

CAS-Registry-Nummern:

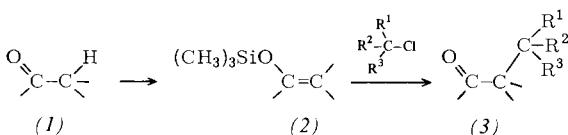
(1a): 64586-14-7 / (1b): 55759-13-2 / (3): 64586-13-6 / (5): 64586-12-5 / (6): 64586-11-4 / (7): 61491-12-1 / (8): 1633-22-3 / (9): 27165-88-4.

- [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*-Butylderivate (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-cyclopantanone	78
	TiCl <sub>4</sub>	2- <i>tert</i> -Butyl-6-methyl-cyclohexanon	67
1-Trimethylsiloxy-6-methylcyclohexen	TiCl <sub>4</sub>	2- <i>tert</i> -Butyl-2-methyl-cyclohexanon	86
1-Trimethylsiloxy-2-methylcyclohexen	TiCl <sub>4</sub>	3,3,4,4-Tetramethyl-2-pentanon	95
2-Trimethylsiloxy-3-methyl-2-butene	ZnCl <sub>2</sub> [a]	4,4-Dimethyl-2-pentanon	40
2-Trimethylsiloxy-propen	ZnCl <sub>2</sub> [a]	2-Ethyl-3,3-dimethylbutanal	30

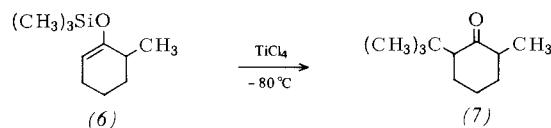
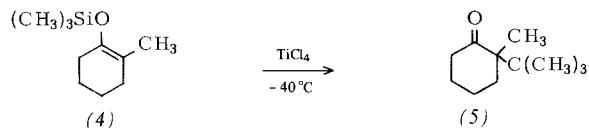
[a] TiCl<sub>4</sub> ist in diesen Fällen wenig wirksam.

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

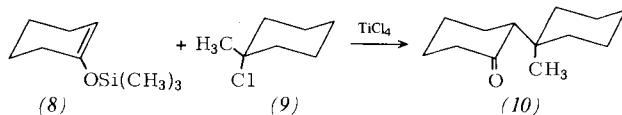
[\*] Doz. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. W. F. Maier  
Fachbereich Chemie der Universität  
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

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*-Butylcyclopentanone

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*-Butylcyclopentanone 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>): τ=9.0 (s, 9 H), 8.4–7.5 (m, 7 H)].

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. Miltzner, 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 Alkyhalogenide des Typs Allyl und Benzyl in gleicher Weise verwendbar sind.