wurde aus **10e**-EE ausserdem ein Dideutero-diol hergestellt<sup>22</sup>). Zur Konfigurationszuordnung wurde dieses vom Aldol **10e** abgeleitete Diol mit 2,2-Dimethoxypropan zum Dioxan **23** acetalisiert, in dessen  $^1\text{H}$ -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 beweist<sup>23</sup>). Dasselbe gilt für das Dioxan **24**, welches sich von **10c** ableitet und beim Behandeln des MEM-geschützten Diols **17** mit  $\text{ZnBr}_2$  entsteht<sup>24</sup>). 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



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

<sup>23</sup>) 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-Konformeren vorhanden.

<sup>24</sup>) 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.  $\text{ZnBr}_2$  zu **24** und 2-Methyl-3-phenyl-1,3-propandiol im Verhältnis 3:1 ( $^1\text{H}$ -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:  $\text{Ph}_3\text{CH}$  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. Brandenburg* (100 MHz  $^1\text{H}$ -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* ( $^{13}\text{C}$ -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 ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit den Geräten *Varian EM-390*, *Varian HA-100*, die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit *Varian CFT-20*, *Varian XL-100* bzw. *Bruker WM 300* gemessen; als Lsgm. diente  $\text{CDCl}_3$ . Alle chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -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  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder KOH destillierte Verbindungen benutzt. THF wurde unmittelbar vor Gebrauch unter Ar über  $\text{LiAlH}_4$  destilliert. Abs. Toluol wurde unter Ar über  $\text{CaH}_2$  destilliert. Folgende metallorganischen Reagenzien wurden von der *Metallgesellschaft* (Frankfurt) bezogen: BuLi (ca. 1,6M Lösung in Hexan); MeLi (ca. 5proz. Lösung in  $\text{Et}_2\text{O}$ ), *sec*-BuLi (ca. 20proz. Lösung in  $\text{Et}_2\text{O}$ /Benzol). Die Gehaltsbestimmung erfolgte nach der «Diphenylsessigsäure-Methode» [68]. Im

weiteren wurden verwendet:  $\text{LiEt}_3\text{H}$  (EGA, 1M in THF),  $\text{LiEt}_3\text{D}$  (EGA, 1M in THF),  $\text{AlMe}_3$  (Alfa, 25proz. in Hexan,  $d = 0,752$ ),  $\text{MeMgCl}$  (EGA, 3M in THF),  $\text{MeMgBr}$  (Cilag, ca. 40proz. in  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 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)  $\text{Ph}_3\text{CH}$  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.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gegossen. Nach Neutralisation mit 2N HCl extrahiert man die wässr. Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $4 \times 50$  ml). Die vereinigten org. Phasen werden nach dem Waschen mit 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) 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  $\text{Ph}_3\text{CH}$ . Im System Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  5:1 erhält man den gewünschten Alkohol als Öl, welches beim Stehen langsam kristallisiert. Das Säulenfüllmaterial kann nach Extraktion mit  $\text{Et}_2\text{O}$  für vier weitere Chromatographien verwendet werden.

*1,1,1-Triphenyl-2-propanol (1a).* Die Reaktion zwischen 12,2 g (50 mmol)  $\text{Ph}_3\text{CH}$  und 4,35 ml (77 mmol) Acetaldehyd ergibt neben 4,95 g (40,5%)  $\text{Ph}_3\text{CH}$  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)  $\text{Ph}_3\text{CH}$  und 3,3 ml (45,5 mmol) Propionaldehyd ergibt neben 2,03 g (20,4%)  $\text{Ph}_3\text{CH}$  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)  $\text{Ph}_3\text{CH}$  und 15 ml (166,6 mmol) Butanal ergibt neben 6,11 g (30,3%)  $\text{Ph}_3\text{CH}$  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).*  $\text{Ph}_3\text{CH}$  (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%)  $\text{Ph}_3\text{CH}$  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)  $\text{Ph}_3\text{CH}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  und extrahiert mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $4 \times 40$  ml). Die vereinigten org. Phasen werden nach dem Waschen mit 50 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. und 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Nach dem Einengen i. RV. wird der überschüssige Zimtaldehyd i. V. abdestilliert. «Flash»-Chromatographie (Durchmesser 5 cm, Hexan, Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  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  $\text{CrO}_3$ .** – *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)  $\text{CrO}_3$  in 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 8 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{H}_2\text{O}$  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)  $\text{CrO}_3$  in 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 8 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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)  $\text{CrO}_3$  in 20,5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 5,7 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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)  $\text{CrO}_3$  in 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 8 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 CrO<sub>3</sub> (5 mmol) in 25 ml H<sub>2</sub>O und 6,2 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter kräftigem Rühren versetzt. Nach beendeter Reaktion giesst man die resultierende, grüne Suspension vorsichtig in ein Gemisch von 100 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und 100 ml 2M NaOH und extrahiert mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 × 50 ml). Die vereinigten org. Phasen werden nach dem Waschen mit 100 ml H<sub>2</sub>O getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und i. RV. eingengt. «Flash»-Chromatographie des Rohproduktes über 50 g Kieselgel (Durchmesser 3 cm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan 3:1) ergeben 770 mg (82,8%) **2f** vom Schmp. 153–154° (EtOH). Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O (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(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 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. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. und rührt ca. 30 min. Nach Abfiltrieren über Celite wird die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (4 × 50 ml), die vereinigten org. Phasen mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., mit ges. NaCl-Lsg. und mit H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) 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 H<sub>2</sub>O, extrahiert mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 × 50 ml) und wäscht die vereinigten org. Phasen mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und H<sub>2</sub>O. Nach dem Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) wird i. RV. eingengt. Es resultieren 5,22 g (94,3% über beide Stufen) des kristallinen Ketons **2e** vom Schmp. 177° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). **3a**: Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (330,43): C 83,60, H 6,71; gef.: C 83,65, H 6,79. **2e**: Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O (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(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und 1 ml (12,14 mmol) Crotonaldehyd resultieren 2,29 g (71,7%) kristallines **3b** vom Schmp. 135–136° (Et<sub>2</sub>O). Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (356,47): C 84,24, H 6,79; gef.: C 84,14, H 6,88. Die H<sub>2</sub>O-Abspaltung von 1,83 g (5,13 mmol) **3b** ergibt nach der «Flash»-Chromatographie (Durchmesser 3 cm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan 3:1) 1,34 g (77,3%) **4b** vom Schmp. 192° (Et<sub>2</sub>O). Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O (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) AlMe<sub>3</sub> und 1,5 ml (20,4 mmol) Aceton führt zu **3c**. Nach der H<sub>2</sub>O-Abspaltung erhält man 4,01 g (83,6% über beide Stufen) **4c** vom Schmp. 142–143° (Et<sub>2</sub>O). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O (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) AlMe<sub>3</sub> und 0,55 ml (4,70 mmol) Acetophenon ergibt nach der «Flash»-Chromatographie (Durchmesser 3 cm, Et<sub>2</sub>O/Pentan 3:7) 1,25 g (73,4%) **3d** vom Schmp. 101–102° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). Anal. ber. für C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (406,52): C 85,68, H 6,45; gef.: C 85,57, H 6,51. Die H<sub>2</sub>O-Abspaltung führt zu 870 mg (73,4%) **4d** vom Schmp. 150° (AcOEt). Anal. ber. für C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O (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(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und 1,45 ml (10,9 mmol) Propiophenon erhält man nach der H<sub>2</sub>O-Abspaltung des Hydroxyketons **3e**, 2,1 g (50,2%) **4e** vom Schmp. 130° (Et<sub>2</sub>O). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O (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 H<sub>2</sub>O und extrahiert mit Et<sub>2</sub>O (4 × 50 ml). Die vereinigten org. Phasen werden nach dem Waschen mit ges. NaCl-Lsg. getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und i. RV. eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch «Flash»-Chromatographie über 60 g Kieselgel (Durchmesser 3 cm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/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. CH<sub>3</sub>MgBr. Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O (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 C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O (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 C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O (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 C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>O (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 C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>OS<sub>2</sub> (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 C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>O (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 C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>OS<sub>2</sub> (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 H<sub>2</sub>O und extrahiert die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O (4 × 50 ml). Die vereinigten org. Phasen werden nach dem Waschen mit ges. NaCl-Lsg. getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und i. RV. eingeeengt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation oder durch «Flash»-Chromatographie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/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 (CCl<sub>4</sub>): 3085, 3060, 3030, 2960, 2930, 2870, 2855, 1712, 1595, 1495, 1450, 1410, 1380, 1345, 1270, 1095, 1035. <sup>1</sup>H-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*, CH<sub>3</sub>–C(4), 3H–C(11)). <sup>13</sup>C-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<sup>+</sup>, C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O), 380 (< 1), 244 (38), 243 (100), 228 (8), 215 (5), 165 (40), 81 (5). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O (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° (Et<sub>2</sub>O/Hexan). IR (KBr): 3060, 3030, 2980, 2930, 2900, 1702, 1595, 1490, 1448, 1415, 1342, 1120, 1095, 1005. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, 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, CH<sub>3</sub>–C(4)). <sup>13</sup>C-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<sup>+</sup>, C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>O), 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 C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>O (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 (Et<sub>2</sub>O). Dickflüssiges Öl. IR (CCl<sub>4</sub>): 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. <sup>1</sup>H-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 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N); 1,03 (*t*, *J* = 7, 2 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N); 0,93 (*d*, *J* = 6,5, CH<sub>3</sub>–C(4)). <sup>13</sup>C-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<sup>+</sup>, C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>NO), 408 (3, M<sup>+</sup> – 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 C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>NO (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 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/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*, CH<sub>3</sub>O); 3,05–2,20 (*m*, 2H–C(3), H–C(4)); 0,93 (br. *d*, *J* = 7, CH<sub>3</sub>–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 ( $M^+$ , C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>), 351 ( $M^+ - 31$ ), 244, 243, 228, 215, 166, 165, 139, 115, 91, 79, 41. Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (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 (Et<sub>2</sub>O/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 CH<sub>3</sub>–C(7)); 0,91 (br. *d*, *J* = 7, CH<sub>3</sub>–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 CH<sub>3</sub>–C(7)); 21,55 (*d*, C(4)); 20,42 (*q*, CH<sub>3</sub>–C(4)). MS: 396 (< 1,  $M^+$ , C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>), 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 C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (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 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/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, CH<sub>3</sub>–C(4)); 0,15 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si).  $^{13}\text{C-NMR}$  (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*, CH<sub>3</sub>–C(4)); 0,70 (*q*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si). MS: 410 (1,  $M^+$ , C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>Si), 395 (1,  $M^+ - 15$ ), 244 (19), 243 (100), 228 (3), 166 (3), 165 (25), 109 (2), 97 (4), 73 (2). Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>Si (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 Me<sub>3</sub>SiCl 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 NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gegossen und die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (4 × 50 ml). Die vereinigten org. Phasen werden nach dem Waschen mit H<sub>2</sub>O getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) 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*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si).  $^{13}\text{C-NMR}$  (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*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si). Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>Si (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. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. gegossen und die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (4 × 50 ml). Die vereinigten org. Phasen werden nach dem Waschen mit 100 ml H<sub>2</sub>O getrocknet MgSO<sub>4</sub> 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, CH<sub>3</sub>–C(3)), CH<sub>3</sub>–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*, CH<sub>3</sub>–C(3)). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O (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/Et<sub>2</sub>O).  $^1\text{H-NMR}$ : 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, CH<sub>3</sub>–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 C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (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, CH<sub>3</sub>–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 C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (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). <sup>1</sup>H-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, CH<sub>3</sub>–C(3)). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub> (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). <sup>1</sup>H-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*, CH<sub>2</sub>); 0,92 (*d*, *J* = 7, 3H–C(5)); 0,74 (*t*, *J* = 7, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-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 C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (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). <sup>1</sup>H-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 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0,72 (*t*, *J* = 7, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0,60 (*t*, *J* = 7, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Anal. ber. für C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (372,51): C 83,83, H 7,58; gef.: C 83,72, H 7,57.

1-3-( $\alpha$ -Hydroxybenzyl)-1,1,1-triphenyl-2-pentanone (**10g**). Aus **2c** und Benzaldehyd. Schmp. 127–128° (EtOH). <sup>1</sup>H-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*, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0,28 (*t*, *J* = 7, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (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). <sup>1</sup>H-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(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,08 (*d*, *J* = 6, CH<sub>3</sub>–C(4)); 0,88, 0,76 (*d*, *J* = 7,5, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Anal. ber. für C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (372,51): C 83,83, H 7,58; gef.: C 83,61, H 7,56.

1-3-( $\alpha$ -Hydroxybenzyl)-4-methyl-1,1,1-triphenyl-2-pentanone (**10i**). Aus **2d** und Benzaldehyd. Schmp. 136–137° (EtOH). <sup>1</sup>H-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(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,84 (*d*, *J* = 7,5, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**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 CF<sub>3</sub>COOH versetzt und die Lsg. wird 5 Tg. bei RT. gerührt. Man gießt in 100 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und extrahiert mit Et<sub>2</sub>O (3  $\times$  50 ml). Nach dem Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wird i. RV. eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch «Flash»-Chromatographie (Durchmesser 3 cm, Hexan/Et<sub>2</sub>O 3:1). Es resultieren 835 mg (73%) **10a-EE** als dickflüssiges Öl (Diastereomerenmisch.). <sup>1</sup>H-NMR: 7,50–7,00 (*m*, 15 arom. H); 4,5 und 4,36 (*q*, *J* = 6, OCH(CH<sub>3</sub>)O); 3,75–2,75 (*m*, H–C(3), H–C(4), OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,35–0,75 (*m*, 4 CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-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 C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> (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  $\beta$ -Hydroxyketon in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (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 H<sub>2</sub>O und extrahiert die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O (4  $\times$  50 ml). Die vereinigten org. Phasen werden nach dem Waschen mit 1N HCl, H<sub>2</sub>O und ges. NaCl-Lsg. getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) 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). <sup>1</sup>H-NMR: 7,32 (*s*, 15 arom. H); 4,52 (*AB*-System, *J* = 6, OCH<sub>2</sub>O); 3,72–3,34 (*m*, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,30 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 3,12 (*dq*, *J* = 3, H–C(3)); 2,84–2,65 (*m*, H–C(4)); 1,50–1,10 (*m*, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,00 (*d*, *J* = 6, CH<sub>3</sub>–C(3)); 0,58 (*t*, *J* = 7,5, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Anal. ber. für C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (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). <sup>1</sup>H-NMR: 7,30–6,86 (*m*, 20 arom. H); 4,50 (*d*, H–C(4)); 4,48 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 3,80–3,22 (*m*, H–C(3), OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,26 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 1,00 (*d*, *J* = 6, CH<sub>3</sub>–C(3)). Anal. ber. für C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (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 CF<sub>3</sub>COOH 2,19 g (88,1%) **10e-EE** als Diastereomerenmisch. <sup>1</sup>H-NMR: 7,36–7,06 (*m*, 15 arom. H); 4,59 und 4,44 (*q*, *J* = 6, OCH(CH<sub>3</sub>)O); 3,78–3,02 (*m*, H–C(3), H–C(4), OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,22–0,96 (*m*, 3 CH<sub>3</sub>); 0,72 und 0,69 (*t*, *J* = 7, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-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  $-40^\circ$  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)  $\text{LiEt}_3\text{H}$  1,04 g (87%) **19**. Sdp.  $110^\circ/0,01$  Torr. (Kugelrohr).  $^1\text{H-NMR}$ : 4,74 (s,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 3,88–3,44 (m, H–C(3), 2H–C(1),  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,38 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 2,98 (br. s, OH); 1,86–1,15 (m, H–C(2), 2  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 0,86 (t,  $J = 6$ , 2  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). 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)  $\text{LiEt}_3\text{H}$  neben 2,45 g (91%)  $\text{Ph}_3\text{CH}$  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,  $J = 4$ ,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 4,15–3,70 (m, 2H–C(1)); 3,65–3,36 (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,33 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 2,78 (br. s, OH); 2,00–1,35 (m, H–C(2)  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1,00 (t,  $J = 7,5$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). 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  $\text{H}_2\text{O}$  und 2 Tropfen  $\text{AcCl}$  bei  $0^\circ$  werden 210 mg (1,19 mmol) **15a** tropfenweise gegeben. Nach einer Reaktionsdauer von 1 h wird MeOH und  $\text{H}_2\text{O}$  über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr bei  $110$ – $120^\circ$  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,  $J = 6,5$ ,  $\text{CH}_3$ –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,  $\text{CH}_3$ –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,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ –C(2)); 1,17 (d,  $J = 6$ , 3H–C(4)); 0,93 (t,  $J = 7,5$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ –C(2)).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 70,27 (d, C(3)); 63,39 (t, C(1)); 47,11 (d, C(2)); 19,20 (q, C(4)); 18,63 (t,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ –C(2)); 12,26 (q,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ –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.

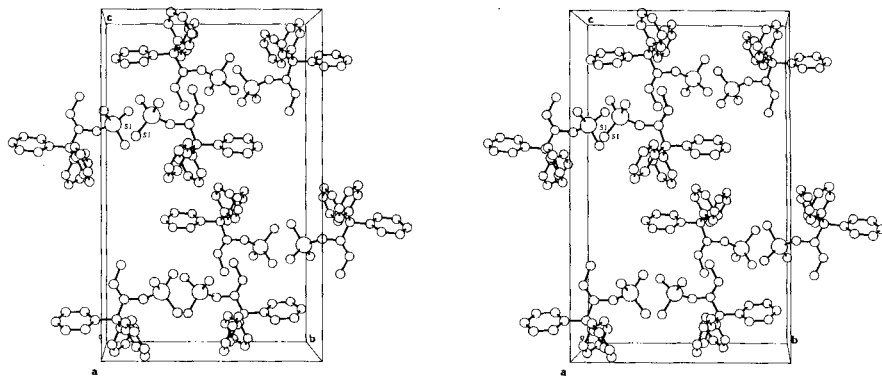


Fig. 2. Stereoansicht der Einheitszelle von **8**

## 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. Coussement, *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.