

Sila-Riechstoffe und Riechstoffe-Isostere, 10. Mitt.¹

Ein neuer Weg zu Sila- β -Jonon

Rainer Münstedt und Ulrich Wannagat*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität
Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 4. September 1984. Angenommen 18. September 1984)

Sila-Substituted Perfumes and Isosteric Compounds of Perfumes. X. A Novel Route to Sila- β -Ionone

Preparation of sila- β -ionone (**14**) was possible by a novel route with yields nearly 5 times higher than before¹, with the formerly unknown 1,1,3-trimethyl-1-silacyclohexanone-2 (**6**) as a key substance. The nine reaction steps may be seen from Scheme 1. 2-Ethynyl-1,1,3-trimethyl-1-silacyclohexan-2-ol (**7**) could not be dehydrated to give the analogous silacyclohexene derivative **9**. But dehydration was successful in the case of 2-(1-butin-3-ol) substituents; here only the ring but not the chain hydroxyl group was eliminated.

(Keywords: Sila-perfumes; Silacyclohexanon-2; Sila- β -ionone)

Einleitung

Eine vor kurzem mitgeteilte sechsstufige Synthese des Sila- β -Jonons¹ (**14**) blieb insofern unbefriedigend, als die geringe Gesamtausbeute von nur 1% die erwünschte Weiterreaktion zu Sila- β -Retinol („Sila-Vitamin A“) und Sila- β -Carotin unrationell werden ließ. In dieser Synthese hatte eine frühe Wittig-Reaktion nicht trennbare *E/Z*-Isomerenpaare entstehen lassen, bei denen nur das *E*-Isomer den Silacyclohexen-Ringschluß ermöglichte, während das *Z*-Isomer als Ballast mitgeschleppt werden mußte. Ziel einer neuen Synthese war daher ein möglichst später Aufbau der Ringdoppelbindung. Dies schien in Anlehnung an bereits ausgearbeitete Reaktionswege für β -Jonon selbst² von einem — noch nicht bekannten — 1,1,3-Trimethyl-1-silacyclohexan-2-on (**6**) aus möglich und konnte schließlich auch auf den in Schema 1 skizzierten Schritten mit einer Gesamtausbeute von knapp 5% realisiert werden.

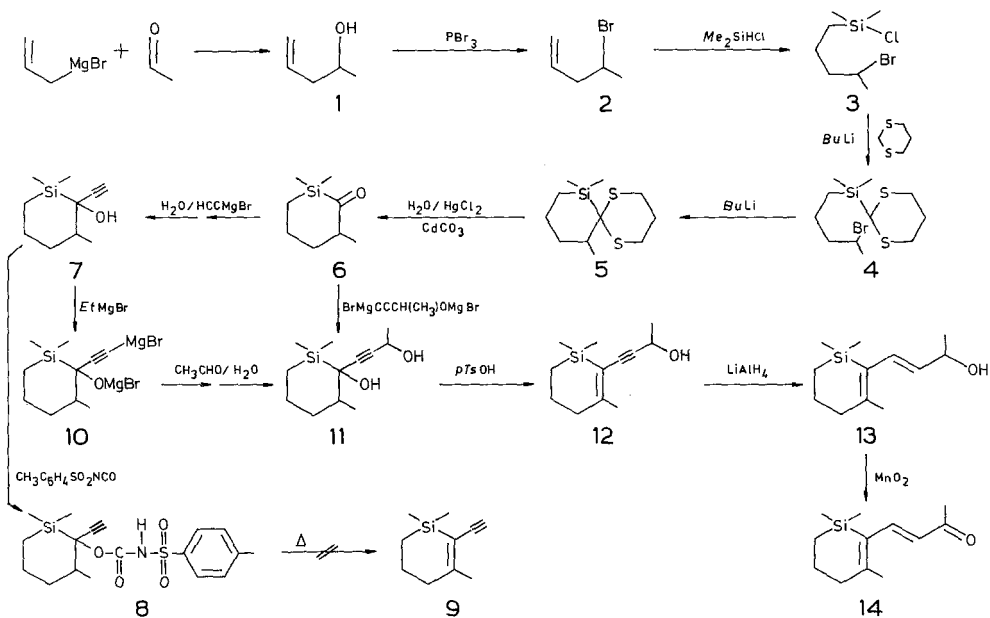
Ergebnisse und Diskussion

Zur Synthese des 1,1,3-Trimethyl-1-sila-cyclohexan-2-ons (6)

6 war noch nicht bekannt, jedoch die entsprechende Verbindung ohne Methylgruppe am Ringatom 3 (Ringatom 5 nach allgemein üblicher Zählung im Carotin-Bereich³). Die hierfür ausgearbeitete Synthese durch *Brook*^{4,5} konnte entsprechend modifiziert nachvollzogen werden, wobei es gelang, den experimentellen Aufwand geringer zu halten.

Durch *Grignardierung* von Allylbromid und anschließende Umsetzung mit Acetaldehyd erhält man 1-Penten-4-ol (**1**). Gleichzeitiges Zutropfen beider Reagentien zum Magnesium verhindert weitgehend die zu fürchtende Diallylbildung⁶, so daß die Ausbeute an **1** mit 80% erheblich über dem Literaturwert (55%⁷) liegt. Bromierung von **1** mit Phosphortribromid in Gegenwart von Pyridin als HBr-Fänger ergibt in 50%iger Ausbeute das 4-Brompenten (**2**)⁸. Dessen Hydrosilylierung mit Chlordimethylsilan in Gegenwart von Hexachloroplatinsäure führt mit über 80% zum 6-Brom-2-chlor-2-methyl-2-silaheptan (**3**), das sich mit lithiiertem 1,3-Dithian über das nicht isolierte **4** hinweg praktisch quantitativ nach erneuter Metallierung zu 1,1,5-Trimethyl-1-sila-7,11-

Schema 1. Zur Darstellung von Sila- β -Jonon (**14**) über 1,1,3-Trimethyl-1-sila-cyclohexan-2-on (**6**)



dithia-spiro[5.5]undekan (**5**) umsetzen läßt. Hieraus wird schließlich in einer wäßrigen Aufschlämmung von Cadmiumcarbonat mit Quecksilber(II)-chlorid die C_3S_2 -Sequenz als Quecksilbermercaptid hydrolytisch herausgespalten⁹ und so das Silacyclohexanon **6** mit einer Gesamtausbeute von 25% gewonnen.

Bei den neu dargestellten Organosiliciumverbindungen handelt es sich um farblose – bis auf **5** leichtbewegliche – Flüssigkeiten; **3** und **5** sind stark lichtbrechend. Während das Chlorsilan **3** infolge hydrolytischer HCl-Abspaltung stechend riecht, verbreitet das 1,3-Dithianylderivat **5** einen äußerst widerlichen Geruch. Das Silacyclohexanon **6** besitzt wiederum einen intensiv mentholartigen Duft.

Vom Silacyclohexanon **6** zum Sila- β -Jonon (**14**)

In der Übertragung bekannter Syntheseschritte aus der Darstellung des β -Jonons² schien es sinnvoll, das Silahexanon **6** zuerst zu **7** zu ethynylieren¹⁰, dieses zum Silacyclohexenderivat **9** zu dehydratisieren und schließlich nach Acetaldehyd-Addition zu **12** durch partielle Hydrierung zu Sila- β -Jonol (**13**) und dessen Oxydation zu Sila- β -Jonon (**14**) zu gelangen.

6 läßt sich leicht mit Ethynylmagnesiumbromid in 70% Ausbeute in **7** überführen. Alle Dehydratisierungsversuche, um von dort nach **9** zu gelangen, scheiterten jedoch: sei es über die thermische Zersetzung eines Methansulfonylestere¹¹, sei es durch Reaktionen mit Phosphoroxidtrichlorid/Pyridin¹², sei es mit geschmolzenem Natriumhydrogensulfat¹³, sei es mit *p*-Toluolsulfonylisocyanat^{14,15}. In letzterem Fall ließ sich das primär gebildete Carbamat **8** isolieren. Es erwies sich als thermisch überraschend beständig und zerfiel bei Pyrolyseversuchen nicht wie erhofft zu *p*-Toluolsulfonamid, CO_2 und **9**, sondern ergab nur polymeres Material.

Erfolgreich war dagegen ein Weg, der über das 1-(2-Hydroxy-1,1,3-trimethyl-1-silacyclohexan-2-yl)-1-butin-3-ol (**11**) verlief. Man erhält dieses von **7** ausgehend durch *Grignard*ierung zu **10** und anschließende Reaktion mit Acetaldehyd in 50% Ausbeute (Gesamtausbeute von **6** aus 35%), einfacher und mit höherer (Gesamt)Ausbeute (fast 90%) jedoch, wenn man **6** mit dem *Grignard*-Reagens des 1-Butin-3-ols umsetzt. **11** läßt sich im Gegensatz zu **7** zum Silacyclohexenderivat **12** dehydratisieren, am besten durch mehrstündiges Rühren in siedendem Toluol unter Zufügung katalytischer Mengen an *p*-Toluolsulfonsäure. Dabei wird nur eine Doppelbindung im Ring ausgebildet, während die Hydroxylgruppe der Seitenkette erhalten bleibt. Da **11** als *cis/trans*-Isomerengemisch anfällt und H_2O -Eliminierungen aus Sechsringsystemen bevorzugt aus der *trans*-Konfiguration heraus ablaufen¹⁶, bleibt die Ausbeute an **12** mit 50% im Rahmen des Möglichen.

Die Dreifachbindung in **12** läßt sich mit Lithiumalanat zu 1-Sila- β -trans-Jonol (**13**) reduzieren. Die Stereoselektivität dieses Reaktionstyps wird mit der Bildung einer Vinylalanat-Zwischenstufe und deren stereospezifischer Protonierung gedeutet¹⁷⁻¹⁹. Oxydation unter milden Bedingungen mit aktivem Braunstein überführt schließlich **13** in die Zielverbindung Sila- β -Jonon (**14**).

Obwohl der neue Syntheseweg zu Sila- β -Jonon mit 9 Reaktionsschritten gegenüber 6 des alten¹ aufwendiger erscheint, liegt die Gesamtausbeute mit knapp 5% gegenüber 1% deutlich höher. In der Verfolgung der Einzelschritte: **1** (80%) \rightarrow **2** (49%) \rightarrow **3** (82%) \rightarrow **5** (98%) \rightarrow **6** (78%) \rightarrow **11** (87%) \rightarrow **12** (49%) \rightarrow **13** (66%) \rightarrow **14** (61%) erscheint vor allem der zu **2**, daneben der zu **13** und zu **14** verbesserungsfähig.

Bei den neu dargestellten Organosiliciumverbindungen handelt es sich um destillierbare, leicht bewegliche, farblose Flüssigkeiten, nur bei **11** um ein gelbes, viskoses Öl und bei **8** um eine farbloskristalline Substanz. Alle bis auf **8** riechen nachhaltig, wobei der Duft des Sila- β -Jonons mit einer sehr intensiven blumigen Hauptnote (Veilchen und Freesie) und teartiigen, holzigen sowie betont erdigkampfrigen Nebennoten herausragt¹.

Experimenteller Teil²⁰

1-Penten-4-ol (**1**)

Man tropft zu einem auf etwa 30 °C erwärmten Reaktionsansatz aus 97,2 g (4,00 mol) Magnesium in 2000 ml Ether vorsichtig etwa 10 ml der insgesamt zuzusetzenden Menge von 477,9 g (3,95 mol) Allylbromid, gibt, sobald die Grignardreaktion angesprungen ist, etwa 5 ml der Gesamtmenge von 149,8 g (3,40 mol) Acetaldehyd hinzu und tropft dann ohne weiteres Erwärmen beide Reagentien so zu, daß sie nach 3 h gleichzeitig verbraucht sind. Dann rührt man weitere 5 h unter Erhitzen zum Rückflußsieden, gießt den Ansatz auf 1 Liter Eiswasser, setzt langsam 2 n Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zu, trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige mit Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHCO₃-Lösung neutral, trocknet über mindestens 100 g Na₂SO₄, destilliert zuerst das Lösungsmittel ab, dann den Rückstand fraktionierend über eine Vigreuxkolonne. Ausbeute 234,3 g (80%). Sdp. 112–116 °C (Lit.⁷ 115–116 °C).

¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 1,15 (d, 3 H, CH₃; J_{vic} = 7,5 Hz), 2,13 (pseudo-t, 2 H, CHCH₂CH; J_{vic} \sim 7,5 Hz), 2,45 (s, 1 H, OH), 3,72 (pseudosextett, 1 H; CHOH; J_{vic} \sim 7,5 Hz), 4,75–6,05 (m, 3 H, H₂C=CH).

4-Brom-1-Penten (**2**)

Darstellung nach ⁸, Ausbeute 49%, Sdp. 116–117 °C (Lit.⁸ 43%, 114–116 °C).

¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 1,72 (d, 3 H, CH₃; J_{vic} = 8,0 Hz), 2,54 (pseudo-t, 2 H, CHCH₂CH; J_{vic} \sim 8,0 Hz), 4,02 (pseudo-sextett, 1 H, CHBr; J_{vic} \sim 8,0 Hz), 4,8–6,15 (m, 3 H, H₂C=CH).

(4-Brom-pentyl)chlordimethylsilan (3)

Man erhitzt ein Gemisch aus 186,0 g (1,25 mol) **2**, 165,6 g (1,75 mol) Chlordimethylsilan und 100 mg Hexachloroplatinsäure, in 2 ml Isopropanol gelöst, 4 h auf 160 °C, zieht dann die leichterflüchtigen Anteile bei 10 Torr und 20 °C ab und destilliert den Rückstand fraktionierend im Feinvakuum über eine *Vigreux*-kolonne. Ausbeute 248,3 g (82%). Sdp. 67–70 °C/5 Torr, n_D^{20} 1,4805, d_4^{20} 1,2700.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{Benzol}$): $\delta = 0,49$ (s, 6 H, SiCH_3), 0,55–1,1 (m, 4 H, SiCH_2CH_2), 1,7–2,0 (m, 2 H, CH_2CHBr), 1,74 (d, 3 H, CH_3CH ; $J_{\text{vic}} = 8,8$ Hz), 4,01 (pseudo-sextett, 1 H, CHBr ; $J_{\text{vic}} \sim 8,8$ Hz). MS: $m/e = 242$ (2) M^+ , 227 (18) $M-\text{CH}_3$, 162 (100)* $M-\text{HBr}^{21}$, 134 (52) $162-\text{C}_2\text{H}_4$, 93 (67) SiMe_2Cl^+ , 43 (28) SiCH_3^+ . $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{BrClSi}$ (243,65). Ber. C 34,51 H 6,62 Br 32,80 Cl 14,55 Si 11,53.

Gef. C 34,6 H 6,9 Br 32,4 Cl 14,5 Si 11,0.

Ber. MR_L 56,7, MR_E 366,2. Gef. MR_L 54,6, MR_E 361²².

1,1,5-Trimethyl-1-sila-7,11-dithia-spiro[5.5]undekane (5)

Man tropft zu einer Lösung von 13,1 g (0,109 mol) 1,3-Dithian in 130 ml *THF* bei –20 °C 67 ml (0,110 mol) einer 15%igen Butyllithiumlösung in *n*-Hexan, rührt 2 h bei –20 °C weiter, gibt dann 26,5 g (0,109 mol) **3** in 60 ml *THF* hinzu und läßt innerhalb 14 h auf Raumtemperatur kommen. Danach tropft man die so erhaltene Lösung von **4** innerhalb 2 h simultan mit weiteren 67 ml (0,110 mol) Butyllithiumlösung bei –20 °C so in 120 ml *THF* und 430 ml Ether, daß **4** stets im Überschuß vorliegt, beläßt noch 3 h bei gleicher Temperatur und erhitzt anschließend rasch unter Rühren zum Sieden unter Rückfluß. Nach 5 h engt man zur Hälfte ein, wäscht mit gesätt. Lösungen von NaHCO_3 und NaCl , trocknet über Na_2SO_4 , befreit im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel und destilliert fraktionierend im Feinvakuum über eine *Vigreux*-kolonne. Ausbeute 26,4 g (98%). Sdp. 96–99 °C/0,001 Torr, n_D^{20} 1,5203, d_4^{20} 1,0627.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{Benzol}$): $\delta = 0,12 + 0,23$ (2 s gleicher Intensität, 6 H, SiCH_3 ; Nichtäquivalenz infolge der ungleichen Substitution an C 5), 0,2–0,8 (m, 2 H, SiCH_2C), 1,0–2,2 (m, 7 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{SCH}_2\text{CH}_2 + \text{CHCH}_3$), 1,10 (d, 3 H, CHCH_3 ; $J_{\text{vic}} = 8,2$ Hz), 2,4–2,9 (m, 4 H, SCH_2). MS: $m/e = 246$ (61) M^+ , 231 (18)* $M-\text{CH}_3$, 213 (58) $M-\text{SH}$, 203 (27)* $231-\text{C}_2\text{H}_4$, 185 (47)* $231-\text{C}_2\text{H}_4$, 175 (31) $203-\text{C}_2\text{H}_4$, 91 (53) $\text{C}_7\text{H}_7^+?$, 59 (100) HSiMe_2^+ , 43 (60) SiCH_3^+ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{Si}$ (246,51). Ber. C 53,60 H 9,00 S 26,01 Si 11,39.

Gef. C 53,1 H 9,1 S 25,4 Si 11,0.

Ber. MR_L 74,4, MR_E 380,8. Gef. MR_L 70,6, MR_E 375.

1,1,3-Trimethyl-1-silacyclohexan-2-on (6)

Man versetzt einen aus 150,0 g (0,553 mol) HgCl_2 , 40,0 g (0,232 mol) CdCO_3 , 70 ml Wasser, 380 ml Aceton und 200 ml Benzol vorbereiteten Reaktionsansatz mit 28,1 g (0,114 mol) **5** in 60 ml Aceton und rührt 5 h unter Erhitzen zum Rückflußsieden, filtriert dann, spült ausgiebig mit Ether, wäscht das Filtrat zweimal mit Wasser, anschließend dreimal mit gesätt. NH_4Cl -Lösung, trocknet über $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4$, befreit im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel und destilliert im Vakuum fraktionierend über eine *Vigreux*-kolonne. Ausbeute 13,9 g (78%). Sdp. 52–54 °C/6 Torr, n_D^{20} 1,4652, d_4^{20} 0,9284.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{Benzol}$): $\delta = 0,19 + 0,21$ (2 s gleicher Intensität, 6 H, SiCH_3 ; vgl. **5**), 0,2–0,5 (m, 2 H, SiCH_2C), 0,98 (d, 3 H, CHCH_3 ; $J_{\text{vic}} = 8,7$ Hz), 1,2–1,5

(m, 1 H, CHCH₃), 1,8–2,3 (m, 4 H, SiCH₂CH₂CH₂). MS: $m/e = 156$ (51) M^+ , 141 (100)* $M-CH_3$, 128 (31)* $M-CO$, 113 (19) 141-C₂H₄, 100 (39)* 128-C₂H₄, 73 (17) SiMe₃⁺, 43 (81) SiCH₃⁺. IR (CCl₄): 1 650 [cm⁻¹] (s) $\nu C=O$.

C₉H₁₆O_{Si} (156,30). Ber. C 61,48 H 10,32 Si 17,97.

Gef. C 60,1 H 10,2 Si 17,3.

Ber. MR_L 46,7, MR_E 229,9. Gef. MR_L 46,6, MR_E 229,0.

2-Ethynyl-1,1,3-trimethyl-1-silacyclohexan-2-ol (7)

Man leitet in mäßigem Strome trockenes Acetylen 1 h lang bei etwa 30 °C in ein aus 12,5 g (0,115 mol) Ethylbromid in 50 ml *THF* und 2,9 g (0,119 mol) Magnesium in 100 ml bereitetes und mit weiteren 50 ml *THF* verdünntes Grignard-Reagens, rührt 2 h weiter, tropft dann bei -20 °C 13,8 g (0,088 mol) **6** in 100 ml *THF* hinzu und läßt innerhalb 12 h auf Raumtemperatur kommen. Dann gießt man zur Aufarbeitung auf gestoßenes Eis, gibt 500 ml gesätt. NH₄Cl-Lösung hinzu, trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige mit Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesätt. NaHCO₃-Lösung neutral, trocknet mit MgSO₄/CaCl₂, befreit im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Vakuum fraktionierend über eine Vigreuxkolonne. Ausbeute 10,9 g (68%). Sdp. 63–65 °C/3,8 Torr, n_D^{20} 1,4702, d_4^{20} 0,9420.

¹H-NMR (CCl₄/Benzol): $\delta = 0,10 + 0,18$ (2s gleicher Intensität, 6 H, SiCH₃²³), 0,4–0,7 (m, 2 H, SiCH₂C), 0,99 (d, 3 H, CHCH₃; $J_{vic} = 7,8$ Hz; linksseitige Schulter in beiden Linien des Dubletts²³), 1,2–1,5 (m, 1 H, CHCH₃), 1,6–2,1 (m, 5 H, SiCH₂CH₂CH₂ + OH), 2,46 + 2,48 (je 1 s im Verhältnis 1 : 5²³, zusammen 1 H, C≡H). MS: $m/e = 182$ (41) M^+ , 167 (80) $M-CH_3$, 154 (66)*-C₂H₄, 149 (8) 167-H₂O, 121 (100)* 149-C₂H₄, 83 (70) Me₂SiC≡H⁺, 43 (42) SiCH₃⁺. IR (Film): 3 405 [cm⁻¹] (m) νOH , 3 320 (w) $\nu C\equiv C-H$, 2 065/2 080 (w) $\nu C\equiv C$.

C₁₀H₁₈O_{Si} (182,34). Ber. C 65,87 H 9,95 Si 15,40.

Gef. C 65,3 H 10,0 Si 15,4.

Ber. MR_L 55,5, MR_E 270,5. Gef. MR_L 54,0, MR_E 268,0.

O-(2-Ethynyl-1,1,3-trimethyl-1-silacyclohexan-2-yl)-N-(p-toluolsulfonyl)-carbammat (8)

Man mischt 2,9 g (0,016 mol) **7**, 3,6 g (0,018 mol) frisch destilliertes p-Toluolsulfonylisocyanat und 20 ml Diethylenglykoldimethylether (Diglyme) bei 20 °C im Glasrohrfen einer Kugeldestillationsapparatur, läßt die dabei auftretende leichte Erwärmung abklingen (20 min), erhitzt dann 30 min auf 150 °C, läßt abkühlen und destilliert dann alle bei 60 °C/0,01 Torr flüchtigen Anteile ab. In der (trockeneisgekühlten) Vorlage läßt sich **9** nicht nachweisen. Nimmt man den Destillationsrückstand in n-Pentan auf, wäscht mit 5%iger Salzsäure und anschließend mit gesätt. NaCl-Lösung neutral, trocknet über Na₂SO₄ und engt die Lösung auf etwa 5 ml ein, so fallen bei 0 °C 1,2 g (20%) **8** in Form farbloser Kristalle an. Schmp. 109–111 °C, löslich in Pentan und Ether.

¹H-NMR (CCl₄/TMS): $\delta = 0,12 + 0,16$ (2s gleicher Intensität, 6 H, SiCH₃), 0,3–0,6 (m, 2 H, SiCH₂C), 0,89 (d, 3 H, CHCH₃; $J_{vic} = 8,0$ Hz), 1,1–1,45 (m, 1 H, CHCH₃), 1,5–2,0 (m, 4 H, SiCH₂CH₂CH₂), 2,03 (s, 1 H, C≡CH), 2,22 (s, 3 H, PhCH₃), 5,25 (s, 1 H, NH), 6,9–7,75 (m [AA'/BB']), 4 H, C₆H₄). MS: $m/e = 379$ (0,3) M^+ , 364 (5) $M-CH_3$, 165 (19) C₁₀H₁₇Si⁺, 155 (68) CH₃C₆H₄SO₂⁺, 137 (60) 165-C₂H₄, 91 (100) 155-SO₂ (= C₇H₇⁺), 65 (38) 91-C₂H₂, 59 (42) HSiMe₂⁺, 43

(56) SiCH_3^+ . IR (CCl_4): 3335/3390 [cm^{-1}] (w) νNH , 3320 (w) $\nu\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, 2070/2085 (w) $\nu\text{C}\equiv\text{C}$, 1720 (s) $\nu\text{C}=\text{O}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{SSi}$ (379,55). Ber. C 56,96 H 6,64 N 3,69 S 8,45 Si 7,40.
Gef. C 56,7 H 6,6 N 3,8 S 8,9 Si 7,6.

1-(2-Hydroxy-1,1,3-trimethyl-1-silacyclohexan-2-yl)-1-butan-3-ol (11)

Reaktionsweg 1: Man tropft bei 35 °C eine Lösung von 3,6 g (0,020 mol) **7** in 20 ml Ether zu einem aus 1,3 g (0,053 mol) Magnesium in 50 ml Ether und 5,6 g (0,051 mol) Ethylbromid in 20 ml Ether dargestellten *Grignard*-Reagens, rührt weitere 2 h unter Erhitzen zum Rückflußsieden, versetzt die so erhaltene *Grignard*-Lösung **10** bei 20 °C mit 2,2 g (0,050 mol) Acetaldehyd in 20 ml Ether, rührt 2 h, fügt bei 10 °C langsam 50 ml gesätt. NH_4Cl -Lösung hinzu, trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige mehrfach mit Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesätt. NaCl -Lösung, trocknet mit $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4$, befreit im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel und reinigt den Rückstand durch Kugelrohrdestillation. Ausbeute 2,3 g (51%).

Reaktionsweg 2: Man stellt wie üblich aus 1,5 g (0,062 mol) Magnesium in 50 ml Ether und 6,5 g (0,060 mol) Ethylbromid in 30 ml Ether ein *Grignard*-Reagens her, destilliert dann aber die überwiegende Menge an Ether ab und gibt gleichzeitig das äquivalente Volumen an Benzol (80 ml) dazu, tropft bei 20 °C 1,8 g (0,026 mol) But-3-in-2-ol in 50 ml Benzol hinzu, rührt 2 h unter Erhitzen zum Rückflußsieden, versetzt bei 10 °C mit 4,0 g (0,026 mol) **6** in 30 ml Benzol, rührt nochmals 3 h unter Rückflußsieden und 14 h bei 20 °C und arbeitet dann wie unter 1 auf. Ausbeute 5,1 g (87%).

Gelb gefärbte, viskose Flüssigkeit, Sdp. (Kugelrohr) 120 °C/0,15 Torr, n_D^{20} 1,5120, d_4^{20} 1,0029.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{Benzol}$): $\delta = 0,20 + 0,27$ (2 s gleicher Intensität, 6 H, SiCH_3), 0,4–0,7 (m, 2 H, SiCH_2C), 1,08 (d, 3 H, Ring- CH_3 ; $J_{\text{vic}}^{24} = 7,8$ Hz), 1,1–1,4 (m, 1 H, CH_2CHCH_3), 1,46 (d, 3 H, CH_3CHOH ; $J_{\text{vic}} = 8,3$ Hz²⁴), 1,4–2,1 (m, 4 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,6–2,8 (m, 2 H, OH), 4,46 (q, 1 H, CH_3CHOH ; $J_{\text{vic}} = 8,3$ Hz²⁴). MS: $m/e = 226$ (1) M^+ , 208 (100) $M-\text{H}_2\text{O}$, 180 (68)* 208- C_2H_4 , 152 (51) 180- C_2H_4 , 73 (29) SiMe_3^+ , 59 (38) HSiMe_2^+ , 43 (40) SiCH_3^+ . IR (Film): 3360 [cm^{-1}] (m) νOH , 2070/2085 (w) $\nu\text{C}\equiv\text{C}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}$ (226,39). Ber. C 63,67 H 9,80 Si 12,41.
Gef. C 63,1 H 9,7 Si 12,2.

Ber. MR_L 66,8, MR_E 335,9. Gef. MR_L 67,7, MR_E 342,0.

1-(1,1,3-Trimethyl-1-sila-2-cyclohexen-2-yl)-1-buten-3-ol (13) („Sila- β -Jonol“)

Man erhitzt eine Mischung von 3,8 g (0,018 mol) **12**¹, 2,7 g (0,071 mol) Lithiumalanat und 150 ml *THF* unter Rühren 14 h zum Sieden unter Rückfluß, hydrolysiert anschließend bei 0–10 °C vorsichtig mit 30 ml gesätt. NH_4Cl -Lösung, versetzt mit soviel 2*n* Schwefelsäure, bis das ausgeflockte $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Lösung gegangen ist, trennt dann die Phasen, extrahiert die wäßrige mit Ether, wäscht die Extrakte mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung neutral, trocknet mit Na_2SO_4 und destilliert nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer fraktionierend im Vakuum über eine *Vigreux*-Kolonnen. Bei 89–90 °C und 0,1 Torr fallen 2,5 g (66%) **13** an.

Über einen weiteren Darstellungsweg sowie analytische, physikalische und strukturanalytische Daten von **13** wurde bereits in ¹ mitgeteilt.

1-(1,1,3-Trimethyl-1-sila-2-cyclohexen-2-yl)-1-buten-3-on (**14**) („Sila- β -Jonon“)

Man rührt 3,2 g (0,015 mol) **13**, 40 g (0,460 mol) aktiven Braunstein (Merck-Schuchardt) und 200 ml Petrolether (50/70 °C) 2 h bei 20 °C, filtriert vom überschüssigen MnO₂, spült den Niederschlag mit Petrolether, wäscht das Filtrat mit gesätt. NaCl-Lösung, trocknet über Na₂SO₄ und destilliert den Rückstand nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer fraktionierend im Vakuum über eine Vigreuxkolonne. Bei 91–93 °C und 0,4 Torr fallen 1,9 g (61%) Sila- β -Jonon an.

Über weitere Darstellungswege sowie analytische, physikalische und struktur-analytische Daten von **14** wurde bereits in ¹ mitgeteilt.

Dank

Unser Dank gilt dem Land Niedersachsen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG (Leverkusen) für die Unterstützung mit Sachmitteln sowie Prof. H. Hopf, Braunschweig, für anregende Diskussionen.

Literatur

- ¹ 9. Mitt.: Wannagat U., Münstedt R., Harder U., Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- ² Isler O., Carotenoids. Basel: Birkhäuser. 1971.
- ³ Zählung im entgegengesetzten Uhrzeigersinn vom Ringatom aus, das beide Methylgruppen trägt; siehe ².
- ⁴ Brook A. G., Kucera H. W., J. Organometal. Chem. **87**, 263 (1975).
- ⁵ Brook A. G., Duff J. M., Jones P. F., Davis N. R., J. Amer. Chem. Soc. **89**, 431 (1967).
- ⁶ Benkeser R. A., Synth. **1971**, 347.
- ⁷ Stöhr L., Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1138 (1939).
- ⁸ Wood H. B., Horning E. C., J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5511 (1953).
- ⁹ Seebach D., Synth. **1969**, 17.
- ¹⁰ Brandsma L., Preparative Acetylenic Chemistry. Amsterdam: Elsevier. 1971.
- ¹¹ Crossland R. K., Servis K. L., J. Org. Chem. **35**, 3195 (1970).
- ¹² March J., Advanced Organic Chemistry. London: McGraw-Hill. 1977.
- ¹³ Weisler L., Dieterle J. M., US-Pat. 2.672.481 (1954).
- ¹⁴ Roach L. C., Daly W. H., J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1970**, 606.
- ¹⁵ Hopf H., Bartels K., TU Braunschweig, unveröffentlicht.
- ¹⁶ Wie¹².
- ¹⁷ Attenburrow J., Cameron A. F. B., Chapman J. H., Evans R. M., Hems B. A., Jansen A. B. A., Walker T., J. Chem. Soc. **1952**, 1094.
- ¹⁸ Corey E. J., Katzenellenbogen J. A., Posner G. H., J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4246 (1967).
- ¹⁹ Mulloy B. B., Hauser K. L., Chem. Commun. **1968**, 1017.
- ²⁰ Einzelheiten siehe Dissertation Münstedt R., Techn. Universität Braunschweig, 1984.
- ²¹ * = durch Übergangslion belegt.
- ²² MR_L = Molrefraktion nach Lorentz-Lorenz, MR_E nach Eisenlohr.
- ²³ Hinweis auf das Vorliegen zweier stereoisomerer Verbindungen.
- ²⁴ Mit Signalverdoppelung bzw. -verbreiterung Hinweis auf das Vorliegen zweier stereoisomerer Verbindungen.