

Trimethylsilylcyanid als Umpolungsreagens, XXI<sup>[1]</sup>Regioselektivität der Reaktionen von substituierten  $\alpha$ -Siloxy- $\alpha$ -cyanallyl-Anionen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten KetonenSiegfried Hünig\*, Matthias Schäfer<sup>[2]</sup> und Walter Schweberg<sup>[3]</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 21. Mai 1992

**Key Words:** Nucleophilic acylation / Umpolung / Regioselectivity / Oxy-Cope rearrangement**Trimethylsilyl Cyanide – A Reagent for Umpolung, XXI<sup>[1]</sup>. – Regioselectivity of the Reaction between Substituted  $\alpha$ -Siloxy- $\alpha$ -cyanallyl Anions and  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones**

Ambident allylic anions **A** and ambident  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones **B** combine to the four isomeric products **D–G** (Scheme 1). Systematic variation of substituents in **A**, obtained by deprotonation of **1a–c** with LDA, and in **B** ( $\rightarrow$  **2a–d**) as well as variation of the reaction medium and temperature reveals the following results: In diethyl ether (DE) at  $-78^{\circ}\text{C}$  the kinetic products **3** ( $1,2/\alpha$ ) prevail, except with **2d**. On warming rearrangement occurs to the thermodynamic products **4** ( $1,4/\alpha$ ) and/or **6** ( $1,4/\gamma$ ) depending strongly on the substituents in both **1** and **2** (Tables 1–3). Adducts **6** ( $1,4/\gamma$ ) are supposed to be formed by anionic oxy-Cope rearrangement, since the isolated

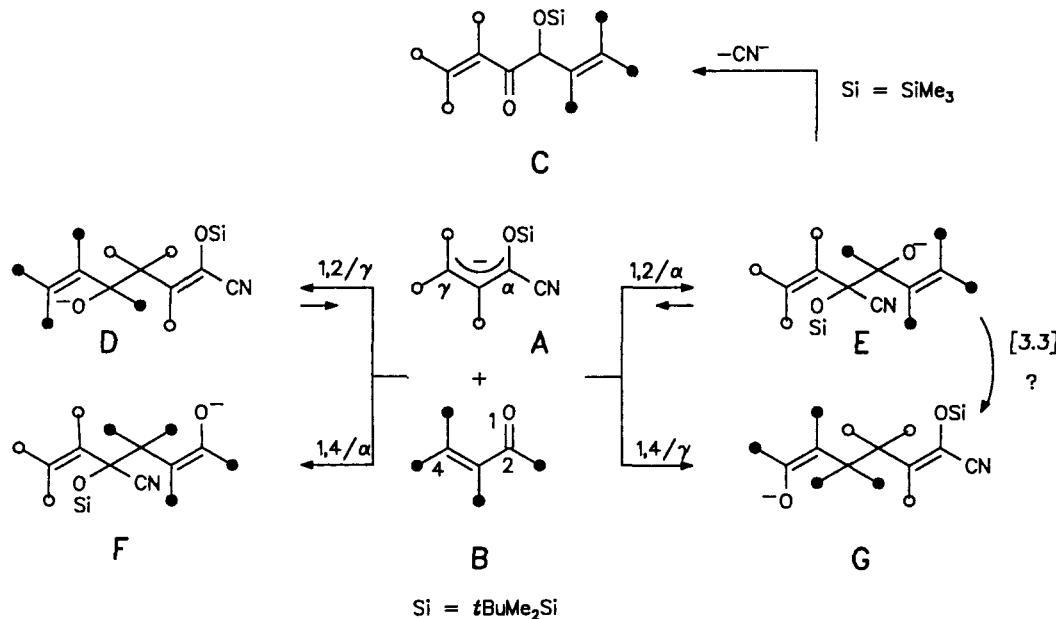
products **4** rearrange thermally to **6** in rates which reflect the yields of **6** isolated (Table 7). Substitution of DE by THF (and addition of HMPT) strongly favours adducts **4** and **6** (Table 4). With **1a + 2c** a series of Lewis acids was also tested (Table 5). With  $\text{MgBr}_2$  the so far missing  $1,2/\gamma$  product **5ac** becomes the major one. In contrast,  $\text{ClTi}(\text{NEt}_2)_3$  preserves the kinetic  $1,2/\alpha$  product **3ac** totally even at  $0^{\circ}\text{C}$ . This behaviour is found also with other combinations of **1 + 2** (Table 6). By proper choice of the conditions the reaction between a given pair of **1** and **2** can be steered to produce one of the four possible adducts predominantly.

In früheren Mitteilungen haben wir gezeigt, daß die ambidenten allylischen Anionen **A**, die aus Trialkylsilylcyanid-Addukten  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde erzeugt werden, sich an Carbonyl-Verbindungen addieren (Schema 1, jedoch nicht beschränkt auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone **B**). Dabei entsteht in einer kinetisch kontrollierten Reaktion das  $\alpha$ -Produkt **E**, welches sich zum thermodynamisch stabileren  $\gamma$ -Produkt **D** umlagern kann. Wird Trimethylcyanid als Umpolungsreagens eingesetzt, so kann sich das  $\alpha$ -

Produkt **E** durch eine  $1,4-O,O'$ -Silylgruppenwanderung stabilisieren und damit zu einheitlichen erwünschten Acyloinen **C** führen<sup>[4]</sup>.

Um das  $\alpha,\gamma$ -Produktverhältnis unbeeinflußt von dieser Silyl-Gruppenverschiebung bestimmen zu können, wurden, wie in der vorhergehenden Mitteilung<sup>[1]</sup> beschrieben, die Anionen **A** ( $\text{Si} = \text{SiMe}_2\text{Bu}$ ) eingesetzt. Wie dort gezeigt, wandert in den aus **A** mit Carbonyl-Verbindungen entstehenden primären  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Addukten

Schema 1



ten des Typs **D** und **E** die *tert*-Butyldimethylsilylgruppe so langsam, daß das  $\alpha,\gamma$ -Verhältnis nicht gestört wird.

Nunmehr dehnen wir die Untersuchung mit dem gleichen Allyl-Anion-Typ **A** auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone vom Typ **B** als Elektrophile aus.

Wie Schema 1 zeigt, stehen damit prinzipiell vier Reaktionswege offen:

1. Bildung der mit Carbonyl-Verbindungen zu erwartenden 1,2/ $\alpha$ - und 1,2/ $\gamma$ -Produkte (**E** und **D**).

2. Zusätzliche Bildung der 1,4/ $\alpha$ - und 1,4/ $\gamma$ -Produkte (**F** und **G**).

Während 1,4/ $\alpha$ -Produkte **F** mehrfach beschrieben wurden<sup>[3c,3h]</sup>, sind die Produkte des Typs 1,4/ $\gamma$  **G** bisher nicht nachgewiesen worden<sup>[5]</sup>. Falls diese auftreten sollten, so ist zu prüfen, ob sie direkt oder durch Oxy-Cope-Umlagerung aus 1,2/ $\alpha$ -Vorstufen entstehen (**E**  $\rightarrow$  **G**).

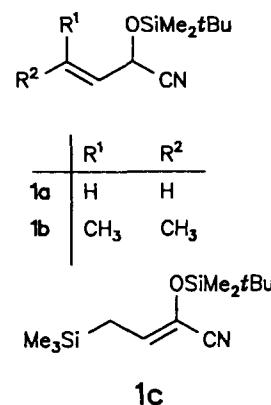
### Addition der aus **1a**–**c** erzeugten Allyl-Anionen an die $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone **2a**–**d**

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es, den Einfluß verschiedener Faktoren auf das Produktverhältnis **D**:**E**:**F**:**G** (nach Protonierung) und damit auf die Anteile der in Schema 1 dargestellten Reaktionen zu studieren:

#### 1. Substitutionsmuster in **A** und **B**

Als Nucleophile werden die aus **1a**–**c**<sup>[1]</sup> erzeugten Allyl-Anionen, als Elektrophile die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone **2** eingesetzt (Schema 2).

Schema 2



#### 2. Temperatur und Reaktionszeit

#### 3. Zusätze von Lewis-Säuren

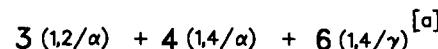
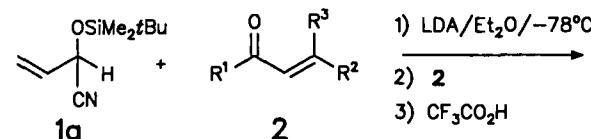
Als Solvens wird durchweg Diethylether eingesetzt, da im Gegensatz zu Tetrahydrofuran in diesem die kinetisch kontrolliert entstehenden  $\alpha$ -Addukte<sup>[1]</sup> am besten zu fassen sind. Durch Abbruch der Reaktion mit Trifluoressigsäure<sup>[1]</sup> an Stelle von gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung wird außerdem eine Verschiebung der ursprünglichen Produktverhältnisse bei der Aufarbeitung vermieden.

Die so nachgewiesenen Produkte aus **1** und **2**, nämlich **3** (1,2/ $\alpha$ ), **4** (1,4/ $\alpha$ ), **5** (1,2/ $\gamma$ ) und **6** (1,4/ $\gamma$ ), sind in Schema 3 zusammengefaßt. Man erkennt, daß sich unter geeigneten Bedingungen jeweils eines der zu erwartenden Produkte in hoher Ausbeute gewinnen läßt.

### Reaktion des Allyl-Anions **1a** mit den $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen **2a**–**d**

Aus Tab. 1 lassen sich die Verhältnisse der Produkte **3**, **4** und **6** entnehmen, welche bei der Reaktion des aus umgepoltem Acrolein erzeugten Anions **1a** und den ambidenten Ketonen **2a**–**d** bei verschiedenen Temperaturen auftreten. Alle Reaktionen verlaufen glatt mit Rohausbeuten von über 90%.

Tab. 1. Reaktionen des aus **1a** erzeugten Allyl-Anions mit verschiedenen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen **2**



Nr.	Elektrophil	Abbruch der Reaktion bei °C	Produktverhältnis <sup>[c]</sup>			Isoliertes Produkt % Ausb.
			3 : 3 (1,2/\alpha)	4 : 4 (1,4/\alpha)	6 : 6 (1,4/\gamma)	
1	<b>2a</b>	-100	90	10	—	74 <b>3aa</b>
2	(R <sup>1</sup> = Me, R <sup>2</sup> = Me)	-78	70	15	15	—
3	R <sup>2</sup> = Me, R <sup>3</sup> = H)	-50 <sup>[b]</sup>	60	20	20	—
4	R <sup>3</sup> = H)	-30 <sup>[b]</sup>	30	35	35	—
5		0 <sup>[b]</sup>	—	50	50	32 <b>4aa</b>
6	<b>2b</b>	-78	80	20	—	—
7	(R <sup>1</sup> = Me, R <sup>2</sup> = Me)	-50 <sup>[b]</sup>	20	50	30	—
8	R <sup>2</sup> = Me, R <sup>3</sup> = Me)	-30 <sup>[b]</sup>	—	60	40	48 <b>4ab</b>
9		0 <sup>[b]</sup>	—	60	40	—
10	<b>2c</b>	-78	80	5	15	—
11	(R <sup>1</sup> = Me, R <sup>2</sup> = Ph)	-50 <sup>[b]</sup>	60	5	35	—
12	R <sup>2</sup> = Ph, R <sup>3</sup> = H)	-30 <sup>[b]</sup>	20	5	75	—
13		0 <sup>[b]</sup>	—	5	95	76 <b>6ac</b>
14	(R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = Ph)	-100	—	25	75	—
15	R <sup>2</sup> = Ph, R <sup>3</sup> = H)	-78	—	45	35	34 <b>4ad</b>

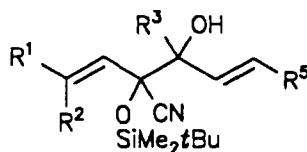
<sup>[a]</sup> Rohausbeuten 94–106%. Diastereomerenverhältnisse 40:60–60:40. — <sup>[b]</sup> Aufwärmen von -78°C innerhalb 30 min. —

<sup>[c]</sup> Im Rohprodukt (<sup>1</sup>H-NMR 60 bzw. 90 MHz).

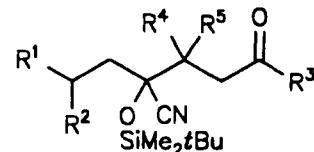
Als erstes fällt auf, daß das 1,2/ $\gamma$ -Produkt (vgl. **D** in Schema 1) nicht gebildet wird.

Bei -100 bis -78°C überwiegt in allen Fällen das kinetisch kontrollierte 1,2/ $\alpha$ -Produkt **3**. Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet die Reaktion mit Benzalacetophenon (**2d**), die selbst bei -100°C nicht zum 1,2/ $\alpha$ -Addukt führt. Mit steigender Reaktionstemperatur verschwindet **3**, und der Anteil an thermodynamisch kontrolliertem 1,4/ $\alpha$ -Produkt **4** nimmt erwartungsgemäß zu. Allerdings wird gleichzeitig eine nahezu äquivalente (mit **2a** und **2b**) oder wesentlich höhere (mit **2c**) Menge an 1,4/ $\gamma$ -Produkt **6** gebildet. Die Temperaturabhängigkeit der aus **2d** entstehenden Produktanteile von **4** und **6** ist zunächst unerwartet.

Schema 3. Isolierte Addukte 3–6. Ausbeuten in % (Werte in Klammern für unvollständige chromatographische Trennung)

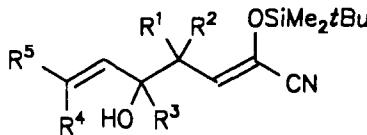


1,2/α-Addukt 3

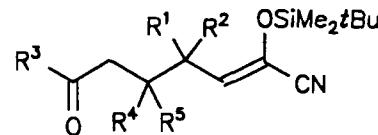


1,4/α-Addukt 4

3	Tabelle	%	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	4	Tabelle	%	
aa	6, Nr. 1	78	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	aa	1, Nr. 5	32	
ab	6, Nr. 2	72	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	ab	1, Nr. 8	48	
ac	5, Nr. 16	75	H	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ac	5, Nr. 11	41	
ad	--	--	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ad	1, Nr. 15	34	
ba	6, Nr. 3	77	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	ba	2, Nr. 4	67	
bb	2, Nr. 5	74	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	bb	2, Nr. 8	87	
bc	2, Nr. 9	72	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	bc	2, Nr. 10	11
bd	--	--	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	bd	2, Nr. 13 (50)		
cb	3, Nr. 1 (85)	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	cb	3, Nr. 2	41	
cc	3, Nr. 3	71	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	cc	3, Nr. 4	48	



1,2/γ-Addukt 5



1,4/γ-Addukt 6

5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	6	Tabelle	%
--	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	aa	7, Nr. 3	92
ab [a]	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	ab	7, Nr. 4	95
ac [b]	H	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ac	1, Nr. 13	76
--	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ad	Gl. 1	66
--	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	ba	7, Nr. 6	85
--	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	bb	7, Nr. 7	81
--	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	bc	7, Nr. 2	91
--	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	bd	2, Nr. 15 (50)	
--	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	cb	--	--
--	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	cc	7, Nr. 5	78

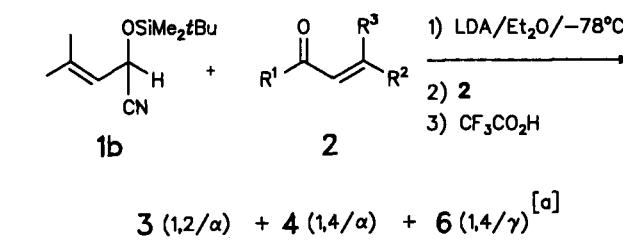
<sup>[a]</sup> 23%, s. Diskussion. — <sup>[b]</sup> Tab. 5, Nr. 3, 37%.

### Reaktion des Allyl-Anions 1b<sub>A</sub> mit den α,β-ungesättigten Ketonen 2a–d

Wie ändern sich die zuvor beschriebenen Produktverhältnisse, wenn das Allyl-Anion, wie in 1b<sub>A</sub>, in γ-Stellung

zwei Methylgruppen trägt? Das Resultat ist in Tab. 2 zusammengefaßt.

Auch hier fehlt das 1,2/γ-Produkt. Bei tiefer Temperatur werden wiederum vorwiegend die 1,2/α-Addukte 3 beob-

Tab. 2. Reaktionen des aus **1b** erzeugten Allyl-Anions mit verschiedenen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen **2**

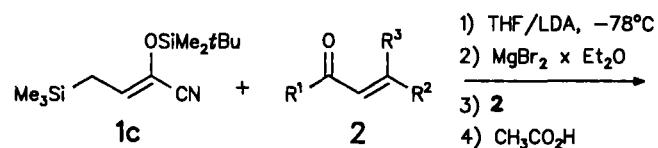
Nr.	Elektro-phil	Abbruch der Reak-tion bei °C	Produktverhältnis <sup>[c]</sup> <b>3</b> (1,2/α) : <b>4</b> (1,4/α) : <b>6</b> (1,4/γ)	Isoliertes Produkt % Ausb.
1	<b>2a</b>	-78	<b>3ba</b> 85 <b>4ba</b> 15 <b>6ba</b> —	—
2	(R <sup>1</sup> = Me, R <sup>2</sup> = Ph, R <sup>3</sup> = H)	-50 <sup>[b]</sup>	<b>3bb</b> 75 <b>4bb</b> 25 <b>6bb</b> —	—
3	R <sup>2</sup> = Me,	-30 <sup>[b]</sup>	<b>3cc</b> 55 <b>4cc</b> 45 <b>6cc</b> —	—
4	R <sup>3</sup> = H)	0 <sup>[b]</sup>	<b>3dd</b> — <b>4dd</b> >95 <b>6dd</b> 67 <b>4ba</b> —	67 <b>4ba</b> —
5	<b>2b</b>	-78	<b>3bb</b> >95 <b>4bb</b> — <b>6bb</b> —	74 <b>3bb</b> —
6	(R <sup>1</sup> = Me, R <sup>2</sup> = Ph, R <sup>3</sup> = H)	-50 <sup>[b]</sup>	<b>3cc</b> 50 <b>4cc</b> 90 <b>6cc</b> —	—
7	R <sup>2</sup> = Me,	-30 <sup>[b]</sup>	<b>3dd</b> 35 <b>4dd</b> 65 <b>6dd</b> —	—
8	R <sup>3</sup> = H)	0 <sup>[b]</sup>	<b>3cc</b> — <b>4cc</b> >95 <b>6cc</b> 87 <b>4cc</b> —	87 <b>4cc</b> —
9	<b>2c</b>	-78	<b>3bc</b> 95 <b>4bc</b> 5 <b>6bc</b> —	72 <b>3bc</b> —
10	(R <sup>1</sup> = Me, R <sup>2</sup> = Ph, R <sup>3</sup> = H)	-50 <sup>[b]</sup>	<b>3bd</b> 65 <b>4bd</b> 15 <b>6bd</b> 20	11 <b>4bd</b> —
11	R <sup>2</sup> = Ph,	-30 <sup>[b]</sup>	<b>3cc</b> 55 <b>4cc</b> 15 <b>6cc</b> 35	—
12	R <sup>3</sup> = H)	0 <sup>[b]</sup>	<b>3cc</b> 5 <b>4cc</b> 30 <b>6cc</b> 65	—
13	<b>2d</b>	-78	<b>3bd</b> — <b>4bd</b> 50 <b>6bd</b> 50	<sup>[d]</sup>
	(R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = Ph, R <sup>3</sup> = H)			

<sup>[a]</sup> Rohausbeuten 85–100%. Diastereomerenverhältnisse 40:60–60:40. — <sup>[b]</sup> Aufwärmen von -78°C innerhalb 30 min. — <sup>[c]</sup> Im Rohprodukt (<sup>1</sup>H-NMR 60 bzw. 90 MHz). — <sup>[d]</sup> Chromatographisch nicht völlig trennbar.

achtet (Ausnahme: kein **3bd** mit **2d**). Als entscheidender Unterschied zum Anion **1a<sub>A</sub>** (Tab. 1) fällt auf, daß mit **1b<sub>A</sub>** + **2d** oder **2b** beim Aufwärmen nur die 1,4/α-Produkte **4ba** bzw. **4bb**, nicht aber die 1,4/γ-Produkte **6** entstehen. Die Reaktion **1b<sub>A</sub>** + **2b** läßt sich durch bloße Temperaturkontrolle quantitativ nach **3bb** oder **4bb** lenken. Nur bei der Reaktion **1b<sub>A</sub>** + **2c** (**2d**) tritt neben dem 1,4/α-Produkt **4bc** (**4bd**) noch 1,4/γ-Produkt **6bc** (**6bd**) auf.

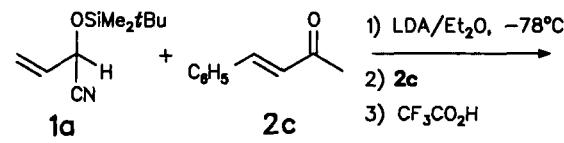
#### Reaktion des Allyl-Anions **1c<sub>A</sub>** mit den $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen **2b** und **2c**

Um die Wirkung einer γ-ständigen Silylgruppe kennenzulernen, wurden die Kombination **1c<sub>A</sub>** + **2b** bzw. **2c** untersucht. Wie Tab. 3 zeigt, wird auch hier (fast) kein 1,4/γ-Addukt **6** gebildet. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß sich **1c** nur in THF mit LDA deprotonieren läßt, und daß zur Erzielung guter Produktausbeuten Magnesiumbromid (s.u.) zugesetzt werden muß. Auf diese Weise gelingt es nicht nur bei der Reaktion von **1c<sub>A</sub>** mit **2b**, sondern auch mit **2c** das kinetisch kontrollierte Produkt **3cb** bzw. **3cc** vollständig bzw. weitgehend in das thermodynamisch stabile Produkt **4cb** bzw. **4cc** umzuwandeln.

Tab. 3. Reaktion des aus **1c** erzeugten Allyl-Anions mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen **2** (**2a**: R<sup>1</sup>–R<sup>3</sup> = Me, **2c**: R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = H)

Nr.	Elektro-phil	Abbruch der Reak-tion bei °C	Produktverhältnis <sup>[b]</sup> <b>3</b> (1,2/α) : <b>4</b> (1,4/α) : <b>6</b> (1,4/γ)	Isoliertes Produkt % Ausb.
1	<b>2b</b>	-78	<b>3cb</b> 85 <b>4cb</b> 15 <b>6cb</b> —	<sup>[c]</sup>
2		0 <sup>[e]</sup>	<b>3cc</b> — <b>4cc</b> >95 <b>6cc</b> —	41 <b>(4cb)</b> <sup>[d,e]</sup>
3	<b>2c</b>	-78	<b>3cc</b> 95 <b>4cc</b> — <b>6cc</b> —	71 <b>3cc</b> —
4		0 <sup>[e]</sup>	<b>3cc</b> 15 <b>4cc</b> 80 <b>6cc</b> 5	48 <b>4cc</b> —

<sup>[a]</sup> Rohproduktausbeute 94–100%. — <sup>[b]</sup> Im Rohprodukt (<sup>1</sup>H-NMR, 60 bzw. 90 MHz). — <sup>[c]</sup> Trotz mehrmaliger Auftrennung des Reaktionsgemisches durch Radialchromatographie kann **3cb** nicht rein isoliert werden. — <sup>[d]</sup> Nach Reinigung werden 42% **1c** zurückisoliert. — <sup>[e]</sup> Aufwärmen von -78°C in 30 min.

Tab. 4. Reaktion des aus **1a** erzeugten Allyl-Anions mit Benzalacet (2c) unter Variation der Reaktionsbedingungen

Nr.	Abweichung gegenüber Standardbedingungen	Produktverhältnis <sup>[b]</sup> <b>3ac</b> (1,2/α) : <b>4ac</b> (1,4/α) : <b>6ac</b> (1,4/γ)
1	Lösungsmittel/Reaktionstemp.	65 — 35
2	THF/0°C	— 10 90
3	n-Pentan/-78°C <sup>[c]</sup> Base	— — —
4	LiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /-78°C <sup>[d]</sup> Komplex.mittel/Reaktionstemp.	65 — 35
5	THF/HMPT/-78°C <sup>[e]</sup>	— (85) (15)
6	THF/HMPT/0°C <sup>[e]</sup> Reaktionsdauer	— (85) (15)
7	Et <sub>2</sub> O/50 h/-78°C Zugabe des Elektrophils bei -30°C (Et <sub>2</sub> O)	45 10 45
8		— 35 65

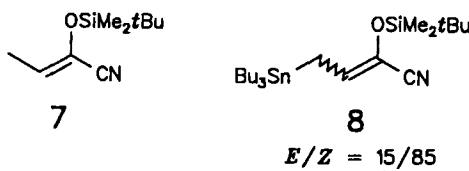
<sup>[a]</sup> 84–99% Rohprodukt. — <sup>[b]</sup> Im Rohprodukt (<sup>1</sup>H-NMR, 60 bzw. 90 MHz). — <sup>[c]</sup> Keine Umsetzung; nur Edukt zurückisoliert. — <sup>[d]</sup> Ca. 20% Edukt zurückgewonnen. — <sup>[e]</sup> Nur ca. 20% Produktbildung.

### Reaktion des Allyl-Anions **1a<sub>A</sub>** mit Benzalacetone (**2c**) unter Variation der Bedingungen

Am Modell **1a<sub>A</sub>** + **2c** wurde der Einfluß verschiedener Bedingungen auf das Produktverhältnis **3ac:4ac:6ac** untersucht (Tab. 4).

Die steigende Polarität der Lösungsmittel *n*-Pentan, Diethylether und Tetrahydrofuran zeigt sich in der Farbe des gelösten **1a<sub>Li</sub>**: gelblich, gelb, orangefarbt<sup>[6]</sup>.

In Pentan reagieren die Komponenten nicht miteinander. Nach Protonierung mit Trifluoressigsäure wird neben Benzalacetone nicht **1a**, sondern sein Isomerisierungsprodukt **7** isoliert, ein Zeichen, daß **1a** von der eingesetzten Base deprotoniert wurde. Im Vergleich zu Diethylether als Solvens (Tab. 1, Nr. 10) liegen in THF bereits bei -78°C höhere Anteile an 1,4/γ-Produkt **6ac** vor. Bei 0°C finden sich für beide Solventien ähnliche Produktverhältnisse (Tab. 1, Nr. 11; Tab. 4, Nr. 2). Der Einsatz von LiHMDS anstelle von LDA bewirkt keine Veränderungen, während in THF der Zusatz von HMPT einen starken Einfluß ausübt: Die Reaktion verläuft offenbar bereits bei -78°C sehr rasch, bleibt aber (auch bei 0°C) bei 20% Umsatz unter Bildung von Nebenprodukten stehen. Auch das Produktverhältnis ändert sich beim Übergang auf 0°C nicht (Tab. 4, Nr. 5, 6): Es tritt kein 1,2/α-Addukt **3ac** mehr auf, und im Gegensatz zu Tab. 1, Nr. 10, 13 herrscht hier das 1,4/γ-Addukt **4ac** vor.



Erwartungsgemäß ändert sich auch in Ether bei -78°C mit verlängerter Reaktionsdauer (Tab. 4, Nr. 7) das Produktspektrum ähnlich wie bei einer Temperaturerhöhung (Tab. 1, Nr. 11, 12).

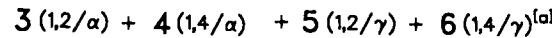
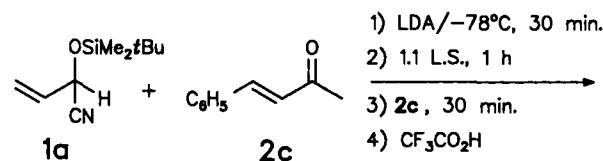
Deutlich veränderte Produktverhältnisse beobachtet man, wenn einerseits die Umsetzung bei -78°C begonnen und bei -30°C fortgesetzt (Tab. 1, Nr. 10) und andererseits die Reaktion nur bei -30°C durchgeführt wird (Tab. 4, Nr. 8): Im letzteren Fall tritt kein 1,2/α-Addukt **3ac** auf. Außerdem liegt der Anteil an 1,4/α-Addukt **4ac** auf Kosten des 1,4/γ-Adduktes **6ac** wesentlich höher.

### Reaktionen des Allyl-Anions **1b<sub>A</sub>** mit Benzalacetone (**2c**) in Gegenwart von Lewis-Säuren

Da unter den Reaktionsbedingungen die Lithiumsalze **1b<sub>ALi</sub>** als Ionenaggregate vorliegen, sollten Lewis-Säuren (auch Lithiumbromid)<sup>[7]</sup> diese Aggregate verändern und damit das Produktspektrum beeinflussen. Tatsächlich werden, wie Tab. 5 zeigt, erstaunlich starke Effekte erzielt.

Im Vergleich zu Standardreaktionen ohne Lewis-Säure bewirken LiBr und ZnBr<sub>2</sub> praktisch keine Veränderung (Tab. 5, Nr. 1, 2, 6). Dagegen öffnet MgBr<sub>2</sub>, dessen γ-dirigierende Wirkung von anderen Beispielen bekannt ist<sup>[8]</sup>, erstmals den Weg zum 1,2/γ-Produkt (**5ac**), und zwar mit 50–55% Anteil, so daß sich **5ac** in 37proz. Ausbeute als

Tab. 5. Reaktionen des aus **1a** erzeugten Allyl-Anions mit Benzalacetone (**2c**) unter dem Einfluß von Lewisäuren (L.S.)



Nr.	L.S.	Lösungsmittel Abbruch d. Reaktion	Produktverhältnis <sup>[b]</sup>				Isoliertes Produkt % Ausb.
			3ac:4ac:5ac:6ac (1,2/α) (1,4/α) (1,2/γ) (1,4/γ)				
1	—	Et <sub>2</sub> O/-78°C	80	5	—	15	—
2	LiBr	Et <sub>2</sub> O/-78°C	80	—	—	20	—
3	MgBr <sub>2</sub> · OEt <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> O/-78°C	35	[c]	50	15	37 <b>5ac</b>
4	MgBr <sub>2</sub> · OEt <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> O/0°C	—	—	55	45	—
5	MgBr <sub>2</sub> · OEt <sub>2</sub>	THF/-78°C	35	5	55	5	36 <b>5ac</b>
6	ZnBr <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> O/-78°C	85	—	—	15	—
7	Bu <sub>3</sub> SnCl	Et <sub>2</sub> O/0°C	—	[d]	[e]	—	—
8	Bu <sub>3</sub> SnCl/BF <sub>3</sub>	Et <sub>2</sub> O/0°C	—	[d]	[e]	—	—
9	CuIP(OMe) <sub>3</sub>	Et <sub>2</sub> O/-78°C <sup>[f]</sup>	60	15	—	25	—
10	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> O/-78°C	35	—	—	65	—
11	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> O/0°C	—	50	—	50	41 <b>4ac</b>
12	Ti(OiBu) <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> O/0°C	—	—	10	90	—
13	Ti(OtBu) <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> O/0°C <sup>[g]</sup>	—	—	10	90	—
14	CITi(OiPr) <sub>3</sub>	Et <sub>2</sub> O/-78°C <sup>[h]</sup>	90	—	10	—	—
15	CITi(OiPr) <sub>3</sub>	Et <sub>2</sub> O/0°C <sup>[h]</sup>	45	—	10	45	—
16	CITi(NEt) <sub>3</sub>	Et <sub>2</sub> O/-78°C	>95	—	—	—	75 <b>3ac</b>
17	CITi(NEt) <sub>3</sub>	Et <sub>2</sub> O/0°C	>95	—	—	—	—
18	CITi(NEt) <sub>3</sub>	THF/-78°C	90	—	—	10	—
19	CITi(NEt) <sub>3</sub>	THF/0°C <sup>[i]</sup>	50	—	—	50	—

<sup>[a]</sup> Rohausbeute 88–104%. — <sup>[b]</sup> Im Rohprodukt (<sup>1</sup>H-NMR, 60 bzw. 90 MHz). — <sup>[c]</sup> Möglicherweise ist ein geringer Anteil an **4ac** entstanden. — <sup>[d]</sup> Mit Bu<sub>3</sub>SnCl verunreinigt. — <sup>[e]</sup> Liefert das γ-Additionsprodukt **8** von Bu<sub>3</sub>SnCl an **1a** in einer Ausbeute von 63% und einem E/Z-Verhältnis von 15:85. — <sup>[f]</sup> CuIP(OMe)<sub>3</sub> wird in 2 ml THF gelöst und zugetropft. Die Rohproduktanalyse wird durch Phosphitrückstände und geringe Eduktmengen erschwert. — <sup>[g]</sup> Das Reaktionsgemisch wird mit der L.S. auf -20°C aufgewärmt und 1 h nachgerührt, bevor wieder auf -78°C abgekühlt und **2c** zugegeben wird. — <sup>[h]</sup> Bis zu 20% Edukt **2c** zurückhalten. — <sup>[i]</sup> Ein geringer Anteil **5ac** ist nicht auszuschließen.

reines (Z)-Isomer isolieren läßt. Dabei spielen Solvens und Temperatur keine Rolle. Letztere macht sich, wie bei der Standardreaktion, nur im Verhältnis 1,2/α- zu 1,4/γ-Produkt bemerkbar (Tab. 5, Nr. 3–5).

CuIP(OMe)<sub>3</sub> und Ti(OiPr)<sub>4</sub> erhöhen lediglich die Anteile an 1,4/α- und 1,4/γ-Produkt (**4ac** und **6ac**) auf Kosten des kinetisch kontrollierten 1,2/α-Adduktes, ohne daß 1,2/γ-Addukt nachweisbar ist (Tab. 5, Nr. 9–11). Umso erstaunlicher ist, daß in Gegenwart von Ti(OtBu)<sub>4</sub> bei 0°C neben 90% 1,4/γ-Produkt **6ac** (wie unter Standardbedingungen) noch 10% 1,2/γ-Produkt **5ac** nachweisbar sind (Tab. 5, Nr. 12, 13). Auch mit CITi(OiPr)<sub>3</sub> treten 10% **5ac** auf, wobei diese Lewis-Säure den Anteil an **3ac** erhöht (Tab. 5, Nr. 14, 15). Dieses Festhalten auf der Stufe des kinetisch kontrollierten 1,2/α-Adduktes gelingt quantitativ mit CITi(NEt)<sub>3</sub> selbst bei 0°C. Sogar beim Wechsel von Ether zu Tetrahydrofuran bleibt diese Tendenz erhalten (Tab. 5, Nr. 16–19). Völlig anders verhält sich Bu<sub>3</sub>SnCl: Es läuft dem Keton **2c** als

Elektrophil den Rang ab, wobei erwartungsgemäß<sup>[9]</sup> das  $\gamma$ -Produkt **8** entsteht.

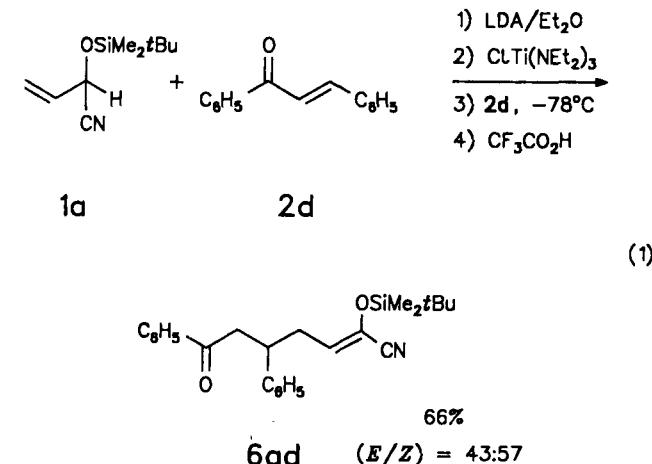
Wie Tab. 6 zeigt, bleibt unter der Wirkung von  $\text{ClTi}(\text{NEt}_3)_3$  die glatte Bildung von 1,2/ $\alpha$ -Addukten auch dann erhalten, wenn Nucleophil **A<sub>A</sub>** und Elektrophil **2** mit verschiedenen Substituenten belastet sind. Die fehlende Diastereoselektivität bei der Bildung von z.B. **3ab** läßt sich auch durch dreifachen Überschuß an Titan-Reagens nicht verbessern, obwohl diese Variante an anderen Beispielen erfolgreich ist<sup>[10]</sup>.

Tab. 6. Reaktionen der aus **1** erzeugten Allyl-Anionen mit verschiedenen Elektrophilen **2** unter Zusatz von Chlorotris(diethylamino)-titan

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Ausbeute % 3	Diastereomerienverhältnis <sup>[a]</sup>		
1	1a	H	H	2a	Me	H	78 3aa	60:40
2	1a	H	H	2b	Me	Me	72 3ab	50:50
3	1b	Me	Me	2a	Me	H	77 3ba	70:30
4	1b	Me	Me	2c	Ph	H	68 3bc	80:20

<sup>[a]</sup> Nach Reinigung.

Lediglich mit Benzalacetophenon (**2d**) entsteht auch in Gegenwart dieser Lewis-Säure in 60proz. Reinausbeute das 1,4/ $\gamma$ -Addukt **6ad** (Gl. 1).



#### Diskussion der in den Tabellen 1 – 6 zusammengefaßten Ergebnisse

Aus den bisher beschriebenen Befunden lassen sich die folgenden Regeln ablesen:

1. Durch Wahl der Komponenten **1** und **2** sowie der Reaktionstemperatur, des Lösungsmittels und Zusätzen von Lewis-Säuren können alle vier zu erwartenden Additionsprodukte **3**–**6** jeweils zum rein isolierbaren Hauptprodukt gemacht werden. Damit läßt sich anhand ihrer <sup>1</sup>H-NMR-Daten die Zusammensetzung der Rohprodukte bestimmen. Von präparativer Bedeutung sind die in Schema 3 wiedergegebenen Verbindungen **3**–**6**. Dabei könnten aus einigen bisher nicht aufgetrennten Ansätzen der Tabellen 2–6 die Produkte **3**–**6** in noch höheren Ausbeuten gewonnen werden.

2. Unter kinetischer Produktkontrolle lassen sich unabhängig von den Substituenten H/Me, Me/SiMe<sub>3</sub> in 3-Stellung der umgepolten Aldehyde **1a**–**c** und unabhängig von den Substituenten Me/Me, Me/Ph in 4-Stellung der ungesättigten Ketone **2** hohe Ausbeuten (80–>95%) an den 1,2/ $\alpha$ -Addukten **3** erzielen. Dagegen verhindert ein Austausch der Methyl- gegen eine Phenylgruppe am Carbonyl-C-Atom die Bildung des 1,2/ $\alpha$ -Adduktes **3** vollständig. Die Reaktion weicht zum 1,4/ $\alpha$ - (**4**) – und 1,4/ $\gamma$ -Produkt (**6**) aus.

Diese bevorzugte 1,4-Addition an Benzalacetophenon (**2d**) ist auch mit anderen Nucleophilen beobachtet worden<sup>[11]</sup>. Sie dürfte auf einer Desaktivierung durch den Phenyl-Substituenten beruhen, der die LUMO-Energie der Carbonylgruppe erhöht<sup>[12]</sup>.

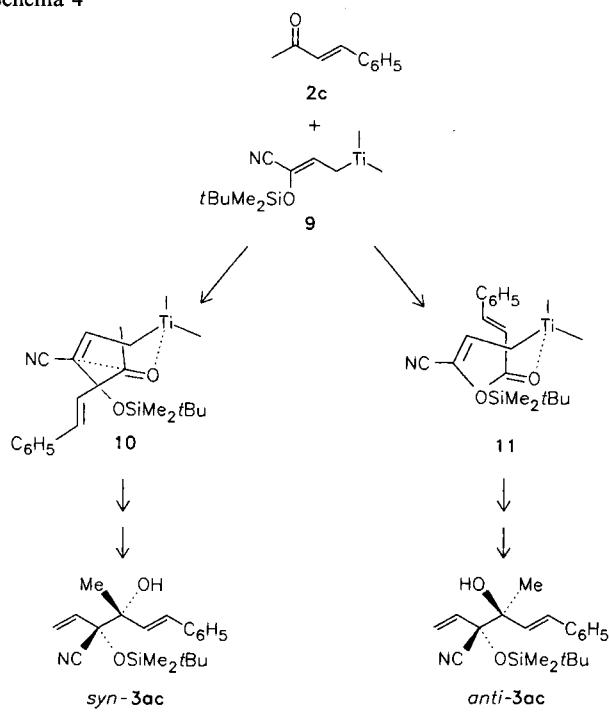
3. In allen Fällen (Tab. 1–3) läßt sich das kinetisch kontrollierte 1,2/ $\alpha$ -Produkt **3** durch Erwärmen der Reaktionslösung auf 0°C praktisch vollständig in 1,4/ $\alpha$ - und 1,4/ $\gamma$ -Produkte (**4** und **6**) umwandeln. Bemerkenswert sind die Beispiele in den Tab. 2 und 3: Die fast ausschließlich gebildeten 1,2/ $\alpha$ -Produkte **3bb** und **3cb** gehen quantitativ in die 1,4/ $\alpha$ -Produkte **4bb** und **4cb** über. Umwandlungen der 1,2/ $\alpha$ -Produkte werden auch durch  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  und  $\text{Ti}(\text{O}t\text{Bu})_4$  nicht behindert, während  $\text{ClTi}(\text{NEt}_2)_3$  selbst bei 0°C (Tab. 5) und auch bei anderen Beispielen (Tab. 6) das 1,2/ $\alpha$ -Addukt **3** konserviert, ein Befund, der präparative Bedeutung haben dürfte. Wahrscheinlich wird das Titanreagens zunächst von **1a** in  $\gamma$ -Stellung gebunden, das nun in bekannter Weise mit Carbonyl-Verbindungen über einen sechsgliedrigen Übergangszustand unter Allyl-Umkehr reagiert. Bei Ketonen und  $\alpha,\beta$ -Carbonyl-Verbindungen sollte der Energieunterschied zwischen den fünf verschiedenen Übergangszuständen (zwei Sessel-, drei Wannenformen) gering sein<sup>[13]</sup>. In Schema 4 sind deshalb nur zwei Sesselformen (**10**, **11**) aufgenommen. Das gefundene Diastereomerienverhältnis beträgt 1:1.

Obwohl ähnliche Effekte mit  $\text{ClTi}(\text{OPr})_3$  beschrieben sind<sup>[14]</sup>, führt diese stärkere Lewis-Säure hier zu einer Reihe von Nebenprodukten. Möglicherweise sind Redox-Prozesse<sup>[15]</sup> dafür verantwortlich.

4. Der Anteil an 1,4/ $\gamma$ -Produkt **6**, besonders im Vergleich zum 1,4/ $\alpha$ -Produkt **4**, hängt sowohl von strukturellen Faktoren als auch von den Bedingungen ab. Das Problem kompliziert sich dadurch, daß die Reaktion **3**–**6** als Oxy-Cope-Umlagerung ablaufen kann.

5. Unter den gewählten Bedingungen (Tab. 1–4) tritt niemals das 1,2/ $\gamma$ -Produkt **5** auf. Sterische Faktoren dürfen für die Bildung von **5** oder **6** kaum entscheidend sein.

Schema 4



Beim Li-1,2/ $\gamma$ -Addukt (**5<sub>Li</sub>**) muß jedoch eine Alkoholat-Gruppe aufgebaut werden, die im Vergleich zu den Enolaten von Li-1,4/ $\alpha$ -(**4<sub>Li</sub>**) und Li-1,4/ $\gamma$ -Addukt (**6<sub>Li</sub>**) energetisch höher liegt.

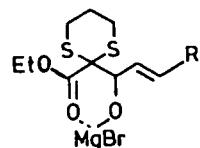
Umso bemerkenswerter ist die Steuerung der Reaktion durch MgBr<sub>2</sub> in der Weise, daß aus **1a<sub>A</sub>** und **2e** bis zu 55% an 1,2/ $\gamma$ -Addukt **5ac** entstehen (Tab. 5, Nr. 4, 5).

Der Effekt von MgBr<sub>2</sub> ist allgemeiner: Ersetzt man in dem Versuch der Tab. 5, Nr. 4 Benzalaceton (**2c**) durch Mesityloxid (**2b**), so bilden sich Produkte im Verhältnis 1,2/ $\alpha$

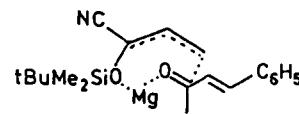
(**3ab**):1,4/ $\alpha$  (**4ab**):1,2/ $\gamma$  (**5ab**) = 15:50:35, aus denen sich 23% **5ab** abtrennen lassen.

Im Vergleich zum analogen Versuch ohne MgBr<sub>2</sub> (Tab. 1, Nr. 9) tritt **5ab** neu auf, während die Bildung des 1,4/ $\gamma$ -Adduktes **6ab** völlig verhindert und ein Teil auf der Stufe 1,2/ $\alpha$  (**3ab**) festgehalten wird.

Eine Deutung dieses Befundes ist unter Berücksichtigung einer sehr festen Mg-O-Bindung (langsamere Umwandlung des kinetischen 1,2/ $\alpha$ -Produktes) und einer Chelatisierung im Übergangszustand bzw. Produkt<sup>[16]</sup> möglich. So ist zu verstehen, daß die Reaktion zwischen dem Magnesium-enolat (aber nicht dem Lithium-enolat) des 1,3-Dithian-2-carbonsäure-ethylesters mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden als Chelat **12** auf der Stufe des 1,2-Adduktes stehenbleibt<sup>[17]</sup>. Läßt man im vorliegenden Falle einen siebengliedrigen Übergangszustand (und ein entsprechendes Produkt-Chelat) vom Typ **13** zu, so ließe sich damit die dirigierende Wirkung des Magnesium-Ions sowie die ausschließliche Bildung von *Z*-**5** verstehen.



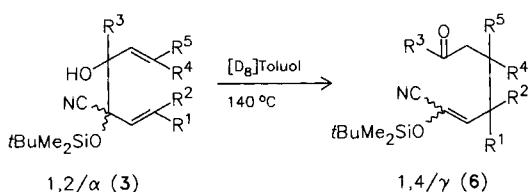
12



13

6. Durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen läßt sich bei vorgegebener Struktur der Partner **1** und **2** die Reaktion so lenken, daß eines der vier möglichen Addukte **3–6** zum Hauptprodukt wird, wie das Beispiel **1a** + **2c** zeigt (Solvans jeweils Diethylether): >95% 1,2/ $\alpha$ -Addukt **3ac** mit **CITi(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>** bei -78°C. 50% 1,4/ $\alpha$ -Addukt **4ac** mit **Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub>** bei 0°C. 55% 1,2/ $\alpha$ -Addukt **5ac** mit MgBr<sub>2</sub> bei 0°C. 95% 1,4/ $\alpha$ -Addukt **6ac** ohne Zusatz bei 0°C.

Tab. 7. [3.3]-Sigmatrope Umlagerungen der 1,2 $\alpha$ -Additionsprodukte **3** zu den 1,4 $\gamma$ -Additionsprodukten **6** in [D<sub>8</sub>]Toluol bei 140°C. Zum Vergleich sind die bei der Reaktion von **1<sub>A</sub>** + **2** entstehenden Anteile an **6** (%) (vgl. Tab. 1–3) mitaufgenommen



Nr.	R <sup>1</sup>	<b>3</b> (R <sup>3</sup> = Me)	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Reaktionszeit bei 140°C [min]	<b>6</b>	Ausbeute (%)	E/Z-Verhältnis <sup>[a]</sup>	Anteil <b>6</b> (%) <sup>[e]</sup>	
1	ac	H	H	H	Ph	<5	ac	85	44:56	95
2	bc	Me	Me	H	Ph	10	bc	91	54:46	65
3	aa	H	H	H	Me	10	aa	92	57:43	50
4	ab	H	H	Me	Me	15	ab	95	58:42	40
5	cc	SiMe <sub>3</sub>	H	H	Ph	30	cc	78 <sup>[b]</sup>	40:60 <sup>[c]</sup>	5
6	ca	Me	Me	H	Me	180	ba	85	54:46	0
7	bb	Me	Me	Me	Me	330	bb <sup>[d]</sup>	81	34:66	0

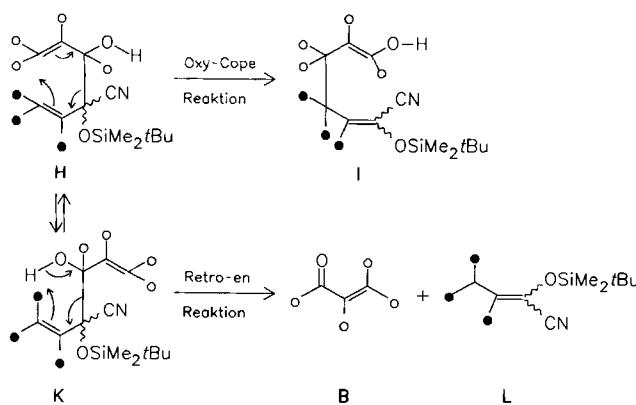
<sup>[a]</sup> Nach Reinigung. — <sup>[b]</sup> Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (60 MHz) werden ca. 10% Benzalacetone als Spaltungsprodukt erhalten; von den beiden möglichen Diastereomeren **6cc** wird nur eines isoliert. — <sup>[c]</sup> Rohprodukt. — <sup>[d]</sup> Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie werden ca. 20% **1b** und **2b** erhalten. — <sup>[e]</sup> Entstanden bei der Reaktion der Partner **1** (+ LDA) und **2** in Ether bei 0°C. Vgl. Tab. 1–3.

### Zur Frage der Oxy-Cope-Umlagerung

Schon eingangs wurde die Vermutung geäußert, daß die aus dem Nucleophil vom Typ A und den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen B entstehenden 1,2/ $\alpha$ -Adduktanionen E durch eine [3.3]-Umlagerung in die 1,4/ $\alpha$ -Adduktanionen G übergehen könnten.

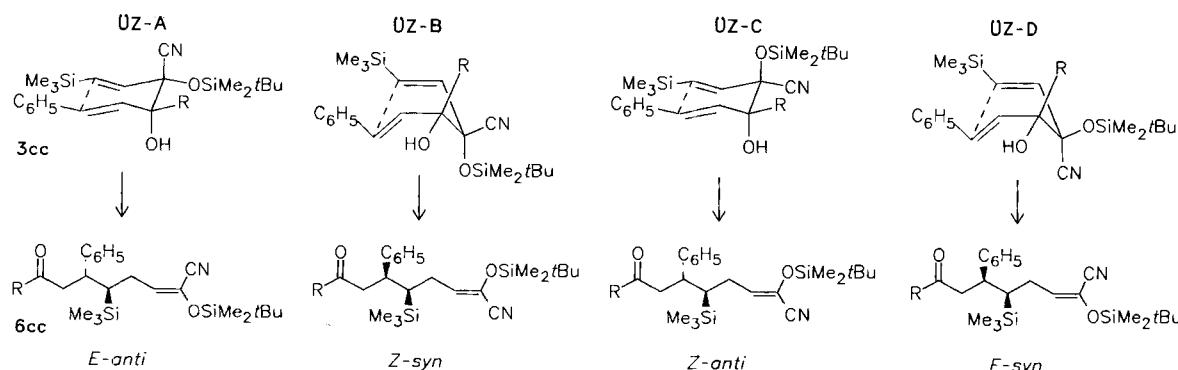
Um zu prüfen, ob überhaupt eine Oxy-Cope-Umlagerung<sup>[18]</sup> stattfindet, wurde daher die Reaktivität der Addukte 1,2/ $\alpha$ -3 in einem  $^1\text{H-NMR}$ -Experiment durch Erhitzen auf 140°C geprüft. Wie Tab. 7 zeigt, lagern sich die bei Raumtemperatur stabilen 1,2/ $\alpha$ -Addukte 3 beim Erhitzen innerhalb von <5 min bis 330 min in die erwarteten 1,4/ $\gamma$ -Produkte 6 um. Die starken Reaktivitätsdifferenzen werden sowohl von der Natur als auch der Zahl der Substituenten (Phenyl als R<sup>5</sup> beschleunigt gegenüber Methyl; Tab. 7, Pos. 1 und 3 sowie 2 und 6) bestimmt, wobei höherer Substitutionsgrad die Umlagerung erschwert. Dies geht so weit, daß neben 6bb und 6cc in einer Konkurrenzreaktion zu ca. 20% Zerfall in die Edukte eintritt. Von diesen ist zumindest im Falle von 6bb neben dem Keton 2bb auch der umgepolte Aldehyd 1bb, nicht aber sein Isomeres vom Typ L nachgewiesen.

Schema 5



Damit ist in diesem Falle eine Retro-Michaelreaktion und nicht eine ebenfalls denkbare elektrocyclische Retro-en-Reaktion vom Typ I → B + L wahrscheinlich, wie sie bisweilen als Konkurrenz<sup>[19]</sup> zur Cope-Umlagerung (Typ H → I) auftritt (Schema 5).

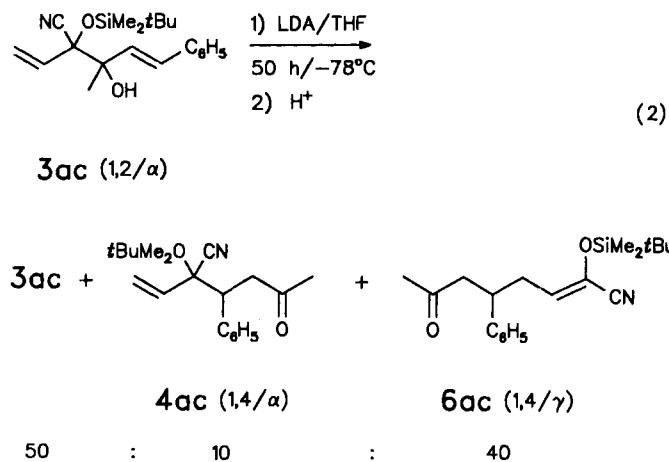
Schema 6



Für eine konzertierte Umlagerung<sup>[20]</sup> spricht der Befund, daß die nahe bei 50:50 liegenden Diastereomerieverhältnisse von 3 sich in den gleichen cis/trans-Verhältnissen von 6 wiederfinden. Auch im Falle von 6cc wird nur ein cis/trans-Gemisch, und zwar (E)-syn-6cc und (Z)-syn-6cc isoliert. Wie Schema 6 verdeutlicht, werden offensichtlich die sesselförmigen Übergangszustände ÜZ-A und ÜZ-C mit wesentlich weniger Energie erreicht als die wannenförmigen ÜZ-B und ÜZ-D.

Mit diesen Befunden wird es wahrscheinlich, daß auch unter den Reaktionsbedingungen der Tabellen 1 – 3 die zunächst gebildeten Anionen von 1,2/ $\alpha$ -3 elektrocyclisch in die Enolate von 1,4/ $\gamma$ -6 übergehen, zumal anionische Oxy-Cope-Umlagerungen um Faktoren bis 10<sup>17</sup> rascher ablaufen<sup>[21]</sup> und damit schon im Temperaturbereich von –78 bis 20°C beobachtet werden<sup>[22]</sup>. Für diese Interpretation spricht die Tatsache, daß die Anteile an 6, wie sie bei der Reaktion von 1<sub>A</sub> mit 2 bei 0°C auftreten, zwischen 95 und 0% liegen, und zwar parallel zur Umlagerungsgeschwindigkeit von 3 (Tab. 7).

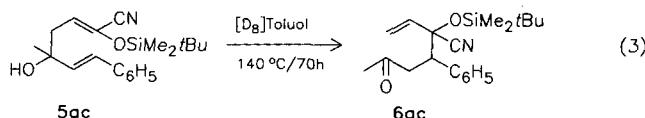
Allerdings muß man, wie Literaturbeispiele lehren<sup>[23,24]</sup> und wie in Schema 1 bereits angedeutet, auch mit einem Dissoziations/Additions-Mechanismus beim Übergang 3 → 6 rechnen. Diese Konkurrenzreaktion könnte bei der Reaktion von 3ac (+ LDA) bei –78°C eine Rolle spielen, da nicht nur 6ac, sondern auch das 1,4/ $\alpha$ -Produkt 4ac (Verhältnis 4:1) beobachtet wird (Gl. 2). Versuche, das aus dem Anion von 3ac vermutlich freigesetzte 1<sub>A</sub> durch Abfang-



reaktion mit dem zugesetzten Keton **2a** nachzuweisen, schlugen infolge der Bildung zahlreicher Nebenprodukte fehl.

Die Oxy-Cope-Umlagerung von **3** in siedendem Toluol stellt in den meisten Fällen die günstigste Methode zur Synthese von **6** dar. So isoliert man aus **3ba** nach 40 h 79% **6ba**. Verfolgt man diese Reaktion am <sup>1</sup>H-NMR-Signal der CH<sub>3</sub>-Gruppe (R<sup>3</sup>), so beobachtet man, daß eines der Diastereomeren bereits nach 12 h völlig umlagert ist, während das zweite hierfür 40 h benötigt.

Auch die nur unter besonderen Bedingungen erhältlichen 1,2/γ-Produkte vom Typ **5** (vgl. Tab. 5) besitzen die für eine Oxy-Cope-Umlagerung erforderliche Struktur. **5ac** bleibt jedoch selbst nach 70 h bei 140 °C unverändert (Gl. 3). Dies zeigt, daß der mit der [3.3]-Umlagerung verbundene Energiegewinn zu einem Enol nicht ausreicht, um im Falle von **5ac** → **6ac** den Energieverlust durch Dekonjugation des α,β-ungesättigten Nitrils in **5ac** zu kompensieren.



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

## Experimenteller Teil

Geräte, Reagenzien sowie allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV 1 und 2) vgl. Lit.<sup>[1]</sup>

*Analyse der Produktgemische:* Die Komponenten **1** und **2** wurden nach AAV 1 unter exakter Innentemperatur- und Zeitkontrolle umgesetzt und nach AAV 2 aufgearbeitet. Das erhaltene Rohprodukt wurde zur Abtrennung von eventuell vorhandenen höhermolekularen Reaktionsprodukten über eine kurze Säule (SiO<sub>2</sub>) filtriert und die Ausbeute neu bestimmt. Die Ermittlung der Produktzusammensetzung erfolgte durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektrenvergleich mit den Reinsubstanzen [<sup>1</sup>H-NMR-Rohproduktspektren (CDCl<sub>3</sub>): Varian EM 390 (90 MHz) und Varian T 60 (60 MHz)]. Die Produktverhältnisse wurden über die Integration mehrerer gut voneinander getrennter Signalgruppen bestimmt. Zusätzlich wurde jeder Ansatz durch Radialchromatographie aufgetrennt, und die erhaltenen Produktverhältnisse wurden mit den spektroskopisch bestimmten verglichen. Bei schwer flüchtigen α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen (Benzalaceton, Benzalacetophenon) wurden immer geringe Mengen der im Überschuß (2:2.05) eingesetzten Elektrophile isoliert.

Beispiel der Analyse eines Rohproduktes aus **1a** und **2b** über <sup>1</sup>H-NMR-Signale: Integration aller olefinischen Protonen (1,2α/1,4α-Produkt) gegen die Integration der Protonen von 3-CH<sub>3</sub> (1,2α) → 1,2α/1,4α = 84:16; 1'-CH<sub>3</sub> (1,4α) gegen 3-CH<sub>3</sub> (1,2α) → 1,2α/1,4α = 82:18; Si(CH)<sub>3</sub> (1,2α/1,4α) gegen 3-CH<sub>3</sub> (1,2α) → 1,2α/1,4α = 79:21; alle olefinischen Protonen (1,2α/1,4α) gegen 5-CH<sub>3</sub> und 6-H (1,2α) → 1,2α/1,4α = 80:20; 1'-CH<sub>3</sub> (1,4α) gegen 5-CH<sub>3</sub> und 6-H (1,2α) → 1,2α/1,4α = 81:19; Si(CH)<sub>3</sub> (1,2α/1,4α) gegen 5-CH<sub>3</sub> und 6-H (1,2α) → 1,2α/1,4α = 72:28; Mittelwert: 1,2α/1,4α = 80:20; Die Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses 65:35 von 1,2α-3 erfolgte durch einen Signalintensitätsvergleich der Protonen von 3-CH<sub>3</sub>.

Die Signale der Unterschluß-Diastereomeren sind in eckige Klammern gesetzt.

Im Gegensatz zur Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse in den 1,2/α-Additionsprodukten, die leicht anhand der unterschiedlichen Signalintensitäten der Methylgruppen an C-3 beurteilt werden können, war eine Zuordnung der ebenfalls als Diastereomerenpaare anfallenden 1,4/α-Additionsprodukte im Rohproduktgemisch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unmöglich. Eine Bestimmung der erhaltenen Diastereomerenverhältnisse gelang durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie und bezieht sich auf gereinigte Substanzen.

Die E/Z-Verhältnisse für 1,2/γ-3 und 1,4/γ-6 gelten für chromatographisch aufgetrennte Rohprodukte und werden nur dann angegeben, wenn eine Zuordnung nach Auf trennung noch als sinnvoll erachtet wurde.

Die in den einzelnen Tabellen unter „isolierte Produkte“ aufgeführten Angaben stellen die für die jeweilige Verbindung erreichte maximale Ausbeute dar.

Die Isolierung und Reinigung der einzelnen isomeren Verbindungen gelingt in den meisten Fällen durch Auf trennen der Rohproduktgemische durch Radialchromatographie (RC) mit dem Chromatotron<sup>[23]</sup> auf Kieselgelplatten von 23 cm Durchmesser. Die Belegungsdicke (mm) sowie das Laufmittelgemisch aus Diethylether/Petrolether werden jeweils genannt, z. B. RC (2 mm, Et<sub>2</sub>O/PE 1:5). In Einzelfällen muß diese Reinigungsoperation wiederholt werden.

*Versuche zu Tab. 1:* Nach AAV 1 werden 395 mg (2.00 mmol) **1a** mit LDA in Et<sub>2</sub>O metalliert. Nach Zugabe von 2.05 mmol **2** wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 30 min auf die in Tab. 1 angegebene Temp. erwärmt oder noch 30 min bei -78 °C (-100 °C) gerührt, bevor mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure nach AAV 2 aufgearbeitet wird. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Radialchromatographie. Die jeweils isolierten Substanzen und deren Ausbeuten sind der Tab. zu entnehmen.

*Versuche zu Tab. 2:* Man verfährt wie vorstehend, jedoch unter Einsatz von 451 mg (2.00 mmol) **1b**.

*Versuche zu Tab. 3:* Gemäß AAV 1 werden 539 mg (2.00 mmol) **1c** mit 2.20 mmol LDA in 5 ml THF metalliert (2 h), bevor 568 mg (2.20 mmol) MgBr<sub>2</sub> · OEt<sub>2</sub> zugegeben und noch eine weitere Stunde bei -78 °C gerührt wird. Anschließend tropft man 201 mg (2.05 mmol) **2a** zu, röhrt noch 30 min oder bringt auf die angegebene Temp. und arbeitet nach AAV 2 mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure auf.

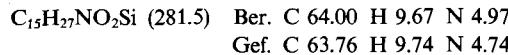
*Versuche zu Tab. 4:* Man verfährt nach Tab. 1, hält die in Tab. 4 angegebenen Temperaturen ein und variiert folgende Faktoren: Pos. 1 – 3: Ersatz von Et<sub>2</sub>O durch THF bzw. Pentan. Pos. 4: Ersatz von LDA durch LiHMDS, dargestellt aus 355 mg (2.20 mmol) Hexamethyldisilazan (HMDS) und 2.20 mmol nBuLi in Hexan. Pos. 5,6: Ersatz von Et<sub>2</sub>O durch THF. Zusatz von 1.43 g (8.00 mmol) HMPT nach der Metallierung.

*Versuche zu Tab. 5:* Nach dem Zusatz von LDA (vgl. Versuche zu Tab. 1) werden 2.20 mmol gereinigte und getrocknete Lewis-Säure bei -78 °C zugegeben. Nach Zusatz von 300 mg (2.05 mmol) **2c** verfährt man weiter wie oben beschrieben, jedoch mit 776 mg (6.80 mmol) CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H für Pos. 16 – 19.

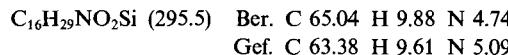
*Versuche zu Tab. 6:* Man verfährt wie bei Tab. 5. Jedoch werden die Ansätze bei Pos. 1 und 2 verdreifacht, bei Pos. 4 verdoppelt.

(E)-2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2-ethenyl-3-hydroxy-3-methyl-4-hexennitril (**3aa**): Nach Tab. 6, Nr. 1 werden 1.50 g (85%) Rohprodukt gewonnen. RC (4 mm, Et<sub>2</sub>O/PE 1:10) 1.38 g (78%) reines **3aa** (d.r. = 60:40). – IR (Film): ν = 3500 cm<sup>-1</sup> (OH); 2960 – 2860 (CH), 1675 (C=C, schwach). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.14, 0.25, 0.26 (3 s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 0.90, 0.91 (2 s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 1.32, 1.39 (2 s, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.73, 1.75 (br. d, 3-, 6-H); 2.33,

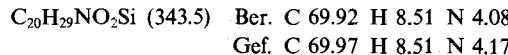
2.44 (2 s, 1H, OH); 5.42–5.89 (m, 5-, 1', 2', 4-, 5-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.12$ , 3.22 (2 q,  $\text{SiMe}_2$ ), 17.7, 17.8 (2 q, C-6), 18.3 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 22.6, 22.8 (2 q, 3-CH<sub>3</sub>), 25.5 (q,  $\text{CMe}_3$ ), 76.8, 77.3 (s, C-2, -3), 118.6 (s, C-1), 119.5, 119.8 (2 t, C-2'), 127.0, 128.5, 131.3, 132.0, 134.6 (5 d, C-4, -5, -1').



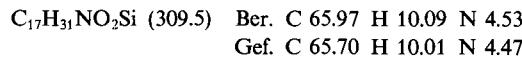
**2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2-ethenyl-3-hydroxy-3,5-dimethyl-4-hexennitril (3ab):** Nach Tab. 6, Nr. 2 werden 1.24 g (79%) Rohprodukt gewonnen. RC (4 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:10): 1.21 g (72%) reines **3ab** (d.r. = 50:50). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$  (OH), 2960–2860 (CH), 1665 (C=C). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.15$ , [0.16], 0.26, [0.27] (3 s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.90, [0.91] (2 s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.38, [1.46] (2 s, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), [1.72], 1.73, [1.88], 1.89 (4 d,  $J_{\text{SiMe}_6\text{H},4\text{H}} = 1.5 \text{ Hz}$ , 6H, 5-CH<sub>3</sub>, 6-H, [ $J_{\text{SiMe}_6\text{H},4\text{H}} = 1.5 \text{ Hz}$ ]), 2.00–2.31 (br. s, 1H, OH), [5.25], 5.38 (2 sept, [ $J_{4\text{H},6\text{H}/5\text{Me}} = 1.5 \text{ Hz}$ ],  $J_{4\text{H},6\text{H}/5\text{Me}} = 1.5 \text{ Hz}$ , 1H, 4-H), [5.42], 5.44 (2 d, 2'-H<sub>a</sub>), [5.68], 5.72 (2 d, [ $J_{2\text{H}_a,1\text{H}} = 17.2 \text{ Hz}$ ]),  $J_{2\text{H}_a,1\text{H}} = 17.4 \text{ Hz}$ , 1H, 2'-H<sub>b</sub>), 5.89, [5.93] (2 dd,  $J_{1\text{H},2\text{H}_a} = 10.7$ ,  $J_{1\text{H},2\text{H}_b} = 17.2 \text{ Hz}$ ), 1H, 1'-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.15$ , -3.22 (2 q,  $\text{SiMe}_3$ ), 18.2 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 18.9, [19.1], 27.6 (3 q, 5-CH<sub>3</sub>, C-6); 23.3, [24.0] (2 q, 3-CH<sub>3</sub>), 25.5 (q,  $\text{CMe}_3$ ), 77.7, 77.8, [80.9], [81.5] (4 s, C-2, -3), 118.8, [118.9] (2 s, C-1), [119.5], 120.0 (2 t, C-2'), [123.9], 124.7 (2 d, C-4), 134.5, 134.6 (2 d, C-1'), 137.3, 137.4 (2 s, C-5).



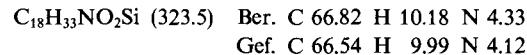
**(E)-2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2-ethenyl-3-hydroxy-3-methyl-5-phenyl-4-pentenitril (3ac):** Nach Tab. 5, Nr. 16, jedoch mit 10-mmol-Ansatz, isoliert man 3.17 g (92%) Rohprodukt. RC (4 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:5) liefert 2.58 g (75%) **3ac** (d.r. 70:30). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3490 \text{ cm}^{-1}$  (OH), 3090, 3060 (=CH), 2960–2860 (CH), 1660 (C=C, schwach). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.17$ , 0.28, 0.29 (3 s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.93, 0.95 (2 s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.44, 1.54 (2 s, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 2.45, 2.58 (2 s, 1H, OH), 5.47, 5.52 (2 d,  $J_{2\text{H}_a,1\text{H}} = 10.3 \text{ Hz}$ , 1H, 2'-H<sub>a</sub>), 5.72, 5.75 (2 d,  $J_{2\text{H}_b,1\text{H}} = 17.0 \text{ Hz}$ , 1H, 2'-H<sub>b</sub>), 5.90, 5.93 (2 dd,  $J_{1\text{H},2\text{H}_a} = 10.3$ ,  $J_{1\text{H},2\text{H}_b} = 17.0 \text{ Hz}$ , 1H, 1'-H), 6.27, 6.42, 6.73, 6.75 (4 d,  $J_{4\text{H},5\text{H}} = 16.0$ ,  $J_{5\text{H},4\text{H}} = 16.0 \text{ Hz}$ , 2H, 4-, 5-H). (Beide Diastereomere zeigen gleiche Kopplungskonstanten.) —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.13$ , -4.0, -3.22 (3 q,  $\text{SiMe}_2$ ), 18.2, 18.3 (2 s,  $\text{CMe}_3$ ), 23.0, 23.1 (2 q, 3-CH<sub>3</sub>), 25.5, 25.6 (2 q,  $\text{CMe}_3$ ), 80.5, 80.8 (2 s, C-2), 118.4, 118.5 (2 s, C-1), 119.9, 120.3 (2 t, C-2'), 126.5, 127.9, 128.6, 129.4, 130.3, 131.0, 131.2 (7 d, Aromaten-C, C-4, -5), 134.4, 134.5 (2 d, C-1'), 136.5 (s, Aromaten-C-i). — (Zuordnung sehr wahrscheinlich.)



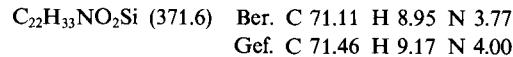
**2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-3-hydroxy-3-methyl-2-(2-methyl-1-propenyl)-4-hexennitril (3ba):** Nach Tab. 6, Nr. 3 werden 0.52 g (95%) Rohprodukt isoliert. RC (2 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:5): 0.42 g (77%) **3ba** (d.r. 70:30). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$  (OH), 2960–2860 (CH), 1665 (C=C). —  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.17$ , 0.27 (2 s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.94 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.34, 1.40 (2 s, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.67–2.04 (m, 9H, 6-H, 2'-CH<sub>3</sub>, 3-CH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 1H, OH), 5.07 (mc, 1H, 1'-H), 5.34–6.10 (m, 2H, 4-, 5-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.27$ , -3.40 (2 q,  $\text{SiMe}_2$ ), 17.8 (q,  $\text{CMe}_3$ ), 18.1, 18.5, 28.0 (3 q, C-6, 2'-CH<sub>3</sub>, C-3'), 22.3 (q, 3-CH<sub>3</sub>), 25.5 (q,  $\text{CMe}_3$ ), 78.0, 78.2 (2 s, C-2, C-3), 120.0 (s, C-1), 121.9 (d, C-1'), [127.0], 127.1, [131.6], 131.7 (4 d, C-4, -5), [138.0], 138.2 (2 s, C-3').



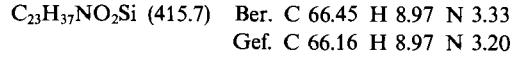
**2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-3-hydroxy-3,5-dimethyl-2-(2-methyl-1-propenyl)-4-hexennitril (3bb):** Nach Tab. 2, Nr. 5 isoliert man 2.74 g (85%) Rohprodukt. RC (4 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:5): 1.37 g (74%) **3bb** (d.r. 65:35). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$  (OH), 2960–2860 (CH), 1670, 1620 (C=C). —  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.14$ , 0.22 (2 s,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.90 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.35, 1.40 (2 s, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.70, 1.76, 1.87, 1.97 (4 br. s, 12H, 6-H, 5-CH<sub>3</sub>, 2'-CH<sub>3</sub>, 3'-H), 2.12–2.40 (br. s, 1H, OH), 5.07, 5.09 (2 mc, 2H, 1', 4-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.31$ , -3.43 (2 q,  $\text{SiMe}_2$ ), 18.1 (s,  $\text{CMe}_3$ ), [18.4], [18.8], 18.9, [27.7], 28.0 (5 q, C-6, 5-CH<sub>3</sub>, 2-CH<sub>3</sub>, C-3'), 23.1, 25.6 (q,  $\text{CMe}_3$ ), [23.6] (2 q, 3-CH<sub>3</sub>), 77.3, 79.1, [79.4] (3 s, C-2, -3), 120.3, [120.4] (2 s, C-1), [121.9], 122.0, [124.3], 124.5 (4 d, C-4, -1'), [136.9], 137.1 [138.0], 138.3 (4 s, C-5, -2'). — (Nur teilweise doppelter Signalsatz vorhanden.)



**2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2-[*E*-1-hydroxy-1-methyl-3-phenyl-2-propenyl]-4-methyl-3-pentenitril (3bc):** Nach Tab. 2, Nr. 9 isoliert man 664 mg (89%) Rohprodukt. RC (2 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:5): 533 mg (72%) **3bc** (d.r. 63:37). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$  (OH), 3090, 3060, 3030 (=CH), 2960–2860 (CH), 1670, 1610 (C=C). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = [0.19]$ , 0.21, [0.29], 0.30 (4 s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), [0.95], 0.96 (2 s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.49, [1.54] (2 s, 3H, 1'-CH<sub>3</sub>), 1.83, [1.83] (2 d,  $J_{3\text{H},1\text{H}} = 1.4 \text{ Hz}$ , [ $J_{3\text{H},1\text{H}} = 1.6 \text{ Hz}$ ], 3H, 5-H), 2.00 (br. s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.57, [2.61] (2 s, 1H, OH), 5.10, [5.14] (2 mc, 1H, 3-H), 2 AB-Systeme { $\{\delta_A = [6.34]\}$ , 6.38 (1H, 2'-H),  $\delta_B = [6.74]$ , 6.79 (1H, 3'-H), [ $J_{AB} = 16.2 \text{ Hz}$ ]},  $J_{AB} = 16.0 \text{ Hz}$ , 7.25–7.42 (m, 5H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.22$ , -3.37 (2 q,  $\text{SiMe}_2$ ), 18.2 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 18.6, 28.0 (2 q, \$-CH<sub>3</sub>, C-5), 22.7 (q, 1'-CH<sub>3</sub>), 25.6 (q,  $\text{CMe}_3$ ), 78.6, 78.8 (2 s, C-1), [121.7], 121.8, 126.5, 127.7, 128.5, 129.9, [130.1], [130.8], [131.0] (9 d, Aromaten-C, C-3, -2', -3'), 136.6, [136.7], 138.9 (34 s, Aromaten-C-i, C-4).



**(E)-2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-3-hydroxy-3-methyl-5-phenyl-2-[*E*-2-(trimethylsilyl)ethenyl]-4-pentenitril (3cc):** Nach Tab. 3, Nr. 3 erhält man 982 mg (118%) Rohprodukt. Zweimalige RC (4 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:5, dann 2 mm  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:5): 539 g (71%) **3cc**. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$  (OH); 3090, 3060, 3030 (=CH), 2980–2930 (CH), 1645, 1610 (C=C). —  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = [0.09]$ , 0.14 (s, 9H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.15, 0.26, 0.27 (3 s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), [0.93], 0.95 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.46, [1.54] (2 s, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 4 AB-Systeme { $\{\delta_A = 6.01$ , [6.04],  $\delta_B = [6.39]$ , 6.44 (2H, 1', 2'-H),  $J_{AB} = 16.5 \text{ Hz}$  für beide Diastereomere,  $\delta_A = [6.23]$ , 6.40 (1H, 4-H),  $\delta_B = [6.70]$ , 6.73 (1H, 5-H),  $J_{AB} = 16.0 \text{ Hz}$  für beide Diastereomere}, 7.13–7.30 (m, 5H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.15$ , -3.12 (2 q,  $\text{SiMe}_2$ ), -1.74 (q,  $\text{SiMe}_2$ ), 18.2 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 23.0, [23.1] (q, 3-CH<sub>3</sub>), 25.5 (q,  $\text{CMe}_3$ ), 77.3, [82.0], 82.2 (3 s, C-3, -2), [118.6], 118.7 (2 s, C-1), 126.5, 127.7, 128.5, 129.7, 130.6, 130.8, 131.0 (7 d, Aromaten-C, C-4, -5), 136.2, 136.7, 140.4, 140.5 (4 d, C-1', -2'), 135.5 (s, Aromaten-C-i).



**2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-2-(1-methyl-3-oxobutyl)-3-butenenitril (4aa):** Nach Tab. 1, Nr. 5 werden 544 mg (97%) Rohprodukt isoliert, das **4aa** und **6aa** enthält. RC (2 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:5): 180 mg (32%) **4aa**. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2960–2860 \text{ cm}^{-1}$  (CH), 1720 (C=O). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.13$ , 0.23 (2 s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), [0.88], 0.89 (2 s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), [0.95], 1.08 (2 d,  $[J = 6.4 \text{ Hz}]$ ,  $J = 6.3 \text{ Hz}$ , 3H, 1'-CH<sub>3</sub>), 2.14, [2.17] (2 s, 3H, 4'H), 2.28–2.65 (m, 3H, 1', 2'-H), 5.39, [5.41] (2 dd,  $J_{4\text{H}_a,3\text{H}} = 10.0$ ,  $J_{4\text{H}_a,4\text{H}_b} = 0.6 \text{ Hz}$ ,

$[J_{4\text{H}_a,3\text{H}} = 9.5, J_{4\text{H}_a,4\text{H}_b} = 0.7 \text{ Hz}], 1\text{H}, 4\text{-H}_a, [5.62], 5.63 (2 \text{ dd}, [J_{4\text{H}_b,3\text{H}} = 17.0, J_{4\text{H}_b,4\text{H}_a} = 0.7 \text{ Hz}], J_{4\text{H}_b,3\text{H}} = 17.5, J_{4\text{H}_b,4\text{H}_a} = 0.6 \text{ Hz}, 1\text{H}, 4\text{-H}_b, 5.71, [5.72] (2 \text{ dd}, J_{3\text{H}_a,4\text{H}_a} = 10.0, J_{3\text{H}_a,4\text{H}_b} = 17.5 \text{ Hz}, [J_{3\text{H}_a,4\text{H}_b} = 9.5, J_{3\text{H}_b,4\text{H}_b} = 17.0 \text{ Hz}], 1\text{H}, 3\text{-H}). - ^{13}\text{C-NMR} (400 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3): \delta = -4.04, [-3.98], -3.13, -[3.04] (4 \text{ q}, \text{SiMe}_2), 14.7, [15.1] (2 \text{ q}, 1'\text{-CH}_3), 18.2 (\text{s}, \text{CMe}_3), 25.5 (\text{q}, \text{CMe}_3), 30.6 (\text{q}, \text{C-4}'), [39.3], 39.4 (2 \text{ d}, \text{C-1}'), [45.1], 45.5 (2 \text{ t}, \text{C-2}'), 77.9 (\text{s}, \text{C-2}), 118.4, [118.6] (2 \text{ t}, \text{C-4}), 118.6 (\text{s}, \text{C-1}), 136.5, [136.7] (2 \text{ d}, \text{C-3}), 206.2, [206.7] (2 \text{ s}, \text{C-3}').$

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{Si}$  (281.5) Ber. C 64.00 H 9.67 N 4.97  
Gef. C 64.27 H 9.90 N 5.28

**2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-(1,1-dimethyl-3-oxobutyl)-3-butennitril (**4ab**):** Nach Tab. 1, Nr. 8 isoliert man 593 mg (100%) Rohprodukt, das aus **4ab** und **6ab** besteht. Zweimalige RC (2 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} 1:10$ ): 284 mg (48%) **4ab** (d.r. 65:35). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2960 - 2860 \text{ cm}^{-1}$  (CH), 1720 (C=O), 1640 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.14, 0.25$  (2 s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.92 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.16 (s, 6H, 1'-CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 3H, 4'-H), 2.26 (s, 2H, 2'-H), 5.46 (ss,  $J_{4\text{H}_a,4\text{H}_b} = 0.6, J_{4\text{H}_b,3\text{H}} = 11.0 \text{ Hz}, 1\text{H}, 4\text{-H}_a$ ), 5.65 (dd,  $J_{4\text{H}_b,4\text{H}_a} = 0.6, J_{4\text{H}_b,3\text{H}} = 17.0 \text{ Hz}, 1\text{H}, 4\text{-H}_b$ ), 5.80 (dd,  $J_{3\text{H}_a,4\text{H}_a} = 11.0, J_{3\text{H}_b,4\text{H}_b} = 17.0 \text{ Hz}, 1\text{H}, 3\text{-H}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.13, -3.16$  (2 q,  $\text{SiMe}_2$ ), 18.4 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 20.6, 20.9 (2 q, 1'-CH<sub>3</sub>), 25.6 (q,  $\text{CMe}_3$ ), 32.7 (q, C-4'), 42.5 (s, C-1'), 48.3 (t, C-2'), 81.5 (s, C-2), 118.8 (s, C-1), 119.6 (t, C-4), 134.5 (d, C-3), 207.2 (s, C-3').

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{Si}$  (295.5) Ber. C 65.04 H 9.88 N 4.74  
Gef. C 64.94 H 10.03 N 4.85

**2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-(3-oxo-1-phenylbutyl)-3-butennitril (**4ac**):** Nach Tab. 5, Nr. 11 isoliert man 668 mg (97%) Rohprodukt, das aus **4ac** und **6ac** besteht. Zweimalige RC 82 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} 1:10$ : 281 mg (41%) **4ac** (d.r. 60:40). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3090, 3060, 3030 \text{ cm}^{-1}$  (=CH), 2960—2860 (CH), 1720 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.09, 0.15, 0.20$  (3 s,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.84, 0.95 (2 s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 2.09 (s, 3H, 4'-H), 2.94—3.24 (m, 2H, 2'-H), 3.42—3.80 (m, 1H, 1'-H), 5.07—5.79 (m, 3H, 3-, 4-H), 7.31 (s, 5H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.41, -4.08, -3.33, -3.11$  (4 q,  $\text{SiMe}_2$ ), 18.1, 18.2 (2 s,  $\text{CMe}_3$ ), 25.4, 25.6 (2 q,  $\text{CMe}_3$ ), 30.5 (q, C-4'), 44.0, 44.8 (2 t, C-2'), 50.9, 51.2 (2 d, C-1'), 118.1, 118.3 (2 t, C-4), 118.8 (s, C-1), 127.6, 127.8, 128.0, 128.2, 129.5, 129.9 (6 d, Aromaten-C), 136.5, 137.2 (2 d, C-3); 137.2 (s, Aromaten-C-i), 205.1, 205.5 (2 s, C-3').

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{Si}$  (343.5) Ber. C 69.92 H 8.51 N 4.08  
Gef. C 69.82 H 8.49 N 4.34

**2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-(3-oxo-1,3-diphenylpropyl)-3-butennitril (**4ad**):** Nach Tab. 1, Nr. 15 werden 808 mg (100%) Rohprodukt isoliert, das aus **4ad** und **6ad** besteht. Der Feststoff wird in Ether gelöst und vorsichtig mit Pentan ausgefällt. 275 mg (34%) **4ad** (d.r. (45:55), Schmp. 107—109°C. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2960 - 2860 \text{ cm}^{-1}$  (CH), 1680 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.13, 0.17$  (2 s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.91 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 3.71—3.73 (m, 2H, 2'-H), 3.81—3.84 (m, 1H, 1'-H), 5.23 (d,  $J_{4\text{H}_a,3\text{H}} = 10.5 \text{ Hz}, 4\text{-H}_a$ ), 5.40 (d,  $J_{4\text{H}_b,3\text{H}} = 16.7 \text{ Hz}, 1\text{H}, 4\text{-H}_b$ ), 5.77 (dd,  $J_{3\text{H}_a,4\text{H}_a} = 10.5, J_{3\text{H}_b,4\text{H}_b} = 16.7 \text{ Hz}, 1\text{H}, 3\text{-H}$ ), 7.21—7.57 (m, 8H, Aromaten-H), 7.92—7.94 (m, 2H, o-Aromaten-H). — (Die Daten beziehen sich auf ein Diastereomeren.) —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.01, -3.07$  (2 q,  $\text{SiMe}_2$ ), 18.2 (2 s,  $\text{CMe}_3$ ), 25.6 (q,  $\text{CMe}_3$ ), 39.1 (t, C-2'), 51.3 (d, C-1'), 77.6.

$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{Si}$  (405.6) Ber. C 74.03 H 7.70 N 3.45  
Gef. C 73.69 H 7.47 N 3.42

**2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-4-methyl-(1-methyl-3-oxobutyl)-3-pentenonitril (**4ba**):** Nach Tab. 2, Nr. 4 isoliert man 718 mg (116%) Rohprodukt. Zweimalige RC (4 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} 1:5$ ): 416 mg (67%) **4ba** (d.r. 55:45). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2960 - 2860 \text{ cm}^{-1}$  (CH), 1720

(C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.13, [0.14], 0.21, [0.22]$  (4 s,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.89, [0.90] (2 s,  $\text{CMe}_3$ ), 1.02, [1.03] (2 d,  $J_{1\text{-Me},1\text{H}} = 6.7 \text{ Hz}, [J_{1\text{-Me},1\text{H}} = 7.6 \text{ Hz}]$ , 3H, 1'-CH<sub>3</sub>), 1.77 (d,  $J_{5\text{H},3\text{H}} = 1.5 \text{ Hz}, 3\text{H}, 5\text{-H}$ ), 1.92 (t,  $J_{4\text{Me},3\text{H}} = 1.5 \text{ Hz}, 3\text{H}, 4\text{-CH}_3$ ), 2.15, [2.16] (2 s, 3H, 4'-H), 2.34—2.52 (m, 3H, 1', 2'-H), 5.08 (mc, 1H, 3-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -3.28, -3.22$  (2 q,  $\text{SiMe}_2$ ), 14.2, 15.4 (2 q, 1'-CH<sub>3</sub>), 18.2 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 25.6 (q,  $\text{CMe}_3$ ), 18.9, 27.3 (2 q, 4-CH<sub>3</sub>, C-5), 30.6 (q, C-4'); [37.8], 40.5 (d, C-1'), [44.9], 45.8 (2 t, C-2'), 74.0, 74.1 (2 s, C-2), 120.3, [120.5] (2 s, C-1), [124.3], 124.6 (2 d, C-3), [138.1], 138.5 (2 s, C-4, [206.6], 207.0 (2 s, C-3').

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{NO}_5\text{Si}$  (309.5) Ber. C 65.97 H 10.09 N 4.53  
Gef. C 66.03 H 10.37 N 4.85

**2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-(1,1-dimethyl-3-oxobutyl)-4-methyl-3-pentenonitril (**4bb**):** Nach Tab. 2, Nr. 8 erhält man 734 mg (113%) Rohprodukt. Zweimalige RC (2 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} 1:10$ ): 503 mg (87%) **4bb**. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2960 - 2860 \text{ cm}^{-1}$  (CH), 1720 (C=O), 1670 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.14, 0.24$  (2 s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.90 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.14 (s, 6H, 1'-CH<sub>3</sub>), 1.81 (br. s, 3H, 5-H), 1.95 (br. s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.15 (s, 3H, 4'-H), 2.60 (s, 2H, 2'-H), 5.02 (mc, 1H, 3-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.29, -3.40$  (2 q,  $\text{SiMe}_2$ ), 18.2 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 18.5, 28.1 (2 q, C-5, 4-CH<sub>3</sub>), 20.2, 20.7 (2 q, C-1'), 25.6 (q,  $\text{CMe}_3$ ), 32.6 (q, C-4'), 44.6 (s, C-1'), 47.9 (t, C-2'), 77.5 (s, C-2), 120.2 (s, C-1), 122.2 (d, C-3), 137.2 (s, C-4), 207.5 (s, C-3').

$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{Si}$  (323.5) Ber. C 66.82 H 10.18 N 4.33  
Gef. C 67.32 H 10.35 N 4.08

**2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-4-methyl-2-(3-oxo-1-phenylbutyl)-3-pentenonitril (**4bc**):** Nach Tab. 2, Nr. 10 erhält man 625 mg (84%) Rohprodukt, das **3bc**, **4bc** und **6bc** enthält. Zweimalige RC (2 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} 1:10$ ): 79 mg (11%) **4bc** (d.r. 50:50). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3090, 3060, 3030 \text{ cm}^{-1}$  (=CH), 2960—2860, 1720 (C=O), 1670 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.08$  (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.86 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.49 (br. s, 3H, 5-H), 1.60 (br. s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.00 (s, 3H, 4'-H), 3.00—3.12 (m, 2H, 7.8 Hz, 1H, 1'-H), 4.97 (mc, 1H, 3-H), 7.06—7.40 (m, 5H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.13, -3.29$  (2 q,  $\text{SiMe}_2$ ), 18.2 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 18.2, 27.0 (2 q, C-5, 4-CH<sub>3</sub>), 25.9 (q,  $\text{CMe}_3$ ), 30.6 (q, C-4'), 43.7 (t, C-2'), 51.8 (d, C-1'), 74.0 (s, C-2), 120.0 (s, C-1), 124.5 (d, C-3), 127.6, 128.0, 129.7 (3 d, Aromaten-C), 137.7, 138.2 (2 s, C-4, Aromaten-C-i), 205.9 (s, C-3'), Signale nur von einem Diastereomeren).

$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{Si}$  (371.6) Ber. C 71.11 H 8.95 N 3.77  
Gef. C 71.31 H 9.18 N 3.80

**(E)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-(1,1-dimethyl-3-oxobutyl)-4-(trimethylsilyl)-3-butennonitril (**4cb**):** Man erhält nach Tab. 3, Nr. 2 689 mg (94%) Rohprodukt, das laut IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren größere Mengen Edukte enthält. Kugelrohrdestillation bei 0.05 Torr: 1. Fraktion bis 100°C 281 mg (**1c** + **4cb**). 2. Fraktion 130°C 247 mg (**4cb**). RC (2 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} 1:10$ ) der 1. Fraktion liefert 228 mg (42%) **1c** und 51 mg **4cb**. Gesamtausb. 298 mg (41%) **4cb**. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2980 - 2930 \text{ cm}^{-1}$  (CH), 1720 (C=O), 1610 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.18$  (s, 12H,  $\text{SiMe}$ ,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.29 (s, 3H,  $\text{SiMe}$ ), 0.98 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.19 (s, 6H, 1'-CH<sub>3</sub>), 2.19 (s, 3H, 4'-H), 2.60 (s, 2H, 2'-H), AB-System [ $\delta_A = 5.88$  (1H, 3-H),  $\delta_B = 6.28$  (1H, 4-H),  $J_{AB} = 19.0 \text{ Hz}$ ]. —  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.16, -3.04$  (2 q,  $\text{SiMe}_2$ ), -1.7 (q,  $\text{SiMe}_3$ ), 18.3 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 20.7, 21.0 (2 q, 1'-CH<sub>3</sub>), 25.6 (q,  $\text{CMe}_3$ ), 32.6 (q, C-4'), 42.5 (s, C-1'), 48.4 (t, C-2'), 83.1 (s, C-2), 119.0 (s, C-1), 136.0, 140.4 (2 d, C-3, C-4), 207.0 (s, C-3').

$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{NO}_2\text{Si}_2$  (343.7) Ber. C 62.06 H 10.14 N 3.81  
Gef. C 62.26 H 10.36 N 4.28

**(E)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-(3-oxo-1-phenylbutyl)-4-(trimethylsilyl)-3-butennonitril (**4cc**):** Man erhält nach Tab. 3, Nr. 4

803 mg (97%) Rohprodukt [laut  $^1\text{H-NMR}$  1,2 $\alpha$  (**3cc**): 1,4 $\alpha$  (**4cc**): 1,4 $\gamma$  (**6cc**) = 15:80:5 sowie geringe Eduktmengen]. Zweimalige RC (2 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:10): 397 mg (48%) **4cc** (d.r. 55:45). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3090, 3060, 3030  $\text{cm}^{-1}$  (=CH), 2960–2860 (CH), 1720 (C=O), 1610 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.02, [0.10] (2 s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), [0.03], [0.06], 0.12, 0.19 (4 s, 6 H, SiMe<sub>2</sub>), [0.84], 0.95 (2 s, 9 H, CMe<sub>3</sub>), [2.07], 2.10 (2 s, 3 H, 4'-H), 3.01–3.25 (m, 1 H, 1'-H), 3.57–3.62 (m, 2 H, 2'-H), 2 AB-Systeme [ $\delta_A$  = [5.68], 5.74;  $\delta_B$  = 6.00, [6.32] (2 H, 3-, 4-H),  $J_{AB}$  = 19.0 Hz, [ $J_{AB}$  = 18.8 Hz], 7.23–7.38 (m, 5 H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  850 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = [−4.38], 4.07, [−3.19], −2.95 (4 q, SiMe<sub>2</sub>), −1.98, [−1.83] (2 q, SiMe<sub>3</sub>), [18.0], 18.1 (2 s, CMe<sub>3</sub>), [25.4], 25.5 (2 q, CMe<sub>3</sub>), 30.5 (q, C-4'), 44.0, [44.7] (2 t, C-2'), [50.6], 51.0 (2 d, C-1'), 79.1, [79.3] (2 s, C-2), 118.9, [119.0] (2 s, C-1), 127.5, 127.6, 127.8, 128.0, 129.4, 129.8 (6 d, Aromaten-C), [133.9], 134.3, 142.5, [143.3] (4 d, C-3, C-4), 137.2, 137.4 (2 s, Aromaten-C-i), [205.0], 205.4 (2 s, C-3').

$\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{NO}_2\text{Si}_2$  (415.7) Ber. C 66.45 H 8.97 N 3.33  
Gef. C 66.21 H 9.12 N 3.63

(*Z,Z*)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-5-hydroxy-5-methyl-7-phenyl-2,6-heptadiennitril (**5ac**): Nach Tab. 5, Nr. 3 erhält man 742 mg (108%) Rohprodukt, das **3ac**, **5ac** und **6ac** enthält. Zweimalige RC (2 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:10): 245 mg (37%) **5ac** ( $E/Z > 95:5$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3490  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 3090, 3060, 3030 (=CH), 2960–2860 (CH), 2210 (CN), 1640 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.26, 0.27 (2 s, 6 H, SiMe<sub>2</sub>), 0.96 (s, 9 H, CMe<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3 H, 5-CH<sub>3</sub>), 1.69 (br. s, 1 H, OH), ABX-System [ $\delta_A$  = 2.47 (1 H, 4-H),  $\delta_B$  = 2.55 (1 H, 4-H),  $\delta_X$  = 5.62 (1 H, 3-H),  $J_{AB}$  = 14.8,  $J_{AX}$  = 7.3,  $J_{BX}$  = 7.8 Hz], AB-System [ $\delta_A$  = 6.24 (1 H, 6-H),  $\delta_B$  = 6.61 (1 H, 7-H),  $J_{AB}$  = 16.1 Hz], 7.25–7.39 (m, 5 H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = −4.70 (q, SiMe<sub>2</sub>), 18.1 (s, CMe<sub>3</sub>), 25.4 (q, CMe<sub>3</sub>), 28.2 (q, 5-CH<sub>3</sub>), 38.6 (t, C-4), 72.9 (s, C-5), 116.1 (s, C-1), 125.7 (s, C-2), 122.9, 126.5, 127.7, 128.2, 128.6 (5 d, Aromaten-C, C-6, -7), 135.2 (d, C-3), 136.5 (s, Aromaten-C-i).

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{Si}$  (343.5) Ber. C 69.92 H 8.51 N 4.08  
Gef. C 70.13 H 8.25 N 4.45

(*Z*)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-5-hydroxy-5,7-dimethyl-2,6-octadiennitril (**5ab**): Gemäß AAV 1 werden 395 mg (2.00 mmol) **1a** mit 2.20 mmol LDA in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  metalliert, bevor 568 mg (2.20 mmol) MgBr<sub>2</sub> · OEt<sub>2</sub> zugesetzt werden und noch 1 h bei −78 °C gerührt wird. Nach Zugabe von 210 mg (2.05 mmol) **2b** wird weitere 30 min gerührt und mit 514 mg (4.50 mmol) Trifluoressigsäure nach AAV 2 aufgearbeitet. Man erhält 824 mg (120%) Rohprodukt 1,2 $\alpha$  (**3ab**): 1,2 $\gamma$  (**5ab**): 1,4 $\alpha$  (**4ab**) = 50:40:10. Nach RC (4 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:5) und anschließender Kugelrohrdestillation bei 110 °C/0.05 Torr werden 135 mg (23%) **5ab** isoliert. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3490  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 2960–2860 (CH), 2210 (CN), 1640, 1610 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.34 (s, 6 H, SiMe<sub>2</sub>), 1.04 (s, 3 H, CMe<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3 H, 5-CH<sub>3</sub>), 1.75 (br. s, 3 H, 8-H), 1.92 (br. s, 3 H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.20 (br. s, 1 H, OH), 2.50 (d,  $J_{4\text{H},3\text{H}}$  = 7.6 Hz, 2 H, 4-H), (eine Bestimmung der 4H,4H-Kopplungskonstante ist nicht möglich), 5.25 (m, 1 H, 6-H), 5.64 (t,  $J_{3\text{H},4\text{H}}$  = 7.6 Hz, 1 H, 3-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{Si}$  (295.5) Ber. C 65.04 H 9.88 N 4.74  
Gef. C 65.00 H 10.13 N 5.11

2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-7-oxo-5,7-diphenyl-2-heptennitril (**6ad**): Entsprechend Gleichung (1) und in Anlehnung an Tab. 5 werden 396 mg (2.00 mmol) **1a** mit 2.30 mmol LDA in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  metalliert, mit 689 mg (2.30 mmol)  $\text{CITi}(\text{NEt}_2)_3$  versetzt und 2 h bei −78 °C gerührt. Zur rotbraunen Reaktionsmischung tropft man 473 mg (2.10 mmol) **2d** zu. Nach weiteren 30 min wird nach AAV 2 mit 776 mg (6.80 mmol) Trifluoressigsäure aufgearbeitet. Rohausb. 675 mg (83%). Zweimalige RC (4 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:1, dann 2

mm 1:10): 532 mg (66%) **6ad** ( $E/Z$  = 43:57) als gelbliches viskoses Öl. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3090, 3060, 3030  $\text{cm}^{-1}$  (=CH), 2960–2860 (CH), 2210 (CN), 1690 (C=O), 1640 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = [0.04], 0.21, 0.24 (3 s, 6 H, SiMe<sub>2</sub>), [0.87], 0.96 (2 s, CMe<sub>3</sub>), 2.47–2.72 (m, 2 H, 4-H), 3.24–3.41 (m, 2 H, 6-H), 3.48–3.53 (m, 1 H, 5-H), 5.38, [5.51] (t [dd],  $J_{3\text{H},4\text{H}}$  = 7.5 Hz,  $[J_{3\text{H},4\text{H}}]$  = 7.5,  $J_{3\text{H},4\text{H}}$  = 8.8 Hz], 1 H, 3-H), 7.19–7.57 (m, 8 H, Aromaten-H), 7.90–7.93 (m, *o*-Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = −5.25, −5.20, −4.86 (3 q, SiMe<sub>2</sub>), 17.9, 18.0 (2 s, CMe<sub>3</sub>), [25.3], 25.4 (2 q, CMe<sub>3</sub>), 31.9, [34.5] (2 t, C-4), 40.1, [40.8] (2 d, C-5), 44.6, [44.8] (2 t, C-6), [115.0, 116.5] (2 s, C-1), 124.8, 125.4, 125.5, 126.4, 126.8, 127.3, 127.5, 127.9, 128.5, 128.6 (m, Aromaten-C, C-2?), 133.0 (d, C-3), 137.0 [143.0], 134.3 (3 s, Aromaten-C-i, C-2?), 198.1 (s, C-7).

$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{Si}$  (405.6) Ber. C 74.03 H 7.70 N 3.45  
Gef. C 74.37 H 7.98 N 3.85

2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-7-oxo-5-phenyl-2-octennitril (**6ac**): Nach Tab. 1, Nr. 13 erhält man 672 mg (98%) Rohprodukt. RC (4 mm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  1:10): 522 mg (76%) **6ac** ( $E/Z$  = 15:85). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3090, 3060, 3030  $\text{cm}^{-1}$  (=CH), 2960–2860 (CH), 2210 (CN), 1720 (C=O), 1640 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = [0.03], 0.20, 0.23 (3 s, SiMe<sub>2</sub>), [0.85], 0.95 (2 s, 9 H, CMe<sub>3</sub>), 2.03, [2.04] (2 s, 3 H, 8-H), 2.36–2.59 (m, 2 H, 4-H), 2.68–2.81 (m, 2 H, 6-H), 3.24–2.29 (m, 1 H, 5-H), 5.31, [5.43] (t, dd,  $J_{3\text{H},4\text{H}}$  = 7.6 Hz,  $[J_{3\text{H},4\text{H}}]$  = 7.8 Hz], 1 H, 3-H), 7.14–7.22 (m, 3 H, *m,p*-Aromaten-H), 2.26–7.31 (m, 2 H, *o*-Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = −5.28, −5.23, −4.88 (3 q, SiMe<sub>2</sub>), [17.9], 18.0 (2 s, CMe<sub>3</sub>), [25.2], 25.3 (2 q, CMe<sub>3</sub>), 30.38, [30.44] (2 q, C-8), 31.8, [34.4] (2 t, C-4), 39.9, [40.7] (2 d, C-5), 49.4, 49.6 (2 t, C-6), [114.9], 116.5 (2 s, C-1), 124.8, 125.1, 126.4, 126.8, 127.1, 127.4, 128.6 (d, s, Aromaten-C, C-3, -2), [142.6], 142.9 (2 s, Aromaten-C-i), 106.45, [206.54] (2 s, C-7).

$\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{Si}$  (343.5) Ber. C 69.92 H 8.51 N 4.08  
Gef. C 70.35 H 8.61 N 4.42

2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-5-methyl-7-oxo-2-octennitril (**6aa**): 150 mg (0.53 mmol) **3aa** werden in 1 ml [ $D_8$ ]Toluol 5 min auf 140 °C erhitzt ( $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle). Nach Entfernen des Solvens i. Vak. gehen bei 60 °C/5 Torr (Kugelrohr) 138 mg (92%) **6aa** ( $E/Z$  = 57:43) über. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2960–2860  $\text{cm}^{-1}$  (CH), 2210 (CN), 1720 (C=O), 1640 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = [0.21], 0.26 (2 s, 6 H, SiMe<sub>2</sub>), 0.95 (br. s, 12 H, CMe<sub>3</sub>, 5-CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 3 H, 8-H), 1.96–2.64 (m, 5 H, 4-, 5-, 6-H), 5.49, [5.63] (2 t,  $J_{3\text{H},4\text{H}}$  = 7.8 Hz,  $[J_{3\text{H},4\text{H}}]$  = 8.3 Hz], 1 H, 3-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = −5.04, −4.95 (2 q, SiMe<sub>2</sub>), 18.0 (s, CMe<sub>3</sub>), 19.4, 19.6 (2 q, 5-CH<sub>3</sub>), 25.3 (q, CMe<sub>3</sub>), 28.75, [29.1] (2 d, C-5), 30.25, 30.31 (2 q, C-8), 32.0, 34.6 (2 t, C-4), 50.0 (t, C-6), [115.0], 116.0 (2 s, C-1), 125.5, 125.6 (2 d, C-3), 124.9, [125.4] (2 s, C-2), 207.4 (s, C-7).

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{Si}$  (281.5) Ber. C 64.00 H 9.67 N 4.97  
Gef. C 64.29 H 10.06 N 4.76

2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-5,5-dimethyl-7-oxo-2-octennitril (**6ab**): 150 mg (0.51 mmol) **3ab** werden in 1.5 ml [ $D_8$ ]Toluol 10 min auf 140 °C erhitzt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. werden bei 70 °C/5 Torr (Kugelrohr) 142 mg **6ab** (95%) ( $E/Z$  = 58:42) isoliert. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2960–2860  $\text{cm}^{-1}$  (CH), 2210 (CN), 1720 (C=O), 1640 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = [0.15], 0.27 (2 s, 6 H, SiMe<sub>2</sub>), 0.89 (s, 9 H, CMe<sub>3</sub>), 0.94, 0.97 (2 s, 6 H, 5-CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 3 H, 8-H), 2.16, [2.19] (2 d,  $J_{4\text{H},3\text{H}}$  = 7.8 Hz,  $[J_{4\text{H},3\text{H}}]$  = 8.3 Hz], 2 H, 4-H), 2.29 (s, 2 H, 6-H), 5.43, [5.49] (2 t,  $J_{3\text{H},4\text{H}}$  = 7.8 Hz,  $[J_{3\text{H},4\text{H}}]$  = 8.3 Hz], 1 H, 3-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = −4.92, −4.77 (2 q, SiMe<sub>2</sub>), 18.0 (s, CMe<sub>3</sub>), 25.4, 25.5 (2 q, CMe<sub>3</sub>), 26.9, 27.1 (2 q, 5-CH<sub>3</sub>), 32.1, 32.2 (2 q, C-8), 34.2, 34.5 (2 s, C-5), 37.20, [40.0]

(2 t, C-4), 55.3 (t, C-6), [115.1], 116.7 (2 s, C-1), 124.1, [124.4] (2 d, C-3), 125.2, [126.9] (2 s, C-2), 207.6, [207.7] (2 s, C-7).

$C_{16}H_{29}NO_2Si$  (295.5) Ber. C 65.04 H 9.88 N 4.74  
Gef. C 64.91 H 10.16 N 4.90

*2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-4,4,5-trimethyl-7-oxo-2-octenonitril* (**6ba**): 150 mg (0.48 mmol) **3ba** werden 180 min wie vorstehend behandelt. Das Rohprodukt liefert nach RC (2 mm,  $Et_2O/PE$  1:10) 117 mg (85%) **6ba** ( $E/Z = 54:46$ ). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2960 - 2860 \text{ cm}^{-1}$  (CH), 2210 (CN), 1710 ( $C=O$ ), 1620 ( $C=C$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = [0.20]$ , 0.31 (2 s, 6H,  $SiMe_2$ ), 0.84, [0.86] (2 d,  $J_{5Me,SH} = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $[J_{5Me,SH} = 6.6 \text{ Hz}]$ , 3H, 5- $CH_3$ ), [0.94], 0.97 (2 s, 9H,  $CMes$ ), 1.09, 1.10, [1.17] (3 s, 6H, 4- $CH_3$ ), 2.01 – 2.06 (m, 1H, 5-H), 2.12, 2.14 (2 s, 3H, 8-H), 2.12 – 2.19, 2.47 – 2.52 (2 m, 2H, 6-H), 5.18, [5.58] (2 s, 1H, 3-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = [-4.92]$ , -4.43 (2 q,  $SiMe_2$ ), 15.0 (q, 5- $CH_3$ ), 18.0, 18.1 (2 s,  $CMes$ ), 24.0, 24.2, 24.8, 25.3 (4 q, 4- $CH_3$ ), 25.4, [25.5] (2 q,  $CMes$ ), 30.4 (q, C-8), 37.6, 38.7 (2 d, C-5), [37.2], 39.1 (2 s, C-4), [46.5], 46.7 (2 t, C-6), [116.2], 117.2 (2 s, C-1), 123.6 (s, C-2), 133.9, [137.0] (2 d, C-3), 207.9 (s, C-7).

$C_{17}H_{31}NO_2Si$  (309.5) Ber. C 65.97 H 10.09 N 4.63  
Gef. C 65.84 H 9.98 N 4.83

*2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-4,4,5,5-tetramethyl-7-oxo-2-octenonitril* (**6bb**): 100 mg (0.31 mmol) **3bb** werden in 1 ml [ $D_8$ ]Toluol 330 min auf 140 °C erhitzt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. werden bei 110 °C/5 Torr (Kugelrohr) 81 mg (81%) **6bb** ( $E/Z = 34:66$ ) gewonnen. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2960 - 2860 \text{ cm}^{-1}$  (CH), 2210 (CN), 1710 ( $C=O$ ), 1620 ( $C=C$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = [0.22]$ , 0.32 (2 s, 6H,  $SiMe_2$ ), [0.94], 0.96 (2 s, 9H,  $CMes$ ), 1.02, [1.04] (2 s, 6H, 5- $CH_3$ ), 1.13, [1.19] (2 s, 6H, 4- $CH_3$ ), 2.15, [2.16] (2 s, 8-H), 2.40 (s, 2H, 6-H), 5.25, [5.72] (2 s, 1H, 3-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = [-4.81]$ , -4.35 (2 q,  $SiMe_2$ ), [18.0], 18.1 (2 s,  $CMes$ ), 21.6, [21.7], 22.7, [23.1] (4 q, 4-, 5- $CH_3$ ), [25.4], 25.6 (2 q,  $CMes$ ), 33.0 (q, C-8), 40.0, [40.0], [41.0], 43.3 (3 s, C-4, -5), 49.4 (t, C-6), [116.3], 117.4 (2 s, C-1), 123.7, 124.0 (2 s, C-2), 132.1, [135.5] (2 d, C-3), [208.7], 209.0 (2 s, C-7).

$C_{18}H_{33}NO_2Si$  (323.5) Ber. C 66.82 H 10.18 N 4.33  
Gef. C 66.93 H 10.62 N 4.23

*2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-4,4-dimethyl-5-phenyl-7-oxo-2-octenonitril* (**6bc**): Wie voranstehend werden 120 mg (0.32 mmol) **3bc** 10 min erhitzt. Aus dem Rückstand destillieren bei 115 °C/0.1 Torr (Kugelrohr) 109 mg (91%) **6bc** ( $E/Z = 54:64$ ). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3080, 3050, 3020 \text{ cm}^{-1}$  (=CH), 2950 – 2850 (CH), 2205 (CN), 1720 ( $C=O$ ), 1630 ( $C=C$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = [0.20]$ , 0.32 (2 s, 6H,  $SiMe_2$ ), [0.94], 0.98 (2 s, 9H,  $CMes$ ), 1.09, 1.16 (2 s, 6H, 4- $CH_3$ ), 1.98, 2.00 (2 s, 3H, 8-H), 2.60 – 3.40 (m, 3H, 5-, 6-H), 5.22, 5.63 (2 s, 1H, 3-H), 7.15 – 7.30 (m, 5H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -4.91$ , -4.38 (2 q,  $SiMe_2$ ), 18.0, 18.1 (2 s,  $CMes$ ), 24.8, 25.1, 26.4, 27.0 (4 q, 4- $CH_3$ ), 25.4, 25.6 (2 q,  $CMes$ ), 30.38, 30.43 (2 q, C-8), 37.9, 38.0 (2 s, C-4), 45.1 (t, C-6), 51.1, 51.3 (2 d, C-5), 123.8 (s, C-2), 126.8, 127.0, 127.9, 128.0, 129.3, 129.4 (6 d, Aromaten-C), 132.9, 136.1 (2 d, C-3), 140.0, 140.3 (2 s, Aromaten-C-i), 206.7, 206.8 (2 s, C-7).

$C_{22}H_{33}NO_2Si$  (371.6) Ber. C 71.11 H 8.95 N 3.77  
Gef. C 70.65 H 8.95 N 4.18

*2-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-7-oxo-5-phenyl-4-(trimethylsilyl)-2-octenonitril* (**6cc**): 260 mg (0.63 mmol) **3cc** werden in 1.5 ml [ $D_8$ ]Toluol 30 min auf 140 °C erhitzt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. gewinnt man durch RC (2 mm,  $Et_2O/PE$  1:5) 202 mg (78%) **6cc** ( $E/Z = 40:60$ ), Schmp. 52 – 53.5 °C. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3090 \text{ cm}^{-1}$ , 3060, 3030 (=CH), 2960 – 2860 (CH), 2210 (CN), 1715 ( $C=O$ ), 1625 ( $C=C$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = [-0.22]$ ,

-0.20 (2 s, 9H,  $SiMe_3$ ), [0.25], 0.26, [0.27], 0.30 (4 s, 6H,  $SiMe_2$ ), [0.98], 0.99 (2 s, 9H,  $CMes$ ), [1.92], 1.93 (2 s, 3H, 8-H), [2.23], 2.57 (2 dd,  $[J_{4H,3H} = 12.8, J_{4H,5H} = 10.9 \text{ Hz}]$ ,  $J_{4H,3H} = 12.0, J_{4H,5H} = 9.9 \text{ Hz}$ , 1H, 4-H), [2.70 – 2.87], 2.71 – 2.75 (2 m, 2H, 6-H), [3.28 – 3.40], 3.29 – 3.44 (2 m, 1H, 5-H), 5.47, [5.57] (2 d,  $J_{3H,4H} = 12.0 \text{ Hz}$ ,  $[J_{3H,4H} = 12.8 \text{ Hz}]$ , 1H, 3-H), 7.14 – 7.35 (m, 5H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = [-4.83]$ , -4.75, -4.62 (2 q,  $SiMe_2$ ), [-2.21], -2.20 (2 q,  $SiMe_3$ ), [17.9], 18.0 (2 s,  $CMes$ ), [25.3], 25.4 (2 q,  $CMes$ ), 30.8, [31.0] (2 q, C-8), 35.0, [36.5] (2 d, C-4), 42.0, [42.4] (2 d, C-5), 50.7, [51.2] (2 t, C-6), [115.7], 116.9 (2 s, C-1), 122.7 [124.5] (2 s, C-2), 126.9, 127.8, 128.6, 129.0, [127.0, 128.1, 128.6, 129.2] (8 d, Aromaten-C, C-3), [143.3], 143.7 (2 s, Aromaten-C-i), 207.0, [207.6] (2 s, C-7).

$C_{23}H_{37}NO_2Si_2$  (415.7) Ber. C 66.45 H 8.97 N 3.37  
Gef. C 66.64 H 9.13 N 3.71

<sup>[1]</sup> XX. Mitteilung: S. Hünig, M. Schäfer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 177 – 189, voranstehend.

<sup>[2]</sup> M. Schäfer, Dissertation, Universität Würzburg, **1987**.

<sup>[3]</sup> W. Schweißberg, Dissertation, Universität Würzburg, **1983**.

<sup>[4]</sup> <sup>[4a]</sup> S. Hünig, G. Wehner, W. Schweißberg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2062 – 2067. — <sup>[4b]</sup> S. Hünig, G. Wehner, W. Schweißberg, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 302 – 323. — <sup>[4c]</sup> S. Hünig, G. Wehner, W. Schweißberg, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 324 – 332. — <sup>[4d]</sup> S. Hünig, M. Öller, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 959 – 957. — <sup>[4e]</sup> K. Fischer, S. Hünig, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3344 – 3362. — <sup>[4f]</sup> K. Fischer, S. Hünig, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 564 – 568. — <sup>[4g]</sup> S. Hünig, C. Marschner, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1329 – 1339. — <sup>[4h]</sup> S. Hünig, C. Marschner, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2131 – 2138.

<sup>[5]</sup> Der erste Nachweis von 1,4/ $\gamma$ -Produkten findet sich in der Dissertation von W. Schweißberg<sup>[3]</sup>.

<sup>[6]</sup> Vgl. hierzu C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**, S. 47 – 50.

<sup>[7]</sup> Vgl. z. B. D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685 – 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624.

<sup>[8]</sup> H. Ahlbrecht, *Chimia* **1988**, *31*, 391 – 403.

<sup>[9]</sup> S. Hünig, M. Öller, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3803 – 3814.

<sup>[10]</sup> C. Siegel, E. R. Thornton, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 457 – 460.

<sup>[11]</sup> <sup>[11a]</sup> R. Sauverte, J. Seydel-Penne, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3949 – 3952. — <sup>[11b]</sup> G. Kyriakon, M. C. Roux-Schnitt, J. Seydel-Penne, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 527 – 530.

<sup>[12]</sup> M. Cossentini, B. Deschamps, N. T. Anh, J. Seydel-Penne, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 409 – 412.

<sup>[13]</sup> R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 569 – 580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 555.

<sup>[14]</sup> L. Widler, Th. Weber, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1329 – 1344; M. T. Reetz, J. Westermann, R. Steinbach, B. Wendoroth, R. Peter, R. Ostarek, S. Maus, *ibid.* **1985**, *118*, 1421 – 1440.

<sup>[15]</sup> M. T. Reetz, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *106*, 1 – 54.

<sup>[16]</sup> Vgl. hierzu W. C. Wtill, J. H. McDonald, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1031 – 1034.

<sup>[17]</sup> M. Braun, M. Esdar, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2924 – 2928.

<sup>[18]</sup> M. Pomakot, K. H. Geis, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1420 – 1439; J. A. Berson, M. Jones Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5017 – 5018; J. A. Berson, E. J. Walsh Jr., *ibid.* **1968**, *90*, 4729 – 4730.

<sup>[19]</sup> R. T. Arnold, G. Smolinsky, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 129.

<sup>[20a]</sup> Übergangszustände der Cope-Umlagerung: R. Wehrli, D. Bellus, H. J. Hansen, H. Schmidt, *Chimia* **1976**, *30*, 416 – 423. — <sup>[20b]</sup> Berechnungen: M. Dupuis, Ch. Murray, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9756 – 9759.

<sup>[21]</sup> D. A. Evans, A. M. Golob, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4765 – 4766.

<sup>[22]</sup> F. E. Ziegler, U. R. Chakraborty, R. T. Wester, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3237 – 3240; F. E. Ziegler, J. M. Rang, C. C. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7174 – 7181; D. J. Arger, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3419 – 3420; R. L. Danheiser, C. Martinez-Davila, H. Sard, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3943; L. A. Paquette, D. R. Andrews, J. F. Springer, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1147 – 1149; P. A. Wender, S. Mc N. Sieburth, J. J. Petraitis, S. K. Singh, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3967; K. Tangaraj, P. C. Struivier, S. Swammanathan, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4983 – 4984; R. C.

- Gadwood, H. M. Lett, *J. Org. Chem.* **1982**, *42*, 2268–2275; N. Bluthe, M. Malcria, J. Gore, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4263–4266.  
<sup>[23]</sup> P. Ballester, A. Costa, A. Garcia-Raso, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1988**, 2797–2803, und dort zitierte Literatur.

- [<sup>[24]</sup> T. Hudlicky, M. G. Natchus, L. D. Kwart, B. L. Colwell, *J. Org. Chem.* **1982**, *50*, 4300.  
[<sup>[25]</sup> Fa. Harrison Research, Plattendurchmesser 24 cm. Kieselgel COPF<sub>254</sub> (Merck).]

[220/92]