

CAS-Registry-Nummern:

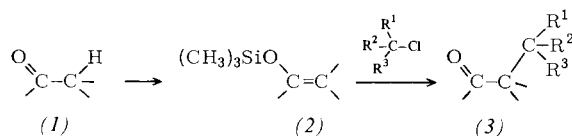
(1a): 64586-14-7 / (1b): 55759-13-2 / (3): 64586-13-6 / (5): 64586-12-5 / (6): 64586-11-4 / (7): 61491-12-1 / (8): 1633-22-3 / (9): 27165-88-4.

- [1] F. Vögtle, J. Grütze, Angew. Chem. 87, 543 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 559 (1975).
- [2] Alle neuen Verbindungen gaben befriedigende Elementaranalysen und/oder Hochauflösungsmassenspektren.
- [3] W. Bieber, F. Vögtle, Angew. Chem. 87, 199 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 175 (1977).
- [4] C. L. Coulter, K. N. Trueblood, Acta Crystallogr. 16, 667 (1963).
- [5] A. W. Hanson, Acta Crystallogr., Sect. B, 28, 2287 (1972).
- [6] D. J. Cram, C. K. Dalton, G. R. Knox, J. Am. Chem. Soc. 85, 1088 (1963).
- [7] V. Boekelheide, R. A. Hollins, J. Am. Chem. Soc. 95, 3201 (1973).

## tert-Alkylierung von Ketonen und Aldehyden<sup>[\*\*]</sup>

Von Manfred T. Reetz und Wilhelm F. Maier<sup>[\*]</sup>

Die  $\alpha$ -Alkylierung von Carbonylverbindungen über die korrespondierende Base gehört zu den wichtigsten C—C-Verknüpfungsreaktionen, versagt jedoch zur Einführung von *tert*-Alkylgruppen. So ergeben Enolate oder Enamine mit *tert*-Alkylhalogeniden praktisch nur Eliminierungs- oder Substitutionsprodukte<sup>[1,2]</sup>. Wir berichten hier über eine einfache Lösung dieses Problems<sup>[3]</sup> unter Verwendung von Lewis-Säuren:



Setzt man die aus Ketonen oder Aldehyden (1) leicht zugänglichen Silylenolether (2)<sup>[4]</sup> mit *tert*-Butylchlorid in Gegenwart von TiCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub> oder ZnCl<sub>2</sub> um, so entstehen die gewünschten *tert*-Butylsterivate (3) in guten Ausbeuten (Tabelle 1). Mit TiCl<sub>4</sub> erhält man optimale Ausbeuten bei Verwendung äquimolarer Mengen der Lewis-Säure im Temperaturbereich –40 bis –78°C. Im Falle von FeCl<sub>3</sub> und ZnCl<sub>2</sub> bewirken nur katalytische Mengen bei Raumtemperatur ebenso glatte Umsetzungen.

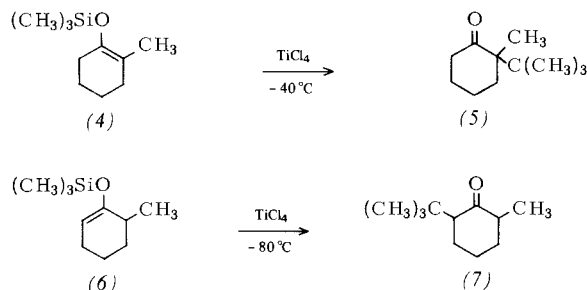
Tabelle 1. *tert*-Butylierung von Ketonen und Aldehyden.

Silylenolether	Lewis-Säure	Produkt	Ausb. [%]
1-Trimethylsiloxy-cyclohexen	TiCl <sub>4</sub>	2- <i>tert</i> -Butyl-cyclohexanon	85
	FeCl <sub>3</sub>		70
1-Trimethylsiloxy-cyclopenten	TiCl <sub>4</sub>	2- <i>tert</i> -Butyl-cyclopentanon	78
1-Trimethylsiloxy-6-methylcyclohexen	TiCl <sub>4</sub>	2- <i>tert</i> -Butyl-6-methyl-cyclohexanon	67
1-Trimethylsiloxy-2-methylcyclohexen	TiCl <sub>4</sub>	2- <i>tert</i> -Butyl-2-methyl-cyclohexanon	86
2-Trimethylsiloxy-3-methyl-2-buten	TiCl <sub>4</sub>	3,3,4,4-Tetramethyl-2-pentanon	95
2-Trimethylsiloxy-propen	ZnCl <sub>2</sub> [a]	4,4-Dimethyl-2-pentanon	40
1-Trimethylsiloxy-1-buten	ZnCl <sub>2</sub> [a]	2-Ethyl-3,3-dimethylbutanal	30

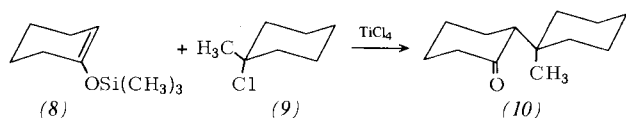
[a] TiCl<sub>4</sub> ist in diesen Fällen wenig wirksam.

Die Alkylierungen verlaufen mit hoher Regiospezifität, z. B. ergeben die Reaktionen von (4) und (6) jeweils weniger

als 5% des falschen Isomers. Die glatte Überführung von (4) in (5) verdeutlicht zugleich eine weitere ungewöhnliche Eigenschaft des Verfahrens, nämlich Verbindungen mit zwei benachbarten *quartären* Kohlenstoffatomen zugänglich zu machen. Die wenigen bisher bekannten Methoden zur Synthese hexasubstituierter Ethane sind meist mehrstufig und aus sterischen Gründen wenig ergiebig<sup>[5]</sup>.



Die Alkylierung von (8) mit (9) unter Bildung von (10) (Ausbeute 45%) zeigt, daß auch andere *tert*-Alkylchloride verwendet werden können<sup>[6]</sup>.



## Darstellung von 2-*tert*-Butylcyclopentanon

Zur Mischung aus 15.6 g 1-Trimethylsiloxy-cyclopenten und 10.0 g *tert*-Butylchlorid in 50 ml Dichlormethan wird unter Stickstoff bei –45°C innerhalb von 2 min 20 g Titan-tetrachlorid in 30 ml bei –45°C gekühltem Dichlormethan gegeben. Nach 30 min Rühren wird mit 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt und mit 500 ml Eis/Wasser ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird mit 2 × 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewaschen. Die organischen Phasen trocknet man über Magnesiumchlorid und zieht das Lösungsmittel ab. Im Rohprodukt (15 g) läßt sich 2-*tert*-Butylcyclopentanon zu 78% gaschromatographisch nachweisen. Fraktionierende Destillation ergibt 9.2 g (66%) der reinen Verbindung, K<sub>p</sub>=95°C/45 Torr [<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$ =9.0 (s, 9H), 8.4–7.5 (m, 7H)].

Eingegangen am 29. Juli 1977 [Z 858]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

Tabelle 1: Silylenolether (von oben nach unten): 6651-36-1 / 19980-43-9 / 19980-33-7 / 19980-35-9 / 17510-44-0 / 1833-53-0 / 6651-33-8 / Produkte (von oben nach unten): 1728-46-7 / 40557-24-2 / 35579-35-2 / 50336-92-0 / 865-66-7 / 590-50-1 / 27919-27-3 / (9): 931-78-2 / (10): 64715-30-6 / Cyclohexanon: 108-94-1 / Cyclopentanon: 120-92-3 / 2-Methylcyclohexanon: 583-60-8 / 3-Methyl-2-butanon: 563-80-4 / 2-Propanon: 67-64-1 / Butanal: 123-72-8 / *tert*-Butylchlorid: 507-20-0 / TiCl<sub>4</sub>: 7550-45-0 / FeCl<sub>3</sub>: 7705-08-0 / ZnCl<sub>2</sub>: 7646-85-7.

- [1] H. O. House: Modern Synthetic Reactions, 2. Aufl. Benjamin, Menlo Park 1972, S. 533.
- [2] Bemerkenswert ist die direkte *tert*-Alkylierung von  $\beta$ -Diketonen unter Friedel-Crafts-Bedingungen; normale Ketone oder Aldehyde wurden nicht alkyliert: P. Boldt, H. Miltzer, W. Thielecke, L. Schulz, Justus Liebigs Ann. Chem. 718, 101 (1968).
- [3] Eine mehrstufige indirekte Methode beschrieben E. J. Corey, R. H. K. Chen, Tetrahedron Lett. 1973, 3817.
- [4] H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall, H. D. Olmstead, J. Org. Chem. 34, 2324 (1969).
- [5] M. J. Gibian, R. C. Corley, Chem. Rev. 73, 441 (1973); vgl. H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, Chem. Ber. 110, 878 (1977).
- [6] Vorversuche zeigen, daß Alkylhalogenide des Typs Allyl und Benzyl in gleicher Weise verwendbar sind.