

Trimethylsilylcyanid als Umpolungsreagens, XX^[1]

Zur Regioselektivität der Addition von Carbonyl-Verbindungen an umgepolte α,β -ungesättigte Aldehyde

Siegfried Hünig* und Matthias Schäfer^[2]

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Eingegangen am 30. März 1992

Key Words: Umpolung / Regioselectivity / Substituent effects / Acylation, nucleophilic / Aldehydes, α,β -unsaturated / Trimethylsilyl cyanide

Trimethylsilyl Cyanide – A Reagent for Umpolung, XX^[1]. – On the Regioselectivity of the Addition of Carbonyl Compounds to α,β -Unsaturated Aldehydes after Umpolung

By addition of *t*BuMe₂SiCN to α,β -unsaturated aldehydes **5** the silylated cyanohydrins **6** are produced. Deprotonation of **6** provides allylic anions which can be attached to aldehydes and ketones in α -position (kinetic control) (\rightarrow **8**) or γ -position (thermodynamic control) (\rightarrow **9**). In contrast to the Me₃Si group which has been applied so far the *t*BuMe₂Si group is stable

under the reaction conditions. Therefore, the ratio of α/γ adducts can be tuned from >95:5 to <5:95 depending on the substitution pattern of **6**, the aldehydes and ketones, the reaction time and temperature, and even by some additives. The γ adducts **9** are easily transformed into γ -butyrolactones **27** by acidic hydrolysis.

In früheren Untersuchungen^[3–7] haben wir gezeigt, daß die durch Addition von Trimethylsilylcyanid an α,β -ungesättigte Aldehyde entstehenden Addukte **A** nach Deprotonierung zu den allylischen Anionen **A**_A mit zahlreichen Aldehyden und Ketonen **D** umgesetzt werden können. Dabei entstehen in einer kinetisch kontrollierten, reversiblen α -Addition zunächst die Anionen **E**_A, die aber nur in wenigen Fällen durch Protonierung als primäre α -Addukte **E** abgefangen werden können. Meist erfolgt eine 1,4-*O,O*-Silyl-Gruppenwanderung mit anschließender Cyanid-Abspaltung so rasch, daß nur die sekundären α -Addukte **F** isoliert werden können. Sowohl **E** als auch **F** lassen sich zum gleichen Acyloin **H** desilylieren.

Dieser Weg liefert aber nur dann präparativ brauchbare Ausbeuten, wenn die Adduktbildung zu **E**_A rascher verläuft als die Umlagerung **E**_A \rightarrow **F**, da sich sonst noch vorhandenes Nucleophil **A**_A an die Doppelbindung von **F** addiert.

Die zu **F** führende, irreversible Umlagerung dürfte für die meist hohen Adduktausbeuten verantwortlich sein. Aus diesem Grunde macht sich die Reversibilität der primären α -Addition **A**_A + **D** nur in Sonderfällen bemerkbar. Dann erfolgt γ -Addition zum thermodynamisch stabileren **C**, das sich nach Protonierung als γ -Addukt **C**, oder bequemer, nach Solvolyse der Umpolungsgruppen als γ -Lacton **G** isolieren läßt.

Außerdem schiebt sich mit wachsender Reaktionsträgheit der Kombination **A**_A + **D** eine intermolekulare, irreversible Umlagerung von **A**_A zu dem Enolat **B** in den Vordergrund.

Wegen dieser verschiedenen Folgereaktionen läßt sich die Frage der α,β -Reaktivität von **A**_A im System **C**_A \leftarrow **A**_A + **D** \rightleftharpoons **E**_A in Abhängigkeit von den Substituenten und Reaktionsbedingungen nicht zuverlässig beantworten.

Wir haben deshalb nach einem System gesucht, bei dem möglichst nur die genannten Primäradditionen stattfinden, so daß nach Protonierung der Addukt-Anionen das Reaktionsergebnis am Verhältnis der Addukte vom Typ **C** und **E** abgelesen werden kann. Voraussetzung dafür ist ein lang-

sam wandernder Silyl-Rest, die – wie früher schon gefunden^[4] – von der *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppe erfüllt wird.

Addition von *tert*-Butyldimethylsilylcyanid (**4**) an α,β -ungesättigte Aldehyde **5**

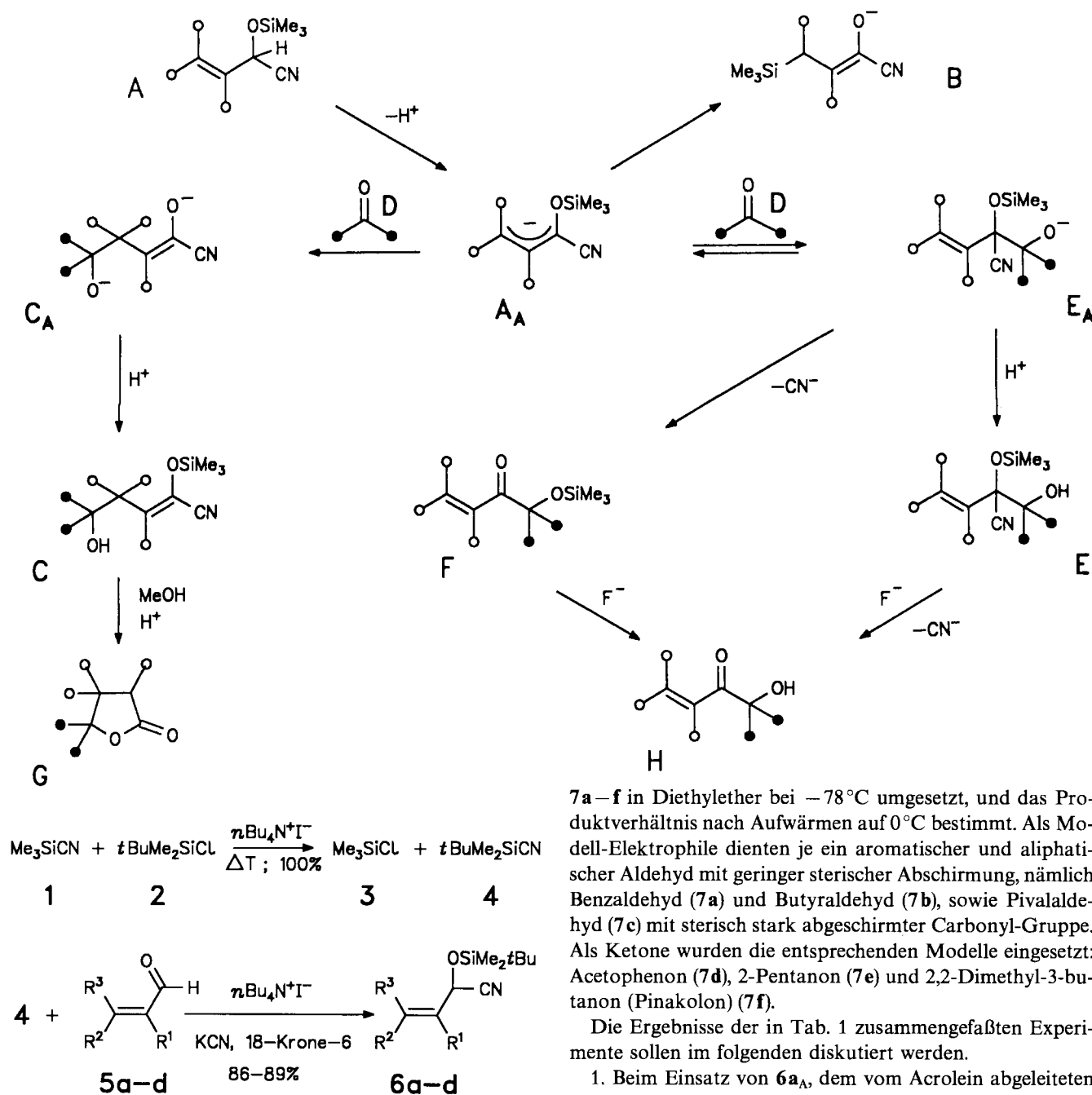
Trialkylsilylcyanide und -chloride lassen sich unter der Katalyse von Tetra-*n*-butylammonium-iodid^[4] (TBAI) äquilibrieren. Daher läßt sich **2** sehr bequem und quantitativ aus den käuflichen Komponenten Trimethylsilylcyanid (**1**) und *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (**2**) durch Erhitzen und Abdestillieren von entstehendem Trimethylsilylchlorid (**3**) gewinnen.

Während die Addition von **1** an die α,β -ungesättigten Aldehyde **5** ohne Solvens unter TBAI-Katalyse nach 2–3 h beendet ist, verlängert sich die Reaktion mit dem sperrigen **4** auf 11–15 d, wobei eine Kombination von TABI und KCN/18-Krone-6 die günstigste katalytische Wirkung entfaltet. Die Addukte **6** sind in hohen Ausbeuten isolierbar.

Durch schwaches Erwärmen verkürzt sich die Reaktionsdauer auf 2–3 d (**6a**, **6b**). Um eine Wanderung der Doppelbindung im Addukt **6**^[6] mit Sicherheit zu vermeiden, wurde für die Addukte **6c** und **6d** die lange Reaktionszeit in Kauf genommen.

Reaktion der aus den Addukten **6** erzeugten allylischen Anionen **6**_A mit Aldehyden und Ketonen **7**

Für die Synthese der α -Additionsprodukte vom Typ **F** durch Umsetzung der Allyl-Anionen **A**_A mit Carbonyl-Verbindungen **D** hat sich bisher THF als Solvens und –78 °C als Reaktionstemperatur bewährt^[1–7]. Es wurde aber auch



gefunden, daß in Diethylether (stärkere Aggregation der Ionenpaare) die Reaktion besser auf der Stufe des primären α -Adduktes E_A gehalten werden kann: Sowohl die Umlagerung zu F als auch die Retroreaktion unter Bildung des thermodynamisch stabilen Addukts C_A werden stark gedrosselt^[4]. Erhöhung der Temperatur beschleunigt beide Reaktionen^[4].

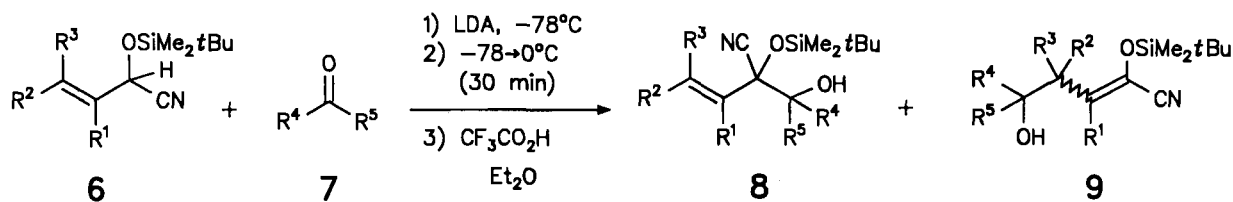
Da in der vorliegenden Studie das α/γ -Verhältnis der Addukte vom Typ E und C interessiert, wurden daher die umgepolten Aldehyde 6a–d mit den Carbonyl-Verbindungen

7a–f in Diethylether bei -78°C umgesetzt, und das Produktverhältnis nach Aufwärmen auf 0°C bestimmt. Als Modell-Elektrophile dienten je ein aromatischer und aliphatischer Aldehyd mit geringer sterischer Abschirmung, nämlich Benzaldehyd (7a) und Butyraldehyd (7b), sowie Pivalaldehyd (7c) mit sterisch stark abgeschirmter Carbonyl-Gruppe. Als Ketone wurden die entsprechenden Modelle eingesetzt: Acetophenon (7d), 2-Pentanon (7e) und 2,2-Dimethyl-3-butanon (Pinakolon) (7f).

Die Ergebnisse der in Tab. 1 zusammengefaßten Experimente sollen im folgenden diskutiert werden.

1. Beim Einsatz von 6a_A, dem vom Acrolein abgeleiteten Allyl-Anion, werden mit allen Aldehyden und Ketonen isolierte Ausbeuten von 70–93% erhalten (Tab. 1; Nr. 1–8), was für einen nahezu quantitativen Umsatz von 6a_A mit 7 spricht. Dabei sind im Falle von Benzaldehyd (7a) und Butyraldehyd (7b) bereits im Rohprodukt nur die α -Addukte 8aa und 8ab (Tab. 1; Nr. 1, 2) nachzuweisen, während mit Pivalaldehyd (7c) und erwartungsgemäß mit Pinakolon (7f) nur die γ -Addukte 9ac und 9af auftreten (Tab. 1; Nr. 3, 8). Diese, zweifellos sterisch bedingte Beschleunigung der Retroreaktion vom Typ E_A \rightarrow A_A + D \rightarrow C_A gilt aber auch für Acetophenon (7d \rightarrow 9ad) (Tab. 1; Nr. 4), während 2-Pentanon (7e) zu einem α/γ -Adduktverhältnis von 65:35 führt, das sich erst nach 4 h bei 0°C nach 15:85 verschiebt (Tab. 1; Nr. 6, 7).

Daß zunächst die α -Addukte gebildet werden, zeigt nicht nur diese allmähliche Verschiebung des Produktverhältnis-

Tab. 1. Reaktion der aus den umgepolten ungesättigten Aldehyden **6a–d** erzeugten Allyl-Anionen **6a–d_L** mit den Carbonyl-Verbindungen **7** zu den α -Addukten **8** und γ -Addukten **9** in Abhängigkeit von den Substituenten und den Reaktionsbedingungen

Nr.	6	7	R^4	R^5	Verhältnis $8/9$ ^[a]		8 Ausb. (%)	9 Ausb. (%)	Verhältnis (<i>E</i>)/(<i>Z</i>) von 9
1		a	Ph	H	> 95 : 5	5	aa 80	—	—
2	a	b	<i>n</i> Pr	H	> 95 : 5	5	ab 91	—	—
3		c	<i>t</i> Bu	H	< 5 : 95	95	—	ac 68	< 5 : 95
4		d	Ph	Me	< 5 : 95	95	—	ad 80	18 : 82
5		d	Ph	Me	< 95 : 5	5 ^[b]	ad 87	—	—
6		e	<i>n</i> Pr	Me	65 : 35	35	[c]	[c]	—
7		e	<i>n</i> Pr	Me	15 : 85	85 ^[b]	ae 11	ae 72	< 5 : 95
8		f	<i>t</i> Bu	Me	< 5 : 95	95	—	af 84	< 5 : 95
9		c	<i>t</i> Bu	H	< 5 : 95	95	—	bc 66 ^[d,e]	—
10	b	d	Ph	Me	< 5 : 95	95	—	bd 56 ^[d,e]	—
11		e	<i>n</i> Pr	Me	< 5 : 95	95	—	be 61 ^[d,e]	—
12		f	<i>t</i> Bu	Me	< 5 : 95	95	—	bf 12 ^[d,e]	—
13	c	d	Ph	Me	> 95 : 5	5	cd 49	—	—
14		f	<i>t</i> Bu	Me	> 95 : 5	5	cf 20	—	—
15		f	<i>t</i> Bu	Me	> 95 : 5	5	cf 61 ^[b]	—	—
16	d	d	Ph	Me	> 95 : 5	5	dd 14	—	—
17		d	Ph	Me	> 95 : 5	5	dd 24 ^[f]	—	—
18		d	Ph	Me	> 95 : 5	5	dd 68 ^[b]	—	—
19		f	<i>t</i> Bu	Me	keine R.	—	—	—	—

^[a] Im Rohprodukt bestimmt ($^1\text{H-NMR}$, 60 MHz); bei > 95 : 5 ist die Unterschüßkomponente nicht nachweisbar. — ^[b] Reaktion bei -78°C . — ^[c] Gemisch nicht getrennt. — ^[d] 4 h bei 0° . — ^[e] Ausbeute an Lacton **27**. — ^[f] Zusatz von 1.1 Äquiv. $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$.

ses sehr deutlich, sondern auch der Befund, daß mit Acetophenon bei -78°C nur das α -Produkt **8ad** nachweisbar ist (Tab. 1; Nr. 5).

2. Der Einbau einer α -Methyl-Gruppe in den umgepolten Aldehyd (\rightarrow **6b**) bewirkt, daß nunmehr nicht nur Pivalaldehyd (**7c**) und die Ketone **7d** und **7f**, sondern auch 2-Pentanone (**7e**) ausschließlich die γ -Addukte **9bc**, **9bd**, **9be** und **9bf** (Tab. 1; Nr. 9–12) liefern. Dabei sinkt vor allem die mit Pinakolon (**7f**) erzielte Produktausbeute infolge unvollständiger Adduktbildung drastisch ab.

3. Ganz anders wirkt sich die Einführung einer oder zweier γ -Methyl-Gruppen in den umgepolten Aldehyd (\rightarrow **6c**, **6d**) aus: Bei den eingesetzten Ketonen **7d**, **f** treten nur noch die α -Addukte **8cd**, **8cf**, **8dd** auf; die Retroreaktion zu den γ -Addukten **9** ist völlig unterbunden (Tab. 1; Nr. 13–18). Gleichzeitig sinken die Ausbeuten an **8** deutlich ab, und zwischen **6d** und **7f** (Tab. 1; Nr. 19) findet unter diesen Standardbedingungen keine Umsetzung statt. Daß die

Gleichgewichtseinstellung bei -78°C stärker auf der Produktseite liegt als bei 0°C , zeigt der Anstieg der Ausbeute an **8ce** von 20% auf 61% (Tab. 1; Nr. 14, 15) und an **8dd** von 14% auf 68% (Tab. 1; Nr. 16, 18). Interessanterweise läßt sich die Ausbeute von 14% **8dd** bei 0°C durch Zusatz von Magnesiumbromid auf 24% (Tab. 1; Nr. 17) erhöhen (stärkere Ionenaggregation).

Aus den Ergebnissen von Tab. 1 lassen sich für präparative Zwecke folgende allgemeine Schlüsse ziehen:

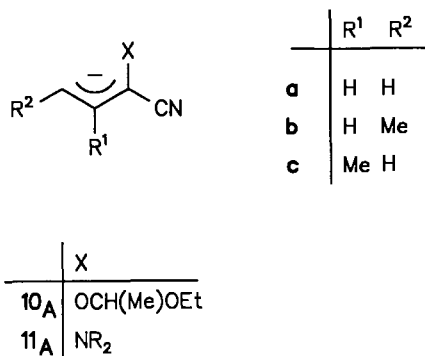
1. Die γ -Methyl-substituierten Allyl-Anionen **6c** und **6d** addieren Ketone – und erst recht Aldehyde – nur in α -Stellung. Sie sind also Acyl-Anionen-Synthons.

2. Das unsubstituierte und das α -Methyl-substituierte Allyl-Anion **6a** und **6b** addieren Ketone bei 0°C in γ -Stellung (nötigenfalls längere Reaktionszeit oder THF als Solvens). Sie stellen damit Homo-enolat-Synthons dar. Bei -78°C sind jedoch spezifische α -Addukte noch stabil. Wechsel des Solvens zu THF und des Gegen-Ions zu Na-

trium oder Kalium^[4] sollte auch hier das γ -Addukt **9** entstehen lassen.

3. Entscheidend für die Isolierung von α -Addukten ist der hier gewählte Abbruch der Reaktion mit Trifluoressigsäure. Die übliche Praxis des Zusatzes gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung erzeugt zunächst ein schwach basisches Medium, in dem noch eine $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umlagerung stattfinden kann.

Die hier beschriebene Ambivalenz der Allyl-Anionen **6a** deckt sich weitgehend mit der der Anionen **10a** und **11a**^[8,9].



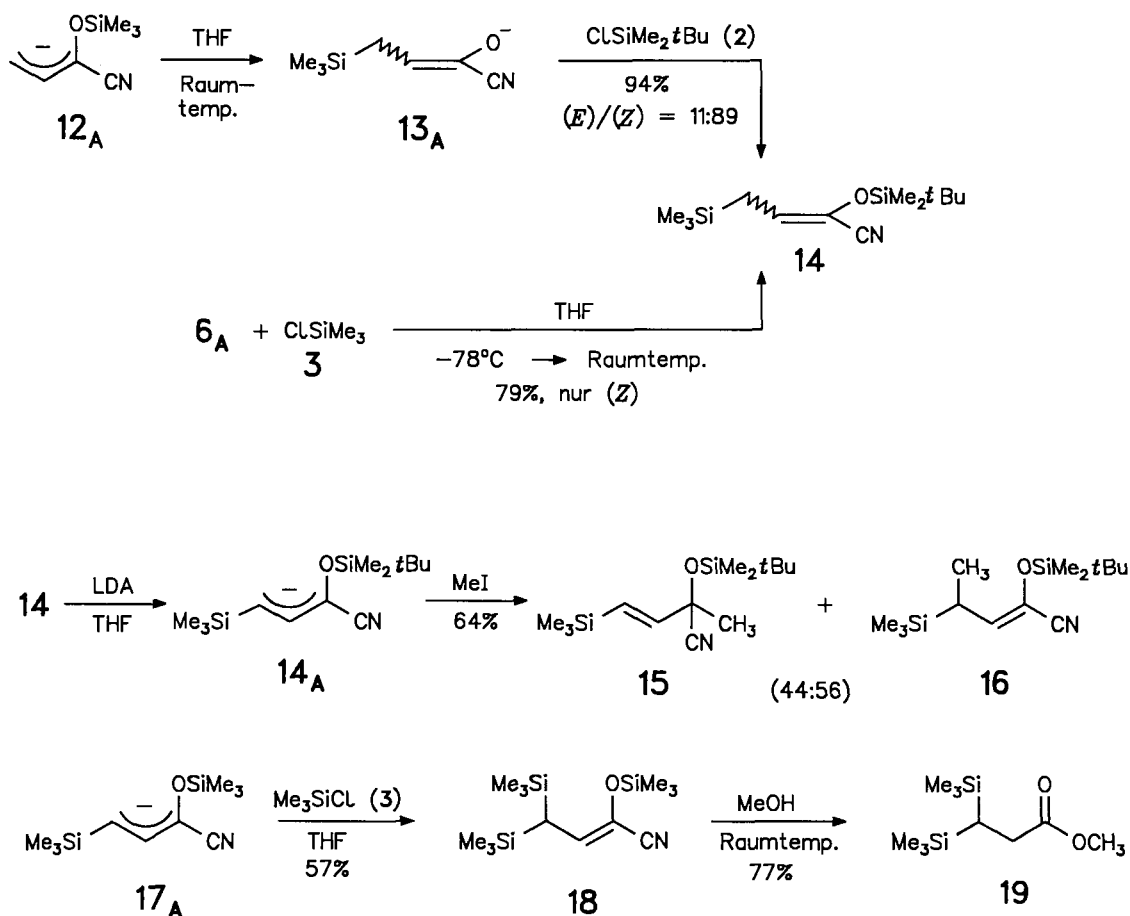
Auch dort werden Ketone bei tiefer Temperatur reversibel in α -Stellung addiert. Erst bei 0°C entstehen die thermodynamisch stabilen γ -Addukte. Bei Anwesenheit einer Methyl-Gruppe gilt dies nur für **11b_A**, während **10b_A** – wie **6c_A** – regioselektiv nur α -Addukte liefert.

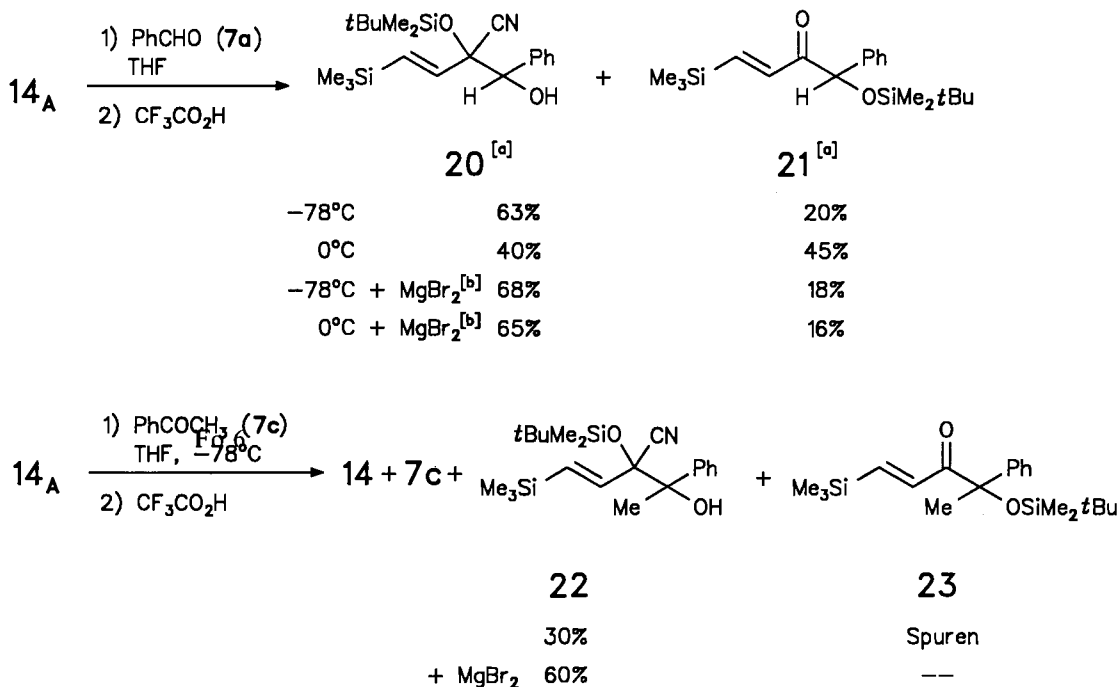
Reaktivität der allylischen Anionen **14_A** und **24_A** mit Acceptorsubstituenten in γ -Stellung gegenüber Elektrophilen

Im Vergleich zum unsubstituierten Anion **6a_A** wird die veränderte α/γ -Reaktivität von **6c_A** und **6d_A** zweifellos stark von der Donorwirkung der Methyl-Gruppen bestimmt^[10]. Daher sollte der Einfluß eines Acceptorsubstituenten mit induktiver (Me₃Si: \rightarrow **14**) und mesomerer Wirkung (RO₂C: \rightarrow **24**) geprüft werden.

1. Synthese und Reaktionen von **14_A**

Wie früher schon nachgewiesen, lagert sich das Anion **12_A** bei Raumtemperatur in THF zu dem Enolat **13_A** um, das sich z. B. durch Silylierung abfangen läßt^[7]. Einsatz von *tert*-Butyldimethylsilylchlorid führt glatt zu **14**, allerdings als (*E/Z*)-Gemisch. Ausschließlich (*Z*)-**14** entsteht bei der Silylierung von **6a_A** mit Trimethylchlorsilan. LDA in THF überführt **14** in das Anion **14_A**, das mit Methyljodid zum α/γ -Gemisch **15** + **16** (44:56) alkyliert wird. Da das **14_A** entsprechende Anion mit OSiMe₃-Gruppe zum α/γ -Verhältnis 60:40 führt^[7], ist der sterische Effekt der OSiMe₂*t*Bu-Gruppe zu vernachlässigen. Der γ -Anteil im Produkt muß von der Acceptorwirkung der Silyl-Gruppe stammen, denn **12_A** (sowie **6a_A**) wird von Methyljodid nur in α -Stellung alkyliert^[11]. Da Trimethylsilylchlorid nicht nur **6a_A** in γ -Stellung zu **14** silyliert, sondern auch **12_A** zu **17_A**^[7], ist es verständlich, daß die nochmalige Reaktion von **17_A** mit Trimethylsilylchlorid zu **18** führt. Damit eröffnet sich ein be-



Schema 1. Einfluß von Elektrophil, Temperatur und MgBr_2 -Zusatz auf das Verhältnis von α - zu γ -Addukten

^[a] Isolierte Ausbeuten. — ^[b] 1 Äquiv. $\text{MgBr} \cdot \text{OEt}_2$.

quemer Weg zum 3,3-Bis(trimethylsilyl)propansäuremethylester (19).

Wegen der prinzipiell reversiblen Addition von Carbonyl-Verbindungen war eine Vorhersage des α/γ -Produktverhältnisses bei der Reaktion mit 14_A schwierig: Zwar unterbindet die γ -Methyl-Gruppe in $6c_A$ die γ -Addition völlig (Tab. 1; Nr. 13, 14), doch könnte hier die Acceptorwirkung der Silyl-Gruppe durchaus zu γ -Produkt führen. Die mit Benzaldehyd (7a) und Acetophenon (7d) in THF durchgeführten Experimente bestätigen jedoch reine α -Addition (Schema 1).

Mit Benzaldehyd erhält man mit ca. 85% Ausbeute ein Gemisch der primären und sekundären α -Addukte **20** und **21**. In dem im Vergleich zu Diethylether deutlich polareren THF läßt sich also die Wanderung der $t\text{BuMe}_2\text{Si}$ -Gruppe selbst bei -78°C nicht völlig unterdrücken. Interessant ist die Wirkung von Magnesiumbromid: Dieses vermag nicht nur bei -78°C , sondern auch bei 0°C , die 1,4-*O,O*-Silyl-Wanderung (vgl. $E_A \rightarrow F$) deutlich zu verzögern. Dafür könnte ein Chelatkomplex aus dem Magnesiumalkoholat und der Allylether-Gruppe in 20_A verantwortlich sein. Für einen solchen Chelatkomplex spricht die Ausbeuteerhöhung an α -Addukt **22** bei der Reaktion von 14_A mit Acetophenon. Dort liegt das Additions-gleichgewicht erwartungsgemäß ungünstig (vgl. Tab. 1), so daß noch erhebliche Mengen an Edukten **14** und **7c** vorliegen. Das Magnesium-Ion könnte die Partner 14_A und **7c** im Addukt 22_A zusammenhalten. Bemerkenswert ist die viel geringere *O,O*-Silyl-Wanderung zu **23**, die in Gegenwart von Magnesiumbromid ausbleibt.

Aufschlußreich sind die Reaktionen der Addukte **20** und **22** mit Diisopropylamin in THF bei Raumtemperatur: Nach

2 h ist **20** vollständig zu **21** umgelagert, während **22** unverändert zurückisoliert wird. Diese Reaktivitätsdifferenz spiegelt den Unterschied der Reaktionen $14_A + 6c$ gut wider. Da bei letzteren in beiden Addukten 20_A und 22_A eine Alkoholat-Funktion vorliegt, kann die unterschiedliche Umlagerungsgeschwindigkeit nicht primär auf der höheren Acidität des sekundären Alkohols **20** beruhen. Wichtiger dürfte sein, daß die synperiplanare Einstellung der Sauerstoff-Funktionen zur intramolekularen Silyl-Gruppenwanderung in **22** stärker behindert ist als in **20**.

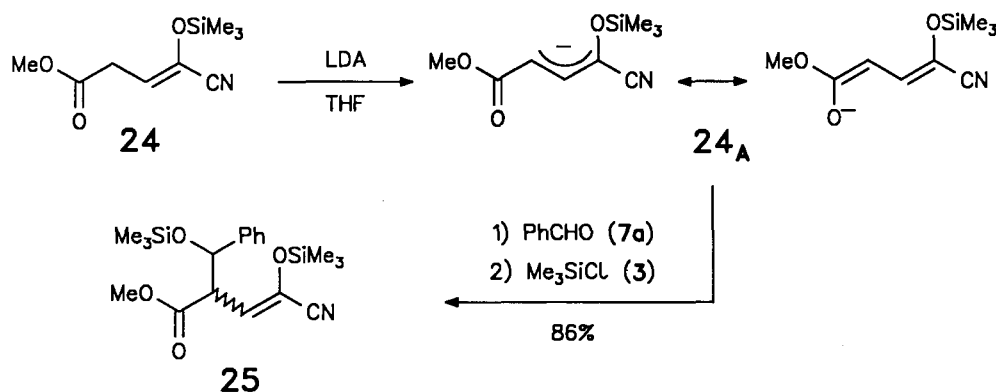
2. Synthese und Reaktionen von 24_A

Das aus Bernsteinsäurechlorid, Trimethylsilylcyanid und Triethylamin nach einem allgemeinen Reaktionsprinzip leicht zugängliche Derivat $24^{[12]}$ läßt sich mit LDA glatt zu 24_A deprotonieren, das weitgehend als Esterenolat (Ionenpaar mit Li^+) vorliegen dürfte. Tatsächlich wird das in β -Stellung Methyl-substituierte Derivat von 24_A mit Methyl-iodid ausschließlich in γ -Stellung methyliert^[11]. Während 24_A mit Ketonen praktisch nicht reagiert, sind mit Aldehyden γ -Addukte (s.u.) zugänglich. Mit Benzaldehyd wurde das Addukt durch Silylierung als **25** isoliert.

Damit unterscheidet sich die Modifizierung des Allyl-Anions $6a_A$ durch γ -Silyl-Substituenten (14_A) grundsätzlich von der durch γ -Alkoxy-carbonyl-Gruppen (24_A) bewirkten.

Umwandlung der γ -Addukte in γ -Butyrolactone

Die γ -Addukte von Carbonyl-Verbindungen an die hier beschriebenen ambidenten Allyl-Anionen weisen alle die allgemeine Struktur **9** (Typ C) auf. Die Silylenolether-Gruppe



Tab. 2. Umwandlung der γ -Addukte **9** ($R^3 = t\text{BuMe}_2$) in γ -Butyrolactone **27** durch protonenkatalysierte Methanolyse ($R^3 = \text{H}$)

R^1	R^2	R^4	R^5	9	Ausb. [%]	27	Ausb. [%]	
H	H	<i>t</i> Bu	H	ac	68	ac	74 [a]	—
H	H	Ph	Me	ad	80	ad	86 [a]	—
H	H	<i>n</i> Pr	Me	ae	72	ae	74 [a]	—
H	H	<i>t</i> Bu	Me	af	84	af	76 [a]	—
H	H	PhMeCH	Me	ag	— [b]	ag [13]	59	87:13
Me	H	<i>t</i> Bu	H	bc	— [b]	bc	66	50:50
Me	H	Ph	Me	bd	— [b]	bd	56	62:38
Me	H	<i>n</i> Pr	Me	be	— [b]	be	61	— [c]
Me	H	<i>t</i> Bu	Me	bf	— [b]	bf	12	— [c]
H	CO ₂ Me	Ph	H	ea	— [b]	ea	61	60:40
H	CO ₂ Me	<i>n</i> Pr	H	eb	— [b]	eb	52	74:26
H	CO ₂ Me	<i>i</i> Pr	H	eg	— [b]	eg	30	>95:5
H	CO ₂ Me	<i>t</i> Bu	H	ec	— [b]	ec	15	>95:5

[a] Vorstufe nicht gereinigt. — [b] Nicht isoliert. — [c] Keine eindeutige Zuordnung (¹H-NMR, 60 MHz).

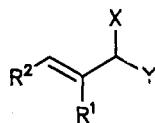
wird sehr leicht solvolytisch entfernt, wobei das intermediäre Acylcyanid **26** sogleich den Ring zum γ -Butyrolacton **27** (Typ G) schließt, wie schon an einigen Beispielen gefunden wurde^[9]. Die im vorliegenden Rahmen dargestellten γ -Butyrolactone sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Meist wurden die empfindlichen Addukte **9** als solche nicht isoliert, sondern unmittelbar in **27** übergeführt. Da im sauren Medium auch Silylether solvolysiert werden, ließ sich auch **25** mit 75% Ausbeute in **27ea** ($R^1, R^3, R^5 = \text{H}$; $R^2 = \text{CO}_2\text{Me}$; $R^4 = \text{Ph}$) umwandeln.

Die Synthesen der Butyrolactone **27ac–27bf** könnten durchaus präparative Bedeutung erlangen. Sie sind das Endglied einer Reaktionsfolge, für die sich nicht nur die hier

besprochenen Vorstufen **6a**, **6b** und **24** eignen, sondern auch die verwandten Edukte, die in Tab. 3 zusammengefaßt sind. Sie alle sind zu Allyl-Anionen deprotonierbar, die Carbonyl-Verbindungen zu γ -Addukten aufnehmen, deren Substituenten X und Y zu einer Carboxyl-Funktion solvolysierbar sind.

Wie aus Tab. 3 ersichtlich, können die hier eingesetzten Edukte **6a**, **6b** und **12** (**28**) prinzipiell auch durch **10**, **11** und **29–35** ersetzt werden. Dagegen ist für die Darstellung von γ -Butyrolactonen mit einer Alkoxy-carbonyl-Gruppe in 3-Position (**27ea–27eq**) außer **24** kein verwandtes Äquivalent eingesetzt worden. Allerdings dürfte der hier beschriebene Weg keine präparative Bedeutung haben, da γ -Butyrolac-

Tab. 3. Edukte für die Gewinnung von Allyl-Anionen, die Carbonyl-Verbindungen zu γ -Addukten des Typs 9 aufnehmen; in diesen sind die Substituenten zu einer Carboxyl-Funktion solvolysierbar, so daß γ -Butyrolactone vom Typ 27 (vgl. Tab. 2) entstehen



	R ¹	R ²	X	Y	Lit.
6a	H	H	OSiMe ₂ tBu	CN	[5] [13]
6b	Me	H	OSiMe ₂ tBu	CN	[5]
12	H	H	OSiMe ₃	CN	[5]
28	H	Ph	OSiMe ₂ tBu	CN	[14]
24 ^[b]	H	CO ₂ Me	OSiMe ₂ tBu	CN	[5] [14]
10a	H	H	OCH(Me)OC ₂ H ₅	CN	[9]
10b	H	Me	OCH(Me)OC ₂ H ₅	CN	[9]
10c	Me	H	OCH(Me)OC ₂ H ₅	CN	[9]
11b	H	Me	NR ₂	CN	[5]
29a	H	Me	OSiMe ₃	O=P(OEt) ₂	[15]
29b	H	Ph	OSiMe ₃	O=P(OEt) ₂	[15]
30a	H	H	OSiMe ₃	O=P(NMe) ₂	[16]
30b	H	Me	OSiMe ₃	O=P(NMe) ₂	[16]
30c	H	Ph	OSiMe ₃	O=P(NMe) ₂	[16]
31	H	H	OSiMe ₂ tBu	CN	[17]
32	H	H	NPhMe	CN	[18]
33	H	H	NMe ₂	CN	[19]
34	H	H	NMe ₂	O=P(OEt) ₂	[19]
35	Me	H		S[CH ₂] ₃ S	[20]

[a] Diese Arbeit. — [b] Doppelbindungs-Isomer.

tone dieses Typs bequemer aus Carbonyl-Verbindungen und dem Dianion von Bernsteinsäureestern^[21] oder Fumarsäureestern unter reduktiven Bedingungen^[22] zugänglich sind.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der BASF AG, Ludwigshafen (Rhein) für die Förderung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Schmp. (korr.): Kofler-Heiztischmikroskop der Fa. Reichert. — IR: Perkin-Elmer 157 G und 1420 sowie Beckman IR 33. — ¹H-NMR: Varian T 60 (60 MHz), Varian EM 390 (90 MHz), Bruker AC 200 (200 MHz) und Bruker WM 400 (400 MHz); interne Standards Tetramethylsilan (δ = 0.00), Chloroform (δ = 7.27), Dioxan (δ = 3.71), Aceton (δ = 2.09) oder Dichlormethan (δ = 5.33). — ¹³C-NMR: Bruker WH 90 (22.6 MHz), Bruker AC 200 (50 MHz) und Bruker WM 400 (100.6 MHz); interner Standard: Deuteriochloroform (δ = 77.0). Bei den NMR-spektroskopischen Daten von Diastereomergemischen werden die Werte des Unterschüßisomeren jeweils in eckigen Klammern [] angegeben. — DC: Kieselgel; 40 × 80 mm der Fa. Macherey und Nagel (Laufmittel: Diethylether/Petrolether-Gemische). — Blitzchromatographie: Säule 40 × 2.8 cm,

Füllhöhe 30 cm, Kieselgel 32–63 μ m (Wolem) (Laufmittel: Diethylether/Petrolether-Gemische, UV-Detektion. — Radialchromatographie (RC): Chromatotron 7924 T (Harrison Research), 24-cm-Platten mit COPF₂₅₄-Kieselgel-Gips (Merck) (Laufmittel: Diethylether/Petrolether-Gemische); Schichtdicke/Substratmenge/Durchflußgeschwindigkeit: a) 1 mm/bis 200 mg/2–4 ml/s; b) 2 mm/bis 500 mg/6–8 ml/s; c) 4 mm/bis 1.50 g/8–10 ml/s. — Kugelrohrdestillation: GKR-50 (Büchi), Sdp.-Angaben beziehen sich auf die Temp. des Luftbades. — Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden gereinigt und getrocknet; PE: Petrolether. Alle Reagentien wurden vor dem Einsatz frisch destilliert.

tert-Butyldimethylsilylcyanid (4): 29.0 g (192 mmol) *t*BuMe₂SiCl (2), 19.1 g (194 mmol) Me₃SiCN (1) und eine Spatelspitze wasserfreies *n*Bu₄N⁺I[−] werden in einem trockenen 100-ml-Einhalskolben mit 15-cm-Vigreux-Kolonne, Mikrodestillationsapparatur und tariertem Vorlagenkolben vereinigt, und die Lösung wird unter Rühren auf dem Ölbad langsam erhitzt. Ab ca. 100°C beginnt das entstehende Me₃SiCl als farblose Flüssigkeit (Sdp. 59–61°C/760 Torr) abzudestillieren. Die Badtemperatur wird im Verlauf der Reaktion innerhalb von 4 h kontinuierlich bis auf ca. 180°C erhöht bis kein Destillat mehr übergeht [isolierte Menge an Me₃SiCl: 19.9 g (96%)]. Anschließend läßt man auf Raumtemp. abkühlen und erhält nach Kugelrohrdestillation bei 110°C/50 Torr 27.2 g (100%) 4 als farblosen, weichen Feststoff. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2185 cm^{−1} (CN), 1250 (SiCH₃). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 0.30 (s, 6H, 2 CH₃), 1.00 [s, 9H, C(CH₃)₃].

Synthese der Addukte 6a–d aus den α,β -ungesättigten Aldehyden 5a–d und tert-Butyldimethylsilylcyanid (4) (Tab. 4): In einem ausgeheizten und mit N₂ belüfteten Zweihalskolben mit Dreiwegehahn wird 4 mit je einer Spatelspitze Katalysator versehen, bevor der frisch destillierte Aldehyd 5 bei Raumtemp. zugetropft wird. Man läßt die angegebene Zeit bei Raumtemp. — oder unter Erwärmen, so daß das Reaktionsgemisch gerade nicht siedet — rühren (IR-spektroskopische Kontrolle) und destilliert dann fraktionierend.

2-tert-Butyldimethylsilyloxy-3-butenitril (6a): Sdp. 89–90°C/10 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960–2860 cm^{−1} (CH), 1645 (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 0.24, 0.27 (2 s, 6H, SiMe₂); 1.00 (s, 9H, CMe₃); 4.92–5.90 (m, 4H, 2-, 3-, 4-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = −5.25, −5.18 (2 q, SiMe₂); 18.1 (s, CMe₃); 25.4 (q, CMe₃); 62.6 (d, C-2); 118.4 (t, C-4); 119.5 (s, C-1); 132.8 (d, C-3).

C₁₀H₁₉NOSi (197.4) Ber. C 60.86 H 9.70 N 7.09
Gef. C 61.05 H 9.92 N 7.35

2-tert-Butyldimethylsilyloxy-3-methyl-3-butenitril (6b): Sdp. 60°C/0.5 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960–2860 cm^{−1} (CH), 1645 (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz/CDCl₃): δ = 0.14, 0.21 (2 s, 6H, SiMe₂); 0.94 (s, 9H, CMe₃); 1.85 (br. s, 3H, 3-CH₃); 4.82 (br. s, 1H, 2-H); 5.22, 5.04 (2 m, 2H, 4-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = −5.41, −5.32 (2 q, SiMe₂); 18.1 (s, CMe₃); 25.4 (q, CMe₃); 65.8 (d, C-2); 114.5 (t, C-4); 118.4 (s, C-1); 140.0 (s, C-3).

C₁₁H₂₁NOSi (211.4) Ber. C 62.50 H 10.01 N 6.63
Gef. C 62.35 H 10.17 N 6.35

2-tert-Butyldimethylsilyloxy-3-pentenitril (6c)^[4]: Sdp. 110°C/50 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960–2860 cm^{−1} (CH), 1640 (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz/CDCl₃): δ = 0.14 (s, 3H, CH₃), 0.17 (s, 3H, CH₃), 0.92 (s, 9H, *t*BuSi), 1.76 (ddd, *J*₁ = 6.5 Hz, *J*₂ = 1.5 Hz, *J*₃ = 1.25 Hz, 3H, CH₃), 4.90 (ddq, *J*₄ = 6 Hz, *J*₃ = 1.25 Hz, *J*₅ = 1.25 Hz, 1H, CH), 5.55 (ddq, *J*₆ = 15 Hz, *J*₄ = 6 Hz, *J*₂ = 1.5 Hz, 1H, Olefin-H), 5.96 (ddq, *J*₆ = 15 Hz, *J*₁ = 6.5 Hz, *J*₅ = 1.25 Hz, 1H, Olefin-H).

C₁₁H₂₁NOSi (211.4) Ber. C 62.50 H 10.01 N 6.63
Gef. C 62.57 H 10.17 N 6.54

Tab. 4. Reaktionsbedingungen für die Synthese von **6a–d**

5	g (mmol) 5		g (mmol) 4		Kat. ^[a]	Solv./ml	Reakt.– zeit [d]	Ausb.	g (%)	6
a	2.24	(40.0)	6.06	(43.0)	A	CH ₂ Cl ₂ / 8	37	7.47	(95)	a
a	13.2	(236)	36.0	(255)	A/B	–	11	44.7	(96)	a
a	3.36	(60.0)	9.19	(64.8)	A/B	–	2 ^[b]	10.8	(91)	a
b	5.04	(72.0)	10.5	(74.0)	A	CH ₂ Cl ₂ /10	38	14.9	(98)	b
b	5.04	(72.0)	10.5	(74.0)	A/B	–	3 ^[b]	13.4	(88)	b
c	5.04	(72.0)	10.5	(74.0)	A/B	–	21	12.9	(85)	c
d	2.05	(24.4)	3.80	(27.5)	A	CH ₂ Cl ₂ / 5	29	5.06	(92)	d
d	8.31	(100)	15.3	(108)	A/B	–	15	19.2	(85)	d

^[a] A: KCN/18-Krone-6; B: *n*Bu₄N⁺I[–]. — ^[b] Auf ca. 40°C erwärmt.

2-tert-Butyldimethylsilyloxy-4-methyl-3-pentennitril (6d): Sdp. 100°C/0.5 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960–2860 cm^{–1} (CH), 1640 (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz/CDCl₃): δ = 0.17, 0.20 (2 s, 6H, SiMe₂); 0.94 (s, 9H, CMe₃); 1.72 (br. s, 3H, 5-H); 1.82 (br. s, 3H, 4-CH₃); 5.07 (d, *J*_{2,3} = 8.4 Hz, 1H, 2-H); 5.32 (m, 1H, 3-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –5.18 (q, SiMe₂), 17.8 (s, CMe₃), 18.1 (q, C-5), 25.2 (q, 4-CH₃), 25.3 (q, CMe₃), 58.8 (d, C-2), 119.1 (s, C-1), 121.2 (d, C-3), 138.6 (s, C-4).

C₁₂H₂₃NOSi (225.4) Ber. C 63.94 H 10.28 N 6.21
Gef. C 63.52 H 10.64 N 6.54

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Erzeugung der Anionen 6_{nA}, 12_A, 19_A, 17_A sowie 24_A und ihre Umsetzung mit Elektrophilen (AAV 1): In einem im Wasserstrahlvakuum ausgeheizten und mit N₂ gespülten Einhalskolben mit Dreiwegehahn werden 1.00–1.25 Moläquiv. *i*Pr₂NH in absol. THF oder Et₂O vorgelegt und nach Abkühlung auf –78°C (MeOH/Trockeneis) mit einer entsprechenden Menge *n*BuLi (1.80–2.50 M in *n*-Hexan) versetzt. Nach 20 min tropft man mit Hilfe einer Einwegspritze 1.00 Moläquiv. des Edukts in absol. THF oder Et₂O durch eine Serumkappe langsam zu (Innentemperaturkontrolle: < –75°C) und läßt die in Abhängigkeit vom verwendeten Substrat und vom Solvens unterschiedlich farbige Lösung bzw. Suspension der metallierten Spezies noch weitere 30 min bei –78°C reagieren. Zusätze: a) Handelt es sich bei den Zusätzen um Festkörper, so wird ein Zweihalskolben mit Einwurfbirne und Dreiwegehahn verwendet. b) Flüssige Zusätze werden mit einer Einwegspritze zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann noch 20–120 min bei –78°C gerührt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aufarbeitung mit Trifluoressigsäure (AAV 2): Die Reaktionsmischung aus AAV 1 wird bei der im entsprechenden Versuch angegebenen Temperatur mit 2.00–2.25 Moläquiv. Trifluoressigsäure (Innentemperaturkontrolle) versetzt. Nach Zugabe von ges. wäßriger NH₄Cl-Lösung (10 ml pro 2.00-mmol-Ansatz) wird auf Raumtemp. erwärmt. Anschließend gibt man ein organisches Lösungsmittel zu (Et₂O, *n*-Pentan, 10 ml pro 2.00-mmol-Ansatz), trennt die wäßrige Phase ab, extrahiert noch 2–3mal mit dem organischen Lösungsmittel und trocknet mit MgSO₄. Nach 2–15 h wird durch Watte filtriert und das Solvens im Rotationsverdampfer entfernt, bevor die Rohausbeute bestimmt wird. Bei stark verunreinigten Rohprodukten werden Lösungen in Diethylether/Petrolether (1:5–1:10) durch Kieselgel (Säule) filtriert. Das Solvens wird wieder im Rotationsverdampfer eingengt und die Rohausbeute neu bestimmt.

2-tert-Butyldimethylsilyloxy-2-(1'-hydroxy-1'-phenylmethyl)-3-butenitril (8aa): AAV 1: 395 mg (2.00 mmol) **6a**, 2.20 mmol LDA in 5 ml Et₂O, 220 mg (2.05 mmol) Benzaldehyd (**7a**). Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 30 min auf 0°C erwärmt und mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure (AAV 2) aufgearbeitet. Nach RC [2 mm; Et₂O/PE (1:5)] werden 484 mg (80%) an reinem **8aa** als farblose Flüssigkeit mit einem Diastereomerenverhältnis von 50:50 erhalten. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3490 cm^{–1} (OH); 3100, 3070, 3040 (=CH); 2960–2860 (CH). — ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = –0.02, 0.10, 0.11, 0.20 (4 s, 6H, SiMe₂); 0.83, 0.92 (2 s, 9H, CMe₃); 2.97–3.43 (sehr br. s, 1H, OH); 4.60, 4.66 (2 br. s, 1H, 1'-H); 5.18–6.13 (m, 3H, 3-, 4-H); 7.16–7.60 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = –4.43, –4.06, –3.43, 3.25 (4 q, SiMe₂); 18.0, 18.1 (2 s, CMe₃); 25.4, 25.5 (2 q, CMe₃); 77.9, 78.8 (2 s, C-2); 78.9, 79.3 (2 d, C-1'); 117.9, 118.0 (2 s, C-1); 119.3, 119.8 (2 t, C-4); 127.6, 127.7, 128.0, 128.5 (4 d, Aromaten-C); 134.2, 135.3 (2 d, C-3); 136.0, 136.8 (2 s, Aromaten-C-i).

C₁₇H₂₅NO₂Si (303.5) Ber. C 67.28 H 8.30 N 4.62
Gef. C 67.15 H 8.59 N 4.86

2-tert-Butyldimethylsilyloxy-2-(1'-hydroxybutyl)-3-butenitril (8ab): AAV 1: 395 mg (2.20 mmol) **6a**, 2.20 mmol LDA in 5 ml Et₂O, 147 mg (2.05 mmol) Butyraldehyd (**7b**). Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf 0°C erwärmt und mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure (AAV 2) aufgearbeitet. Nach RC [2 mm; Et₂O/PE (1:5)] werden 462 mg (91%) **8ab** als farblose Flüssigkeit mit einem Diastereomerenverhältnis von 55:45 erhalten. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3580 cm^{–1} (OH), 2970–2870 (CH), 1680 (schwache Bande, C=C?). — ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 0.25, 0.37 (2 s, SiMe₂); 1.02 (s, 9H, CMe₃); 1.36–2.04 (m, 7H, 2'-, 3'-, 4'-H), [2.40], 2.64 (2 d, [*J*_{OH,1H'} = 4.8 Hz], [*J*_{OH,1H'} = 4.6 Hz, 1H, OH); 3.34–3.77 (m, 1H, 1'-H); 5.30–5.90 (m, 3H, 3-, 4-H). — ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = [–4.06], –3.95, [–3.20], –3.10 (4 q, SiMe₂); [13.75], 13.82 (2 q, C-4'); 18.2, [18.3] (2 s, CMe₃); [19.1], 19.2 (2 t, C-3); [25.5], 25.6 (2 q, CMe₃); 32.8, [32.9] (2 t, C-2'); [76.7], 76.9 (2 d, C-1'); [77.9], 78.6 (2 s, C-2); 118.2, [118.4] (2 s, C-1); [119.5], 119.6 (2 t, C-4); [134.5], 134.8 (2 d, C-3).

C₁₄H₂₇NO₂Si (269.5) Ber. C 62.40 H 10.09 N 5.20
Gef. C 62.41 H 10.39 N 5.44

2-tert-Butyldimethylsilyloxy-5-hydroxy-6,6-dimethyl-2-heptennitril (9ac): AAV 1: 395 mg (2.00 mmol) **6a**, 2.20 mmol LDA in 5 ml Et₂O, 176 mg (2.05 mmol) Pivalaldehyd (**7c**). Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf 0°C erwärmt und mit 514 mg (4.50

mmol) Trifluoressigsäure (AAV 2) aufgearbeitet. Nach RC [2 mm; Et₂O/PE (1:5)] werden 385 mg (68%) reines (Z)-**9ac** als farblose Flüssigkeit isoliert. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3520 (OH) cm⁻¹, 2970–2870 (CH), 2210 (CN), 1640 (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 0.17 (s, 6H, SiMe₂); 0.82, 0.87 (2 s, 18H, 2 CMe₃); 1.82–2.64 (m, 3H, 4-, 5-H); 3.01–3.34 (sehr br. s, 1H, OH); 5.69 (t, J = 7.6 Hz, 1H, 3-H). — ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = -4.88 (q, SiMe₂); 17.9 (s, CMe₃); 25.3, 25.5 (2 q, 2 CMe₃); 28.1 (t, C-4); 35.0 (s, C-6); 78.3 (d, C-5); 116.6 (s, C-1); 124.6 (s, C-2); 126.4 (d, C-3).

C₁₅H₂₉NO₂Si (282.5) Ber. C 63.55 H 10.31 N 4.94
Gef. C 64.17 H 10.31 N 5.43

2-tert-Butyldimethylsilyloxy-2-(1'-hydroxy-1'-phenylethyl)butennitril (**8ad**): AAV 1: 395 mg (2.00 mmol) **6a**, 2.20 mmol LDA in 5 ml Et₂O, 246 mg (2.05 mmol) Acetophenon (**7d**). Das Reaktionsgemisch wird noch 30 min bei -78°C gerührt und anschließend mit 514 mg (4.60 mmol) Trifluoressigsäure (AAV 2) aufgearbeitet. Nach Reinigung des Rohproduktes durch RC [2 mm; Et₂O/PE (1:5)] werden 552 mg (87%) **8ad** als farblose Flüssigkeit mit einem Diastereomerenverhältnis von 68:32 (¹³C-NMR: C-4, C-1', 2'-CH₃, C-2) isoliert. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3490 cm⁻¹ (OH); 3100, 3080, 3060 (=CH); 2860–1960 (CH). — ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 0.10, 0.22 (br. s, 6H, SiMe₂); 0.93 (s, 9H, CMe₃); 1.73 (s, 3H, 2'-H); 3.03 (s, 1H, OH); 5.13–5.80 (m, 3H, 3-, 4-H); 7.06–7.60 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = [-4.41], -4.29, -3.39 (q, SiCH₃); 18.1 (s, CMe₃); [24.3], 24.6 (2 q, C-2'); 25.5 (q, CMe₃); 77.7, [77.9], [80.6], 81.5 (4 s, C-1', -2); 118.5 (s, C-1), [119.3], 119.8 (2 t, C-4); 126.9, 127.0, 127.3, 127.4, 134.5 (5 d, Aromaten-C); 134.5 (d, C-3); 140.8 (s, Aromaten-C-i).

C₁₈H₂₇NO₂Si (371.5) Ber. C 68.09 H 8.57 N 4.41
Gef. C 67.98 H 8.41 N 4.74

2-tert-Butyldimethylsilyloxy-5-hydroxy-5-phenyl-2-hexennitril (**9ad**): Wie voranstehend, jedoch wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 30 min auf 0°C erwärmt und noch 1 h gerührt. Aufarbeitung mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure (AAV 2) und anschließende RC [2 mm; Et₂O/PE (1:5)] erbringen 504 mg (80%) **9ad** als farblose Flüssigkeit mit einem (E/Z)-Verhältnis von 87:13. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3490 cm⁻¹ (OH); 2960–2860 (CH), 2210 (CN), 1640 (C=C). — ¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = [0.08], [0.09], 0.21, 0.24 (4 s, 6H, SiMe₂); [0.88], 0.95 (2 s, 9H, CMe₃); [1.54], 1.57 (2 s, 3H, 6-H); 2.39 (br. s, 1H, OH); ABX-System { δ_A = 2.62 (1H, 4-H_A), δ_B = 2.68 (1H, 4-H_B), δ_X = 5.47 (1H, 3-H); $J_{A,B}$ = 14.8 Hz, $J_{A,X}$ = 7.8 Hz, $J_{B,X}$ = 7.3 Hz; der AB-Teil des (E)-Isomeren kommt teilweise unter dem AB-Teil des (Z)-Isomeren zu liegen}; δ_X = 5.57 {t, J = 8.3 Hz, 1H, 3-H, X-Teil des (E)-Isomeren}; 7.21–7.45 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = -4.86 (q, SiCH₃); 17.9 (s, CMe₃); 25.3 (q, CMe₃); 29.6, [29.9] (2 q, 6-H); 39.9, [42.6] (t, 4-H); [74.0], 74.2 (s, C-5); [115.2], 116.4 (s, C-1); 123.3, 124.5, 126.9, 128.2 (4 d, Aromaten-C, C-3); 125.3 (s, C-2); 146.5, 146.9 (2 s, Aromaten-C-i).

C₁₈H₂₇NO₂Si (317.5) Ber. C 68.09 H 8.57 N 4.41
Gef. C 68.67 H 8.65 N 4.75

2-tert-Butyldimethylsilyloxy-2-(1'-hydroxy-1'-methylbutyl)-3-butenitril (**8ae**) und 2-tert-Butyldimethylsilyloxy-5-hydroxy-5-methyl-2-octennitril (**9ae**): AAV 1: a) 395 mg (2.00 mmol) **6a**, 2.20 mmol LDA in 5 ml Et₂O, 177 mg (2.05 mmol) 2-Pentanon (**7e**). Nach Erwärmen auf 0°C wird mit 514 mg (4.70 mmol) Trifluoressigsäure (AAV 2) aufgearbeitet. Rohausbeute 574 mg (101%). Verhältnis **8ae**:**9ae** ≈ 65:35 (Signale zum Teil verdeckt).

b) Bei analoger Versuchsdurchführung wird noch 4 h bei Raumtemp. gerührt. RC [2 mm; Et₂O/PE (1:5)] liefert 2 Fraktionen: 1. Fraktion 62 mg (11%) **8ae** mit einem Diastereomerenverhältnis

von 68:32 (C-2, C-2', C-4, 1'-CH₃); 2. Fraktion 409 mg (72%) **9ae** als reines (Z)-Isomer.

8ae: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3510 cm⁻¹ (OH), 2960–2860 (CH). — ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 0.29, 0.40 (2 s, 6H, SiMe₂); 1.04 (s, 9H, CMe₃); 1.31, 1.42 (2 s, 3H, 1'-CH₃); 0.87–1.87 (m, 7H, 2', 3', 4'-H); 2.04–2.25 (br. s, 1H, OH); 5.37–6.08 (m, 3H, 2-, 3-H). — ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = -4.12, -3.14 (2 q, SiMe₂); 14.6 (q, C-4'); 16.6 (t, C-3'); 18.3 (s, CMe₃); 20.2, [21.0] (2 q, 1'-CH₃); 25.6 (q, CMe₃); [37.9], 38.5 (2 t, C-2'); 77.1 [81.4], 81.5 (3 s, C-2, -1'); 118.8, [118.9] (2 s, C-1); 119.6 (t, C-4); 134.5, 134.7 (2 d, C-3).

C₁₅H₂₉NO₂Si (283.5) Ber. C 63.55 H 10.31 N 4.94
Gef. C 63.36 H 10.09 N 4.69

9ae: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3480 cm⁻¹ (OH), 2970–2870 (CH), 2210 (CN), 1640 (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 0.17 (s, 6H, SiMe₂); 0.87 (s, 9H, CMe₃); 1.07 (s, 3H, 5-CH₃); 0.64–1.70 (s, 7H, 6-, 7-, 8-H); 2.27 (d, $J_{4,3}$ = 7.0 Hz, 4-H); 5.60 (t, $J_{3,4}$ = 7.0 Hz, 1H, 3-H). — ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = -4.89 (q, SiMe₂); 14.4 (q, 8-H); 16.9 (t, C-7); 17.9 (s, CMe₃); 25.3 (q, CMe₃); 26.7 (q, 5-CH₃); 37.6 (t, C-4); 44.5 (t, C-6); 72.4 (s, C-5); 116.5 (s, C-1); 124.0 (d, C-3); 125.0 (s, C-2).

C₁₅H₂₉NO₂Si (283.5) Ber. C 63.55 H 10.31 N 4.94
Gef. C 63.64 H 10.62 N 4.96

2-tert-Butyldimethylsilyloxy-5-hydroxy-5,6,6-trimethyl-2-heptennitril (**9af**): 395 mg (2.00 mmol) **6** werden mit 205 mg (2.05 mmol) Pinakolon (**7f**) nach AAV 1 umgesetzt und nach Aufwärmen auf 0°C (30 min) mit 514 mg (4.70 mmol) Trifluoressigsäure (AAV 2) aufgearbeitet. RC [2 mm; Et₂O/PE (1:5)] erbringt 489 mg (84%) **9af** als farblose Flüssigkeit. Laut ¹H-NMR-Daten entsteht nur das (Z)-Isomer. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3540 cm⁻¹ (OH), 2965–2865 (CH), 2210 (CN), 1640 (C=C). — ¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 0.23 (s, 6H, SiMe₂); 0.91, 0.92 (2 s, 18H, 2 CMe₃); 1.06 (s, 3H, 5-CH₃); 1.58 (br. s, 1H, OH); ABX-System { δ_A = 2.29 (1H, 4-H_A), δ_B = 2.40 (1H, 4-H_B), δ_X = 5.73 (1H, 3-H); $J_{A,B}$ = 14.5 Hz, $J_{A,X}$ = 6.3 Hz, $J_{B,X}$ = 9.3 Hz; Hinweis: H_A weist zusätzlich eine Fernkopplung von J = 0.8 Hz auf}. — ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = -4.84 (q, SiMe₂); 17.9 (s, CMe₃); 21.7 (q, 5-CH₃); 25.2, 25.3 (2 q, 2 CMe₃); 32.5 (t, C-4); 38.0 (s, C-6); 76.7 (s, C-5); 116.6 (s, C-1); 124.9 (s, C-2); 125.4 (d, C-3).

C₁₆H₃₁NO₂Si (297.5) Ber. C 64.59 H 10.50 N 4.71
Gef. C 64.70 H 10.89 N 5.19

(E)-2-tert-Butyldimethylsilyloxy-2-(1'-hydroxy-1'-phenylethyl)-3-pentennitril (**8cd**): AAV 1: 423 mg (2.00 mmol) **6c**, 2.20 mmol LDA in 5 ml Et₂O, 246 mg (2.05 mmol) **7d**. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf 0°C erwärmt und noch 1 h gerührt, bevor mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure (AAV 2) aufgearbeitet wird. Nach zweimaliger Trennung des Rohprodukts [689 mg (104%)] durch RC [2 mm; Et₂O/PE (1:5)] werden im Ölpumpenvakuum bei 60°C noch Reste von **7d** entfernt. Isoliert werden schließlich 324 mg (49%) **8cd** als farblose Flüssigkeit, die laut ¹³C-NMR-Spektrum als Reinprodukt nur aus einem Diastereomeren besteht. — IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3490 cm⁻¹ (OH); 3090, 3060, 3040 (=CH); 2960–2860 (CH), 1665 (C=C, schwach). — ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 0.12, 0.24 (2 s, SiMe₂); 0.97 (s, 9H, CMe₃); 1.77 (s, 3H, 2'-H); 1.79 (dd, $J_{5,3}$ = 6.8 Hz, $J_{5,4}$ = *, 3H, 5-H, teilweise überlagert von 2'-H-Signal); 2.57–2.87 (sehr br. s, 1H, OH); 5.24 (dq, $J_{3,4}$ = 15.0 Hz, $J_{3,6}$ = *, 1H, 3-H); 6.06 (dq, $J_{4,3}$ = 15.0 Hz, $J_{4,5}$ = 6.8 Hz, 1H, 4-H); 7.27–7.74 (m, 5H, Aromaten-H); * die Kopplungskonstanten $J_{5,4}$ und $J_{3,5}$ betragen ca. 1.5 Hz und bewirken in diesem Fall lediglich eine Signalverbreiterung. — ¹³C-NMR (50 MHz; CDCl₃): δ = -4.19, -3.19 (2 q, SiMe₂); 17.4 (q, C-5); 18.2 (s, CMe₃); 24.5 (q, C-2'); 25.6 (q, CMe₃); 78.0, 81.2 (2 s, C-1',

-2); 119.0 (s, C-1); 127.1, 127.3, 127.5, 127.6 (4 d, Aromaten-C, C-4); 131.9 (d, C-3); 141.0 (s, Aromaten-C-i).

$C_{19}H_{29}NO_2Si$ (331.5) Ber. C 68.84 H 8.82 N 4.22
Gef. C 69.14 H 9.14 N 4.57

(*E*)-2-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-2-(1'-hydroxy-1',2',2'-trimethylpropyl)-3-pentennitril (**8cf**): a) AAV 1: 423 mg (2.00 mmol) **6c**, 2.20 mmol LDA in 5 ml Et₂O, 205 mg (2.05 mmol) **7f**. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf 0°C erwärmt und noch 2 h gerührt, bevor mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure (AAV 2) aufgearbeitet wird. Die Auftrennung des Rohprodukts [630 mg (101%)] durch RC [2 mm; Et₂O/PE (1:5)] erbringt 124 mg (20%) **8cf** als farblose Flüssigkeit mit einem Diastereomerenverhältnis von 82:18. Zusätzliche Fraktionen enthalten **6c** und polymere Rückstände.

b) Wie voranstehender Versuch, jedoch bei -78°C noch 30 min gerührt und bei -78°C mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure (AAV 2) aufgearbeitet. Nach zweimaliger Reinigung des Rohprodukts von 750 mg (120%) durch RC [4 mm; Et₂O/PE (1:5)] werden 378 mg (61%) **8cf** als farblose Flüssigkeit mit einem Diastereomerenverhältnis von 50:50 isoliert.

8cf: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3550 cm⁻¹ (OH), 2960–2860 (CH), 1665 (C=C, schwach). – ¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = [0.12], 0.13, 0.24, [0.25] (4 s, 6H, SiMe₂); 0.90 [0.91] (2 s, 9H, SiCMe₃); [1.05], 1.11 (2 s, 9H, CMe₃); 1.23, [1.24] (2 s, 3H, 1'-CH₃); 1.81 (dd, $J_{5,4}$ = 6.6 Hz, $J_{5,3}$ = 1.5 Hz, 3H, 5-H); Signale des zweiten Diastereomeren kommen unter denen des ersten zu liegen: δ = 2.47, [2.53] (2 br. s, 1H, OH); 5.59, [5.65] (2 dq, $J_{3,4}$ = 15.9 Hz, $J_{4,5}$ = 1.5 Hz, 1H, 3-H); [6.11], 6.15 (dq, $J_{4,3}$ = 15.9 Hz, $J_{4,5}$ = 6.6 Hz, 1H, 4-H); beide Diastereomere weisen gleiche Kopplungskonstanten $J_{3,4}$, $J_{3,5}$, $J_{4,5}$ auf. – ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = [-4.02], -3.76, -2.74 (3 q, SiCH₃); 17.4 (q, C-5); 18.3 (s, SiMe₃); 20.4, [21.12], (q, 1'-CH₃); 25.7 (q, SiCMe₃); 27.3, 27.7 (2 q, CMe₃); 38.2, 38.9 (2 q, CMe₃); 80.46, 80.52, [80.7] (3 s, C-1', -2); [120.0], 120.2 (s, C-1); [128.6], [129.5], 129.6, 129.7 (4 d, C-3, -4); Signalsätze teilweise nur einfach vorhanden.

$C_{17}H_{33}NO_2Si$ (311.5) Ber. C 65.54 H 10.68 N 4.50
Gef. C 65.67 H 10.51 N 4.51

2-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-2-(1'-hydroxy-1'-phenylethyl)-4-methyl-3-pentennitril (**8dd**): a) AAV 1: 451 mg (2.00 mmol) **6d**, 2.20 mmol LDA in 5 ml Et₂O, 246 mg (2.05 mmol) **7d**. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf 0°C erwärmt, bevor mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure (AAV 2) aufgearbeitet wird. Zweimalige Auftrennung des gelblichen Rohprodukts von 653 mg (94%) durch RC [2 mm; Et₂O/PE (1:5, 1:1)] erbringt außer Acetophenon, dem Kondensationsprodukt von Acetophenon und polymeren Rückständen noch 97 mg (14%) **8dd** als farblose Flüssigkeit. Laut ¹H-NMR-Spektrum enthält das Reinprodukt nur ein Diastereomer.

b) AAV 1: 451 mg (2.00 mmol) **6d** mit 2.20 mmol LDA in 5 ml Et₂O metalliert. Nach Zugabe von 568 mg (2.20 mmol) MgBr₂ · OEt₂ wird 2 h bei -78°C gerührt, bevor 246 mg (2.05 mmol) **7d** zur gelben Suspension getropft werden. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf 0°C innerhalb von 30 min wird mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure (AAV 2) aufgearbeitet. Das Rohprodukt von 795 mg (115%) wird durch RC [4 mm; Et₂O/PE (1:10)] aufgetrennt. Neben **6d**, **7d** und dem Kondensationsprodukt von **7d** werden 166 mg (24%) **8dd** als farblose Flüssigkeit isoliert. Laut ¹H-NMR-Spektrum enthält das Reinprodukt nur ein Diastereomer.

c) Versuchsführung wie unter a), jedoch wird das Reaktionsgemisch noch 30 min bei -78°C gerührt, bevor bei -78°C mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure (AAV 2) aufgearbeitet wird. Zweimalige Auftrennung des Rohprodukts [750 mg (109%)] durch

RC [4 mm; Et₂O/PE (1:10)] erbringt 480 mg (68%) **8dd** als farblose Flüssigkeit mit einem Diastereomerenverhältnis von 75:25.

8dd: ¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = [0.15], 0.15, [0.20], 0.28 (4 s, 6H, SiMe₂); [0.94], 0.97 (2 s, 9H, CMe₃); 1.40, [1.50] (2 br. s, 3H, 2'-H); 1.70–1.80 (m, 6H, 4-CH₃, 5-H); 2.62–2.88 (br. s, 1H, OH); 4.85, [5.01] (m, 1H, 3-H); 7.27 (m, 3H, Aromaten-*m*-, -*p*-H), 7.52–7.56 (m, 2H, Aromaten-*o*-H). – ¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = -4.22, -3.40 (2 q, SiMe₂); 17.9 (q, C-5); 18.2 (s, CMe₃); 23.6, [24.3] (2 q, C-2'); 25.7 (q, CMe₃); 27.7 (q, 4-CH₃); 78.2, 79.2, [79.6] (3 s, C-1', -2); 119.7, [120.0] (2 s, C-1); 121.7, [121.8] (2 d, C-3); 127.2, 127.3, 127.4, 127.5, 127.6 (5 d, Aromaten-C); [138.3], 138.9, 140.2, [140.8] (4 s, C-4, Aromaten-C-i); Hinweis: Signalsätze teilweise nur einfach vorhanden.

$C_{20}H_{31}NO_2Si$ (345.6) Ber. C 69.52 H 9.04 N 4.05
Gef. C 69.79 H 9.06 N 4.47

Reaktionen der Silyl-substituierten Anionen **14a** und **17a**

2-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-4-trimethylsilyl-2-butenitril (**14**): a) In Anlehnung an AAV 1 werden in 10 ml THF 11.0 mmol LDA erzeugt und bei -78°C 1.55 g (10.0 mmol) 2-Trimethylsilyloxy-2-butenitril (**12**)^[7] in 5 ml THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 5 h auf Raumtemperatur gebracht und mit 2.50 g (15.0 mmol) **4** versetzt. Nach ca. 12stdg. Stehen wird im Rotationsverdampfer eingeeengt, der Rückstand mit Pentan versetzt und der ausgefallene Niederschlag unter N₂ mit einer Fritte abfiltriert. Nach Entfernen des Solvens im Rotationsverdampfer wird der Vorgang wiederholt bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Kugelrohrdestillation bei 100°C/0.2 Torr liefert 2.52 g (94%) **14**, (*E*/*Z*) = 11:89 (¹H-NMR).

b) Wiederholt man den Versuch mit **6a** und setzt als Elektrophil Chlortrimethylsilan bei -78°C zu, so isoliert man 79% **14**, (*E*/*Z*) < 5:95 (¹H-NMR).

14: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2910 cm⁻¹ (CH), 2200 (CN), 1625 (C=C).

(*E*)-**14**: ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 0.09 {s, 9H, Si(CH₃)₃}, 0.21 {s, 6H, (CH₃)₂}, 0.95 {s, 9H, C(CH₃)₃}, 1.60 (d, J = 9.0 Hz, 2H, CH₂), 5.74 (t, J = 9.0 Hz, 1H, CH=C). – ¹³C-NMR (100.6 MHz; CDCl₃): δ = -4.95 (q, C-6), -1.86 (q, C-5), 18.64 (t, C-4), 115.63 (s, C-1); $J_{C-1,3-H}$ = 11.6 Hz.

(*Z*)-**14**: ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 0.05 {s, 9H, Si(CH₃)₃}, 0.27 {s, 6H, (CH₃)₂}, 0.97 {s, 9H, C(CH₃)₃}, 1.63 (d, J = 9, 6 Hz, 2H, CH₂), 5.58 (t, J = 9, 6 Hz, 1H, CH=C). – ¹³C-NMR (100.6 MHz; CDCl₃): δ = -4.71 (q, C-6), -1.65 (q, C-5), 17.85 (t, C-4), 18.07 (s, C-7), 25.47 (q, C-8), 117.41 (s, C-1), 121.72 (s, C-2), 126.23 (d, C-3); $J_{C-1,3-H}$ = 4.6 Hz.

$C_{13}H_{27}NOSi_2$ (269.5) Ber. C 57.93 H 10.10 N 5.20
Gef. C 58.01 H 10.35 N 4.91

(*E*)-2-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-2-methyl-4-trimethylsilyl-3-butenitril (**15**) und 2-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-4-trimethylsilyl-2-pentennitril (**16**): Nach AAV 1 werden 647 mg (2.40 mmol) **14** mit 2.50 mmol LDA in 6 ml THF metalliert und mit 494 mg (3.50 mmol) Methyljodid umgesetzt. Innerhalb von 10 min fällt ein Niederschlag aus, und das Reaktionsgemisch verfärbt sich von Rot nach Grün. Dem ca. 12stdg. Aufwärmen auf Raumtemp. folgt trockene Aufarbeitung wie voranstehend. Zweimalige Kugelrohrdestillation erbringt bei 70°C/0.05 Torr 436 mg (64%) eines reinen Gemischs von **15** und **16** im Verhältnis von 44:56. Laut ¹H-NMR-Spektrum liegt **15** als (*Z*)-Isomere vor [(*E*/*Z*) < 5:95]. – IR (Film, Gemisch): $\tilde{\nu}$ = 2960–2870 cm⁻¹ (CH), 2210 (CN), 1640 (C=C). – ¹H-NMR (90 MHz; CDCl₃): δ (*kursiver Wert*: Zuordnung eindeutig) = 0.07, 0.17 (2 s, 9H, SiMe₃); 0.20, 0.25, 0.28, 0.31 (4 s, 6H, SiMe₂); 0.96, 1.04 (2 s, 9H, CMe₃); 1.62 (s, 3H, 2-CH₃); AB-System { δ_A = 5.89, δ_B = 6.22, $J_{A,B}$ = 18.0 Hz (2H, 4-, 3-H)}; 1.05 (d, J = ? 3H,

5-H, Signale teilweise verdeckt); 2.18 (dq, $J_1 = 11.4$ Hz, $J_2 = 6.9$ Hz, 1H, 4-H); 5.36 (br. d, $J = 11.4$ Hz, 1H, 3-H).

$C_{14}H_{29}NOSi_2$ (283.6) Ber. C 59.30 H 10.31 N 4.94
Gef. C 59.67 H 9.93 N 4.94

4,4-Bis(trimethylsilyl)-2-trimethylsilyloxy-2-butenitril (18): In Anlehnung an AAV 1 werden zu 11.0 mmol LDA in 10 ml THF, 2.27 g (10.0 mmol) **17**^[7] in 5 ml THF innerhalb von 30 min getropft. Nach 3 h bei -78°C werden 1.52 g (14.0 mmol) Chlortrimethylsilylan in 2 ml THF so langsam zugegeben, daß die Innentemperatur -70°C nicht übersteigt. Die grüne Reaktionsmischung läßt man innerhalb von ca. 12 h auf Raumtemp. erwärmen und arbeitet wie voranstehend trocken auf. Fraktionierung über eine 20 cm lange Spaltrohrkolonne erbringt bei $78-81^\circ\text{C}/0.06$ Torr 1.72 g (57%) **18**. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960\text{ cm}^{-1}$ (CH), 2200 (CN), 1640 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.15$ {s, 18H, 2 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ }, 0.39 {s, 9H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ }, 1.79 {d, $J = 13.5$ Hz, 1H ($\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ }, 5.49 (d, $J = 13.5$ Hz, 1H, CH=C).

$C_{13}H_{29}NOSi_3$ (299.6) Ber. C 52.11 H 9.75 N 4.67
Gef. C 52.38 H 10.04 N 4.61

3,3-Bis(trimethylsilyl)propionsäure-methylester (19): In einem 25-ml-Rundkolben mit Tropftrichter und Dreieckgehaube werden 1.92 g (60.0 mmol) absol. Methanol vorgelegt und 0.48 g (1.60 mmol) **18** zugetropft. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Methanol im Vakuum entfernt. Nach Kugelrohrdestillation bei $65^\circ\text{C}/0.05$ Torr liegen 0.31 g (83%) **19** vor. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2980\text{ cm}^{-1}$ (CH), 1740 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.00$ {s, 18H, 2 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ }, 0.44 {t, $J = 6.0$ Hz, 1H, ($\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ }, 2.37 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, CH_2), 3.60 (s, 3H, OCH_3).

$C_{10}H_{24}O_2Si_2$ (232.5) Ber. C 51.66 H 10.40
Gef. C 51.52 H 10.21

(E)-2-tert-Butyldimethylsilyloxy-2-(1'-hydroxy-1'-phenylmethyl)-4-trimethylsilyl-3-butenitril (20) und (E)-1-tert-Butyldimethylsilyloxy-1-phenyl-4-trimethylsilyl-3-buten-2-on (21): Die in Schema 1 zusammengefaßten Ergebnisse wurden wie folgt erhalten: Gemäß AAV 1 werden 539 mg (2.20 mmol) **14** mit 2.20 mmol LDA in 5 ml THF 2 h bei -78°C behandelt [nach Zugabe von 568 mg (2.20 mmol) $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$ wird eine weitere Stunde bei -78°C gerührt und anschließend mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure (AAV 2) aufgearbeitet. Die Reinigung erfolgt durch RC [4 mm; $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$ (1:10)].

20: IR (Film): $\tilde{\nu} = 3470\text{ cm}^{-1}$ (OH); 3090, 3060, 3030 (=CH); 2960–2860 (CH); 1610 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; CDCl_3): $\delta = -0.19, 0.02, 0.04, 0.05, 0.07, 0.09$ (7 s, 15H, SiMe_2 , SiMe_3); Hinweis: ein Signal zuviel: Verunreinigung?; 0.84, 0.92 (2 s, 9H, CMe_3); 3.02, 3.28 (2 br. s, 1H, OH); 4.65 (br. s, 1H, 1'-H); 2 AB-Systeme: $\{\delta_A = 5.77, \delta_B = 6.06; J_{A,B} = 18.8\text{ Hz}; (0.5\text{H}, 3-, 4-\text{H})\}$, $\{\delta_A = 5.86, \delta_B = 6.24; J_{A,B} = 18.8\text{ Hz} (0.5\text{H}, 3-, 4-\text{H})\}$; 7.25–7.42 (m, 5H, Aromaten-H). — Ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **20** konnte nicht erhalten werden, da unter den Meßbedingungen die 1,4-O,Silyl-Gruppenwanderung einsetzte.

$C_{20}H_{33}NO_2Si_2$ (374.6) Ber. C 63.95 H 8.85 N 3.73
Gef. C 64.36 H 8.87 N 4.09

21: IR (Film): $\tilde{\nu} = 3090, 3060, 3030\text{ cm}^{-1}$ (=CH); 2960–2860 (CH); 1695 (C=O); 1585 (C=C?). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; CDCl_3): $\delta = 0.00, 0.09$ (2 s, 15H, SiMe_2 , SiMe_3); 0.93 (s, 9H, CMe_3); 5.14 (s, 1H, 1-H); AB-System $\{\delta_A = 6.92 (1\text{H}, 3-\text{H}), \delta_B = 7.14 (1\text{H}, 4-\text{H}); J_{A,B} = 18.0\text{ Hz}\}$; 7.05–7.52 (m, 5H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz; CDCl_3): $\delta = -5.05, -4.99$ (2 q, SiMe_2); -1.95 (q, SiMe_3); 18.2 (s, CMe_3); 25.7 (q, CMe_3); 80.3 (d, C-1); 126.0, 127.9, 128.4 (3 d, Aromaten-C); 136.2 (dt, C-3); 138.6 (s, Aromaten-C-i); 148.8 (dt, C-

4); 197.3 (s, C-2); Hinweis: C-3 und C-4 zeigen zusätzliche Kopplungen. — Diastereomerenverhältnis 50:50 bis 60:40.

$C_{19}H_{32}O_2Si_2$ (347.6) Ber. C 65.46 H 9.25 Gef. C 65.96 H 8.78

(E)-2-tert-Butyldimethylsilyloxy-2-(1'-hydroxy-1'-phenylethyl)-4-trimethylsilyl-3-butenitril (22): Nach AAV 1 werden 539 mg (2.00 mmol) **14** mit 2.20 mmol LDA in 5 ml THF umgesetzt und noch 2 h bei -78°C gerührt, bevor 568 mg (2.20 mmol) $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$ über eine Einwurfbirne zugegeben werden und die rötlich-gelbe Suspension noch eine weitere Stunde gerührt wird. Nach Zugabe von 246 mg (2.05 mmol) Acetophenon (**7d**) und 30min. Reaktionszeit wird mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure (AAV 2) aufgearbeitet. Man erhält 782 mg eines gelblichen Rohprodukts, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur **14**, **7d** und **22** enthält. Das überschüssige Acetophenon wird im Ölpumpenvakuum bei Raumtemp. entfernt (2 h). Eine anschließende Auftrennung durch RC [4 mm; $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$ (1:5)] liefert 63 mg (12%) **7d** und 464 mg (60%) **22** als farblose Flüssigkeit mit einem Diastereomerenverhältnis von 75:25, sowie 65 mg Kondensationsprodukt von **7d**. Ohne MgBr_2 entstehen 30% **22** neben wenig **23** (vgl. Schema 1).

22: IR (Film): $\tilde{\nu} = 3490\text{ cm}^{-1}$ (OH); 3090, 3060, 3030 (=CH); 2960–2860 (CH); 1675, 1610 (C=C und Verunreinigung?). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; CDCl_3): $\delta = 0.05, 0.19$ (2 s, 9H, SiMe_3); 0.12, 0.19, 0.23, 0.33 (4 s, 6H, SiMe_2); 0.99, 1.05 (2 s, 9H, CMe_3); 1.82, [1.85] (2 s, 3H, 2'-H), 2.99; [3.01] (2 br. s, 1H, OH); AB-System ($\delta_A = 5.88, \delta_B = 6.11; J_{A,B} = 19.0\text{ Hz}$); [AB-System ($\delta_A = 5.72, \delta_B = 6.25; J_{A,B} = 18.8\text{ Hz}$)]]; 7.13–7.71 (m, 5H, Aromaten-H).

$C_{21}H_{35}NO_2Si_2$ (388.7) Ber. C 64.73 H 9.05 N 3.59
Gef. C 64.66 H 8.96 N 3.60

4-Cyan-2-(1'-phenyl-1'-trimethylsilyloxymethyl)-4-trimethylsilyloxy-3-butenäure-methylester (25): Gemäß AAV 1 werden 2.13 g (10.0 mmol) **24**^[12] zu 11.0 mmol LDA in 20 ml THF getropft (1.5 h), und es wird noch 45 min bei -78°C gerührt, bevor 1.27 g (12.0 mmol) Benzaldehyd (**7a**) zugegeben werden. Nach 50 min bei -78°C werden 1.62 g (15.0 mmol) Chlortrimethylsilylan zugesetzt (Eintrübung). Das innerhalb von ca. 12 h auf Raumtemp. erwärmte Reaktionsgemisch wird trocken (vgl. **14**) aufgearbeitet. Nach Entfernen von überschüssigem **7a** bei Raumtemp. im Ölpumpenvakuum werden durch Kugelrohrdestillation bei $160^\circ\text{C}/0.001$ Torr 3.25 g (86%) **25** als leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit isoliert. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$, 3030 (=CH); 2960–2840 (CH); 2210 (CN); 1740 (C=O); 1645 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; CDCl_3): $\delta = 0.03, 0.05, 0.07, 0.14, 0.16, 0.22, 0.27$ (7 s, 18H, 2 SiMe_3); 3.68, 3.71, 3.75 (3 s, 3H, OCH_3); 3.80–4.04 (m, 1H, 2-H); 4.63–5.95 (m, 2H, 3-, 1-H), 7.31, 7.45 (2 s, 5H, Aromaten-H); Zuordnung sehr wahrscheinlich. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; CDCl_3): $\delta = -0.68, -0.51, -0.35, -0.13$ (4 q, SiMe_3); 51.2, 51.7, 51.8, 52.2 (4 q, OCH_3); 54.1, 54.6 (2 d, C-2; restliche Signale verdeckt?); 73.9, 75.0, 76.0, 76.1 (4 d, C-1); 113.3, 114.0, 115.6, 115.9 (4 s, CN); 119.7, 120.2, 120.5, 120.6 (4 d, C-3); 125.5, 125.6, 125.7, 126.2, 126.5, 126.7, 127.5, 128.0, 128.2, 128.3, 128.4, 128.5 (d, s, Aromaten-C, C-4); 139.5, 140.5, 141.1, 141.7 (4 s, Aromaten-C-i); 170.5, 170.6, 171.1, 171.3 (4 s, C=O).

$C_{19}H_{29}NO_4Si_2$ (391.6) Ber. C 58.27 H 7.46 N 3.58
Gef. C 58.73 H 7.76 N 3.66

Darstellung der γ -Butyrolactone 27

5-tert-Butyl-4,5-dihydro-2(3H)-furanon (27ac): Nach AAV 1 werden 395 mg (2.00 mmol) **6a** mit 176 mg (2.05 mmol) Pivalaldehyd (**7e**) umgesetzt und nach 30 min bei 0°C mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure nach AAV 2 aufgearbeitet. Das Rohprodukt [530 mg (94%)] wird mit 1.5 ml 8.5 N methanolischem HCl 4 h bei Raumtemp. gerührt, bevor 5 ml Et_2O und 2.5 ml ges. NaHCO_3 -Lösung zugegeben werden. Anschließend wird das Reaktionsge-

misch in einen Scheidetrichter übergeführt und zweimal mit je 10 ml ges. NH_4Cl -Lösung neutral gewaschen. Die wäßrigen Phasen werden noch zweimal mit je 5 ml Et_2O extrahiert, bevor die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet und das Solvens im Rotationsverdampfer entfernt wird. Nach zweimaliger Reinigung durch RC [2 mm; $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$ (1:5)] werden 210 mg (74%) **27ac**^[23] als farblose Flüssigkeit isoliert. — IR: Siehe Lit.^[23]. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz; CDCl_3): δ = 0.98 (s, 9H, CMe_3), 1.87–2.73 (m, 4H, 3-, 4-H), 4.15 (t, $J_{5,4}$ = 10.2 Hz, 1H, 5-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; CDCl_3): δ = 22.7, 29.0 (2 t, C-3, -4); 24.6 (q, CMe_3); 33.6 (s, CMe_3); 87.9 (d, C-5); 177 (s, C-2).

4,5-Dihydro-5-methyl-5-phenyl-2(3H)-furanon (27ad): 350 mg (1.10 mmol) **9ad** werden mit 0.8 ml 8.5 N methanolischem HCl 4 h bei Raumtemp. gerührt. Das wie bei **27ac** erhaltene Rohprodukt (247 mg) wird durch RC [1 mm; $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$ (1:1)] aufgetrennt. Isoliert werden 165 mg (86%) reines **27ad** mit den in Lit.^[24] beschriebenen spektroskopischen Daten.

4,5-Dihydro-5-methyl-5-propyl-2(3H)-furanon (27ae): 82.0 mg (0.29 mmol) **9ae** werden mit 0.21 ml 8.5 N methanolischem HCl gerührt. Nach Aufarbeitung wie bei **27ac** und Kugelrohrdestillation bei 75°C/1 Torr werden 31 mg (75%) **27ae** als farblose Flüssigkeit isoliert. Die IR-spektroskopischen Daten sind identisch mit denen in Lit.^[25]. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; CDCl_3): δ = 0.67–2.77 (m, 3-, 4-H, 5- CH_3 , 1', 2', 3'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; CDCl_3): δ = 14.3 (q, C-3'); 17.1 (t, C-2'); 25.6 (q, 5- CH_3); 29.1, 32.9, 43.2 (3 t, C-3, -4, -1'); 86.8 (s, C-5); 176.8 (s, C-2).

5-tert-Butyl-4,5-dihydro-5-methyl-2(3H)-furanon (27af): Gemäß AAV 1 werden 395 mg (2.00 mmol) **6a** mit 2.20 mmol LDA in 5 ml Et_2O metalliert und mit 205 mg (2.05 mmol) Pinakolon (**7f**) umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf 0°C erwärmt und mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure (AAV 2) aufgearbeitet. Das Rohprodukt [580 mg (97%)] wird mit 1.5 ml 8.5 N methanolischem HCl 4 h bei Raumtemp. gerührt und analog **27ac** aufgearbeitet. Zweimalige Auftrennung durch RC [2 mm; $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$ (1:5)] liefert 236 mg (76%) **27af** als literaturbekannte^[26] farblose Flüssigkeit, die bisher spektroskopisch nicht charakterisiert wurde. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980–2880 cm^{-1} (CH), 1765 (C=O). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980–2880 cm^{-1} (CH), 1765 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; CDCl_3): δ = 0.97 (s, 9H, CMe_3), 1.34 (s, 3H, 5- CH_3), 2.04–2.80 (m, 4H, 3-, 4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz; CDCl_3): δ = 22.3 (q, 5- CH_3); 24.8 (q, CMe_3); 28.9, 29.3 (2 t, C-3, -4); 37.2 (s, CMe_3); 91.9 (s, C-5); 176.8 (s, C-2).

5-tert-Butyl-4,5-dihydro-3-methyl-2(3H)-furanon (27be): Nach AAV 1 werden 846 mg (4.00 mmol) **6b** mit 349 mg (4.05 mmol) Pivalaldehyd (**7c**) umgesetzt, es wird noch 1 h bei 0°C gerührt und nach AAV 2 mit Trifluoressigsäure aufgearbeitet. Das Rohprodukt [1.26 g (112%)] wird 4 h bei Raumtemp. mit 3 ml 8.5 N methanolischem HCl behandelt und wie bei **27ac** aufgearbeitet. Auftrennung des Rohproduktes [534 mg (85%)] durch RC [2 mm; $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$ (1:5)] liefert 411 mg (66%) **27be** als farblose Flüssigkeit mit einem Diastereomerenverhältnis von 50:50. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 290–2880 cm^{-1} (CH), 1775 (C=O); bei $\tilde{\nu}$ = 3430 cm^{-1} OH-Bande?, Verunreinigung. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; CDCl_3): δ = 0.92, 0.93 (2 s, 9H, CMe_3); 1.25, 1.28 (2 d, $J_{3-\text{Me},3}$ = 7.0 Hz, $J_{3-\text{Me},3}$ = 7.2 Hz, 3H, 3- CH_3); 1.50–1.87, 2.15–2.34 (2 m, 2H, 4-H); 2.61–2.74 (m, 1H, 3-H); 4.01–4.24 (m, 1H, 5-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz; CDCl_3): δ = 14.9, 16.6 (2 q, 3- CH_3); 24.9 (q, CMe_3); 30.6, 32.0 (2 t, C-4); 33.1, 34.0 (2 s, CMe_3); 35.0, 36.1 (2 d, C-3); 70.4, 85.8 (2 d, C-5); 179.7, 180.5 (2 s, C-2).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ (156.2) Ber. C 69.20 H 10.32 Gef. C 69.35 H 10.70

4,5-Dihydro-3,5-dimethyl-5-phenyl-2(3H)-furanon (27bd): Nach AAV 1 werden 423 mg (2.00 mmol) **6b** mit 246 mg (2.05 mmol)

Acetophenon (**7d**) umgesetzt, es wird noch 1 h bei 0°C gerührt und mit Trifluoressigsäure nach AAV 2 aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird mit 1.5 ml 8.5 N methanolischem HCl 4 h bei Raumtemp. behandelt und aufgearbeitet. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrenvergleich der neu erhaltenen Rohproduktmenge von 600 mg (158% bezogen auf **27bd**) weist auf unumgesetztes Edukt hin. Nach Reinigung durch RC [2 mm; $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$ (1:5)] und Kugelrohrdestillation bei 70°C/0.05 Torr werden 246 mg (65%) **27bd** als farblose Flüssigkeit (Diastereomerenverhältnis von 62:38) isoliert mit den in Lit.^[24] beschriebenen spektroskopischen Daten.

4,5-Dihydro-3,5-dimethyl-5-propyl-2(3H)-furanon (27be): Nach AAV 1 werden 846 mg (4.00 mmol) **6b** mit 349 mg (4.05 mmol) 2-Pentanon (**7e**) umgesetzt, es wird noch 4 h bei Raumtemp. gerührt und mit Trifluoressigsäure (AAV 2) aufgearbeitet [1.16 g (96%)]. Das Rohprodukt wird mit 3 ml 8.5 N methanolischem HCl 4 h bei Raumtemp. gerührt und wie bei **27ac** aufgearbeitet. Das Rohprodukt [768 mg (123%), Edukt **6b** nachgewiesen] liefert nach zweimaliger Auftrennung durch RC [2 mm; $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$ (1:5)] bei 65°C/1 Torr 382 mg (61%) **27be** als farblose Flüssigkeit. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960–2870 cm^{-1} (CH), 1765 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; CDCl_3): δ = 0.70–3.20 (m).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ (156.2) Ber. C 69.20 H 10.32 Gef. C 69.52 H 10.51

5-tert-Butyl-4,5-dihydro-3,5-dimethyl-2(3H)-furanon (27bf): Gemäß AAV 1 werden 423 mg (2.00 mmol) **6b** mit 205 mg (2.05 mmol) **7f** umgesetzt; es wird noch 1 h bei 0°C gerührt und mit Trifluoressigsäure nach AAV 2 aufgearbeitet. Das Rohprodukt [570 mg (92%)] wird 4 h bei Raumtemp. mit 1.5 ml 8.5 N methanolischem HCl behandelt und wie bei **27ac** aufgearbeitet. Das Rohprodukt [482 mg (142%), Edukt **6b** nachgewiesen] liefert nach zweimaliger Auftrennung durch RC [2 mm; $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$ (1:1, 1:10)] und anschließender Kugelrohrdestillation bei 70°C/1 Torr 40 mg (12%) **27bf** als farblose Flüssigkeit. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2970–2880 cm^{-1} (CH), 1770 (C=O); bei $\tilde{\nu}$ = 3430 cm^{-1} OH-Bande?, Verunreinigung?. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; CDCl_3): δ = 0.97 (s, 9H, CMe_3), 1.14 (d, $J_{3-\text{Me},3}$ = 6.6 Hz, 3H, 3- CH_3), 1.32 (s, 3H, 5- CH_3), 1.80–2.07 (m, 2H, 4-H), 2.57–3.10 (m, 1H, 3-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170.3) Ber. C 70.55 H 10.65 Gef. C 70.82 H 10.92

2,3,4,5-Tetrahydro-5-oxo-2-phenyl-3-furancarbonsäure-methylester (27ea): Nach AAV 1 werden 427 mg (2.00 mmol) **24** mit 2.20 mmol LDA in 5 ml THF bei –78°C 2 h behandelt, und die gelborange Mischung wird mit 217 mg (2.05 mmol) Benzaldehyd (**7a**) umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 min gerührt, bevor 2 ml 8.5 N methanolisches HCl zugesetzt werden und die Reaktion abgebrochen wird (Orangefärbung). Der Reaktionskolben wird dem Methanol/Trockeneis-Bad entnommen und die Mischung weitere 4 h bei Raumtemp. gerührt, bevor wie bei **27ac** weiterverfahren wird. Nach Umfällen aus $\text{Et}_2\text{O}/n$ -Pentan erhält man 269 mg (61%) **27ea** vom Schmp. 81–83°C, Diastereomerenverhältnis 66:34. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3090 cm^{-1} , 3065, 3030 (=CH); 2960–2850 (CH); 1775, 1735 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2.77–3.02 (m, 2H, 4-H); 3.12, [3.62] (2 s, 3H, CO_2CH_3); 3.46–4.01 (m, 1H, 3-H); [5.56], 5.81 (2 d, $J_{2,3}$ = 7.2 Hz, $J_{2,3}$ = 7.8 Hz), 1H, 2-H); 7.24, [7.36] (2 s, 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (220.2) Ber. C 65.45 H 5.49 Gef. C 65.73 H 5.56

Bei der Solvolyse von 580 mg (1.48 mmol) **25** mit 3 ml 8.5 N methanolischem HCl werden 365 mg (71%) **27ea** isoliert.

2,3,4,5-Tetrahydro-5-oxo-2-propyl-3-furancarbonsäure-methylester (27eb): Wie **27ea**, jedoch mit 148 mg (2.05 mmol) **7b**. RC [2 mm; $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$ (1:5)] und Kugelrohrdestillation bei 55°C/0.05 Torr liefern 192 mg (52%) **27eb**. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960–2880 cm^{-1} (CH); 1780, 1735 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; CDCl_3):

$\delta = 0.94$, [0.95] (2 t, $J_{3,2'} = 7.1$ Hz, [$J_{3,2'} = 7.3$ Hz], 3 H, 3'-H); 2.68–3.09 (m, 3 H, 3-, 4-H); 3.74 (2, 3 H, OCH₃); 4.41–4.61 (m, 1 H, 2-H). — ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.3$, [13.5] (q, C-3'); 17.8, [18.4] (t, C-2'); 32.1 (t, C-4); 37.1, [37.2] (2 t, C-1'); 45.5, 60.9, 81.7 (3 d, C-2, -3); 52.6 (q, OCH₃); 173.2, 175.5 (2 s, C=O); nur teilweise doppelter Signalsatz vorhanden.

C₉H₁₄O₄ (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 58.36 H 7.86

2,3,4,5-Tetrahydro-2-isopropyl-5-oxo-3-furancarbonsäure-methylester (27eg): Wie **27eb**, jedoch mit 148 mg (2.05 mmol) Isobutyraldehyd. Man erhält 111 mg (30%) **27eg**. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2970$ – 2880 cm⁻¹ (CH); 1780, 1735 (C=O). — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.95$, 0.97 (2 d, $J = 6.7$ Hz, $J = 6.8$ Hz, 6 H, CHMe₂); 2.73 (dd, $J_{4,4a} = 17.8$ Hz, $J_{4,3} = 10.0$ Hz, 1 H, 4-H^a); 2.84 (dd, $J_{4b,4a} = 17.8$ Hz, $J_{4b,3} = 7.8$ Hz, 1 H, 4-H^b); 3.11 (ddd, $J_{3,4a} = 10.0$ Hz, $J_{3,4b} = 7.8$ Hz, $J_{3,2} = 6.7$ Hz, 1 H, 3-H); 3.72 (s, 3 H, CO₂Me); 4.41 (t, $J = 6.7$ Hz, 1 H, 2-H). — ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): $\delta = 17.1$, 17.6 (2 q, CHMe₂); 32.4 (d, CHMe₂); 32.4 (t, C-4); 42.7 (d, C-3); 52.6 (q, OCH₃); 86.4 (d, C-2); 172.2, 174.4 (2 s, C=O).

C₉H₁₄O₄ (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 57.83 H 7.78

2-tert-Butyl-2,3,4,5-tetrahydro-5-furancarbonsäure-methylester (27ec): Wie **27ea**, jedoch mit 177 mg (2.05 mmol) **7c**. Aus Et₂O/*n*-Pentan erhält man 62 mg (15%) **27ec** vom Schmp. 68°C. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960$ – 2880 cm⁻¹ (CH); 1780, 1735 (C=O). — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.00$ (s, 9 H, CMe₃); 2.67 (dd, $J_{4,4a} = 17.0$ Hz, $J_{4,3} = 7.0$ Hz, 1 H, 4-H^a); 2.77 (dd, $J_{4b,4a} = 17.0$ Hz, $J_{4b,3} = 3.1$ Hz, 1 H, 4-H^b); 3.33 (ddd, $J_{3,4a} = 7.0$ Hz, $J_{3,4b} = 3.1$ Hz, $J_{3,2} = 5.9$ Hz, 1 H, 3-H); 3.72 (s, 3 H, CO₂Me); 4.23 (d, $J = 5.9$ Hz, 1 H, 2-H). — ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): $\delta = 25.5$ (q, CMe₃); 33.9 (s, CMe₃); 34.6 (t, C-4); 43.2 (d, C-3); 52.2 (q, OCH₃); 88.9 (d, C-2); 171.8, 175.1 (2 s, C=O).

C₁₀H₁₆O₄ (200.4) Ber. C 59.99 H 8.05 Gef. C 59.71 H 8.07

- [1] XIX. Mitteilung: S. Hünig, M. Koch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1635–1639.
 [2] M. Schäfer, Dissertation, Universität Würzburg, **1987**.
 [3] S. Hünig, C. Marschner, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2131–2138.
 [4] W. Schwebberg, Dissertation, Universität Würzburg, **1983**.
 [5] K. Fischer, S. Hünig, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3344–3362.
 [6] U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt, R. Schaller, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 722–728.
 [7] S. Hünig, M. Öller, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3803–3814.
 [8] R. M. Jacobson, J. W. Clader, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1205–1208.
 [9] R. M. Jacobson, G. P. Lahm, J. W. Clader, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 395–405.
 [10] Vgl. hierzu: R. Boyce, B. A. Haynes, W. S. Murphy, E. A. O'Riordan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 531–534; R. Gompfer, H. U. Wagner, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 389–399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 321–333.
 [11] U. Hertenstein, S. Hünig, M. Öller, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3783–3802.

- [12] U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt, R. Schaller, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 261–287.
 [13] K. Marschner, Dissertation, Universität Würzburg, **1987**.
 [14] H. Reichelt, Dissertation, Universität Würzburg, **1984**.
 [15] [15a] T. Hata, M. Nakajima, M. Sekine, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2047–2052. — [15b] M. Sekine, M. Nakajima, A. Kume, A. Hashizume, T. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 224–238.
 [16] D. A. Evans, M. Takacs, K. M. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 371–378.
 [17] M. Koch, Dissertation, Universität Würzburg, **1990**.
 [18] H. Ahlbrecht, C. Vonderheid, *Synthesis* **1975**, 512–515; H. Groß, I. Keitel, *Z. Chem.* **1982**, *22*, 117–126; H. Ahlbrecht, W. Farnung, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1–22.
 [19] S. DeLombaert, B. Lesur, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4251–4254.
 [20] A. P. Kozikowski, Y.-Y. Chen, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2236–2239.
 [21] M. Pohmakotr, V. Reutrakul, T. Phongpradit, A. Chansri, *Chem. Lett.* **1982**, 687–690.
 [22] T. Shono, H. Hamaguchi, I. Nishiguchi, M. Sasaki, T. Miyamoto, M. Miyamoto, S. Fujita, *Chem. Lett.* **1981**, 1217–1220.
 [23] [23a] E. I. Heiba, R. M. Dessau, P. G. Rodewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7977–7981. — [23b] J. B. Bush, Jr., H. Finkenbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5903–5905.
 [24] S. Musierowicz, A. E. Wroblewski, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 461–465.
 [25] E. L. McCaffery, S. W. Shalaby, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 17–27.
 [26] [26a] M. Yamaguchi, I. Hirao, *Chem. Lett.* **1985**, 337–339. — [26b] G. A. Kraus, K. Landgrebe, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3939–3942. — [26c] J. F. Elsworth, J. F. Grove, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1980**, 1795–1799.
 [27] [27a] C. Giordano, A. Belli, A. Citterio, F. Minisci, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3559–3562. — [27b] C. Giordano, A. Belli, F. Casagrande, G. Guglielmetti, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3149–3151.

[148/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 7677-24-9 / **2:** 18162-48-6 / **4:** 56522-24-8 / **5a:** 107-02-8 / **5b:** 78-85-3 / **5c:** 123-73-9 / **5d:** 107-86-8 / **6a:** 143635-28-3 / **6b:** 143635-29-4 / **6c:** 104132-17-4 / **6d:** 105969-34-4 / **7a:** 100-52-7 / **7b:** 123-72-8 / **7c:** 630-19-3 / **7d:** 98-86-2 / **7e:** 107-87-9 / **7f:** 75-97-8 / **8aa** (Isomer 1): 143635-30-7 / **8aa** (Isomer 2): 143635-25-0 / **8ab** (Isomer 1): 143635-31-8 / **8ab** (Isomer 2): 143635-26-1 / **8ad** (Isomer 1): 143635-35-2 / **8ad** (Isomer 2): 143635-27-2 / **8ae** (Isomer 1): 143635-36-3 / **8ae** (Isomer 2): 143635-37-4 / **8cd:** 143635-40-9 / **8cf** (Isomer 1): 143635-41-0 / **8cf** (Isomer 2): 143635-42-1 / **8dd** (Isomer 1): 143635-43-2 / **8dd** (Isomer 2): 143635-44-3 / **9ac:** 143635-32-9 / **(E)-9ad:** 143635-33-0 / **(Z)-9ad:** 143635-34-1 / **9ae:** 143635-38-5 / **9af:** 143635-39-6 / **12:** 54276-54-9 / **12A:** 69405-01-2 / **13A:** 143635-22-7 / **(E)-14:** 143635-10-3 / **(Z)-14:** 143635-11-4 / **15:** 143635-12-5 / **16:** 143635-13-6 / **17:** 76837-34-8 / **17A:** 143635-23-8 / **18:** 143635-14-7 / **19:** 143635-15-8 / **20:** 143635-16-9 / **(E)-21:** 143635-17-0 / **(Z)-21:** 143635-18-1 / **22** (Isomer 1): 143635-19-2 / **22** (Isomer 2): 143635-20-5 / **24:** 143635-24-9 / **25:** 143635-21-6 / **27ac:** 21175-44-0 / **27ad:** 21303-80-0 / **27ae:** 3284-93-3 / **27af:** 54796-80-4 / **27ag** (Isomer 1): 143635-45-4 / **27ag** (Isomer 2): 143635-46-5 / **27bc** (Isomer 1): 143635-47-6 / **27bc** (Isomer 2): 143635-48-7 / **27bd** (Isomer 1): 77415-37-3 / **27bd** (Isomer 2): 77415-38-4 / **27be:** 143635-49-8 / **27bf:** 143635-06-7 / **27ea** (Isomer 1): 93862-97-6 / **27ea** (Isomer 2): 93862-96-5 / **27eb** (Isomer 1): 143635-07-8 / **27eb** (Isomer 2): 143635-08-9 / **27ec:** 143635-09-0 / **27eg:** 64027-93-6