

Margarete Avram, Elise Avram, Ilie G. Dinulescu, Nicoleta Stefan, Filip Chiraleu, Mihai Elian und Costin D. Nenitzescu †*)

Reaktionen der Acetylene mit Übergangsmetallen, II ¹⁾

Umsetzung von 2.5.5-Trimethyl-hexin-(3)-ol-(2) mit Bis(benzonitril)-palladiumchlorid

Aus dem Organisch-Chemischen Institut, Bukarest, Rumänien

(Eingegangen am 9. März 1972)

Bei der reduktiven Zersetzung des aus dem Hexinol 1 mit $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ dargestellten Komplexes $(C_{18}H_{29}OPdCl)_2$ entsteht das Furan 8. Die Oxydation von 8 führt zum Diketon 9 und die Umsetzung mit Brom zu den Furanen 11, 13, 15 und zum Diketon 17. Das Diketon 9 wird durch Brom zum Furan 13 cyclisiert. Der Ringschluß zum Furan aus den α,β -ungesättigten Diketonen in Gegenwart von HBr wird diskutiert.

Reactions of Acetylenes with Transition Metals, II ¹⁾

Treatment of 2.5.5-Trimethylhex-3-yn-2-ol with Bis(benzonitril)palladium Chloride

Reductive decomposition of the complex $(C_{18}H_{29}OPdCl)_2$, obtained from the hexynol 1 with $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$, yielded the furan 8. This on oxidation gave the diketone 9 and on treatment with bromine the furans 11, 13, 15, and the diketone 17. The diketone 9 cyclized with bromine to the furan 13. The formation of the furan ring from α,β -unsaturated diketones with HBr is discussed.

Aus den zahlreichen Versuchen, Cyclobutadien²⁾ oder seine methyl-³⁾, phenyl-⁴⁾, halogen-⁵⁾, methoxycarbonyl-⁶⁾substituierten Derivate darzustellen, ergab sich, daß das Cyclobutadien-System sich zu Tricyclo[4.2.0.0.2⁵]octadien-Derivaten⁷⁾ stabilisiert.

*) Gestorben am 28. Juli 1970.

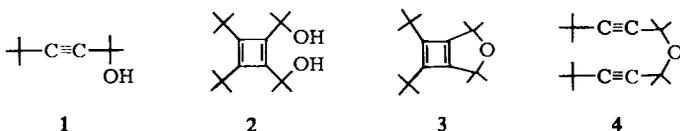
- 1) I. Mitteil.: M. Avram, E. Avram, M. Elian, F. Chiraleu, I. G. Dinulescu und C. D. Nenitzescu †, Chem. Ber. 104, 3486 (1971).
- 2) 2a) M. Avram, Gh. Mateescu, I. G. Dinulescu, E. Marica und C. D. Nenitzescu, Tetrahedron Letters [London] 1961, 21; 2b) M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, Gh. Mateescu, E. Sliam und C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 97, 382 (1964).
- 3) 3a) R. Criegee und G. Louis, Chem. Ber. 90, 417 (1957); 3b) R. Criegee und G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. 623, 1 (1959).
- 4) 4a) H. H. Freedman und D. R. Petersen, J. Amer. chem. Soc. 84, 2837 (1962); 4b) A. T. Blomquist und P. M. Maitlis, ebenda 84, 2329 (1962); 4c) K. Nagarajan, M. C. Caserio und J. D. Roberts, ebenda 86, 449 (1964); Ch. Fritchie jr. und E. W. Hughes, ebenda 84, 2257 (1962); 4d) E. H. White und H. C. Dunathan, ebenda 86, 453 (1964).
- 5) 5a) G. L. Closs und V. N. M. Rao, J. Amer. chem. Soc. 88, 4116 (1966); 5b) K. V. Scherer jr. und Th. J. Meyers, ebenda 90, 6253 (1968); 5c) R. Criegee und R. Huber, Chem. Ber. 103, 1855, 1862 (1970).
- 6) H. D. Scharf und K. R. Stahlke, Angew. Chem. 82, 835 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 810 (1970).
- 7) M. P. Cava und M. J. Mitchell, Cyclobutadiene and Related Compounds, Academic Press, New York und London 1967.

Die Dimerisierung von substituierten Cyclobutadienen mit raumerfüllenden Gruppen scheint dagegen aus sterischen Gründen behindert zu sein, wie es aus der Betrachtung der Modelle hervorgeht.

Die Cyclodimerisierung von Acetylenen mit Bis(benzonitril)-palladiumchlorid^{4b)} zu Cyclobutadien-Komplexen wurde nur im Falle der Arylacetylene^{7,8)} erfolgreich angewendet.

Unsere Ergebnisse mit tert.-Butylacetylenen^{1,9)} bewiesen, daß nur bei der Umsetzung des tert.-Butyl-phenylacetylen mit Bis(benzonitril)-palladiumchlorid sich ein Cyclobutadien-Komplex bildet⁹⁾. Versuche, aus diesem Komplex den Liganden freizusetzen, ergaben keine Dimeren des Cyclobutadiens, sondern sauerstoffhaltige Stabilisierungsprodukte bzw. Furane^{9,10)}.

In der vorliegenden Arbeit werden einige Versuche mitgeteilt, mit denen die Darstellung der Cyclobutadiene **2** bzw. **3** mit ungünstigen Strukturen für eine Dimerisierung beabsichtigt war.



Bei der Umsetzung des 2.5.5-Trimethyl-hexin-(3)-ols-(2) (**1**) mit Bis(benzonitril)-palladiumchlorid in Benzol wurde ein Komplex erhalten, der zwei Mol Hexinol **1** pro Mol PdCl₂ enthält. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmungen entsprechen der Summenformel (C₁₈H₂₉OPdCl)₂. Die reduktive Zersetzung dieses Komplexes mit NaBH₄ lieferte eine kristalline Verbindung C₁₈H₃₀O.

Aus allen für diese Verbindung in Betracht gezogenen Formeln scheiden die symmetrischen Strukturen eines Acetylenäthers **4** oder eines Cyclobutadiens **3** auf Grund der Spektraldaten aus. Gegen Struktur **4** sprachen die IR- und Raman-Spektren, die keine Dreifachbindungsabsorption zeigten. Eine schwache Absorption im Infraroten und eine stark polarisierbare Absorptionsbande im Raman-Spektrum bei 1578/cm deuteten auf die Anwesenheit einer C=C-Doppelbindung hin. Auf Grund der NMR-Daten wurde auch die Cyclobutadien-Struktur **3** ausgeschlossen, da anstatt der nur zwei erwarteten Signale für die tert.-Butyl- und Methylgruppen ein komplizierteres Spektrum erschien.

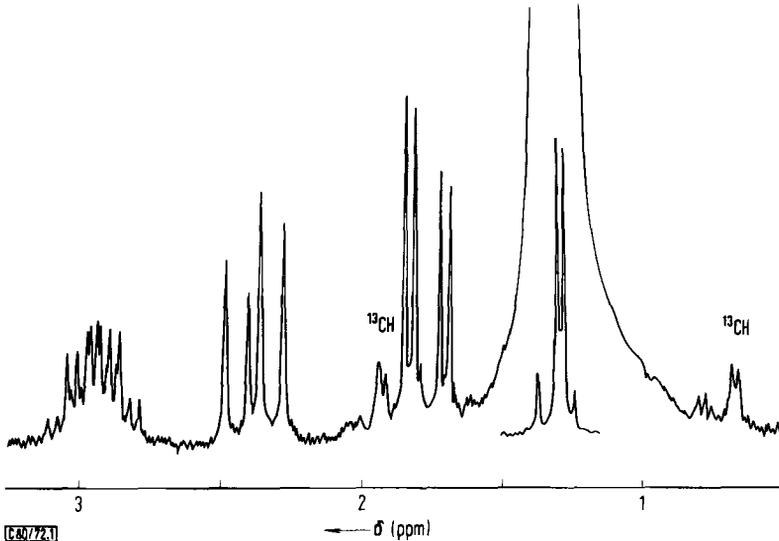
Im 100-MHz-NMR-Spektrum^{*)} der Verbindung C₁₈H₃₀O treten Signale für drei Methylgruppen bei δ 1.28, 1.29 und 1.37 und zwei tert.-Butylgruppen bei δ 1.30 und 1.28 auf. Die restlichen drei Protonen bilden ein Multipllett mit 16 Signalen (1 H), zentriert bei δ 2.96, und zwei doppelte Dubletts, zentriert bei δ 2.39 (1 H) und 1.77 (1 H).

*) Für die Durchführung dieser Messung sind wir Herrn Dr. G. D. Mateescu (Cleveland, Ohio) zu Dank verpflichtet.

8) P. M. Maillis, *Advances Organometall. Chem.*, Vol. 4, S. 95, Academic Press, New York 1966.

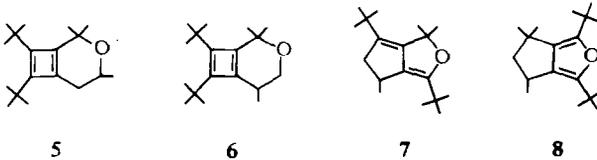
9) M. Avram, I. G. Dinulescu, Gh. D. Mateescu, E. Avram und C. D. Nenitzescu, *Revue roum. Chim.* **14**, 1181 (1969).

10) T. Hasokawa und J. Moritani, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 3021.



Abbild. 1. NMR-Spektrum von **8** (100 MHz, CCl₄)

Die Analyse des Spektrums (Abbild. 1) deutet auf die Anwesenheit der Sequenz $\begin{matrix} H_A & H_C \\ | & | \\ -C & -C-CH_3 \\ | & | \\ H_B & \end{matrix}$ in der Verbindung C₁₈H₃₀O, so daß die Formeln **5–8** in Betracht gezogen wurden.



Das komplexe Signal bei δ 2.96 ppm wurde einem tertiären Proton zugeschrieben. Die Multiplizität des Signals ist auf seine Kopplung mit der CH₃-Gruppe ($J = 7.1$ Hz, Quadruplett) und mit der benachbarten CH₂-Gruppe ($J = 8.0$ und 3.5 Hz) zurückzuführen. Die zwei Protonen der CH₂-Gruppe bilden ein AB-System, zentriert bei δ 2.39 und 1.77 ($J = 12.5$ Hz). Wegen der Kopplung mit dem tertiären Proton ist jedes Dublett des AB-Systems mit $J = 8.0$ und 3.5 Hz aufgespalten.

Die Stabilität der Verbindung C₁₈H₃₀O gegen Luftsauerstoff, Temperatur und einige Reaktionspartner sowie auch die UV-Spektren waren nicht mit den Cyclobutadien-Formeln **5** oder **6** im Einklang. Das UV-Spektrum (Cyclohexan) zeigte eine Absorption bei λ_{\max} 226 nm ($\lg \epsilon$ 3.916), welche weder mit dem berechneten¹¹⁾ noch mit dem bei Tetramethylcyclobutadien^{12,13)} gefundenen Wert übereinstimmte. Die chemische Verschiebung der CH- oder CH₂-Gruppen zwischen δ 1.7 und 3.0 lag außerdem nicht

¹¹⁾ N. L. Allinger, C. Gilardeau und L. W. Chow, Tetrahedron [London] **24**, 2401 (1968).

¹²⁾ R. Criegee, Privatmitteilung.

¹³⁾ ^{13a)} F. Maier, G. Fritschi und B. Hoppe, Angew. Chem. **82**, 551 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 529 (1970); ^{13b)} G. Maier und M. Schneider, Angew. Chem. **83**, 885 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 809 (1971).

an der erwarteten Stelle einer CH- (in **5**) oder CH₂-Gruppe (in **6**) in der Nachbarschaft des Sauerstoffs. Obwohl das NMR-Spektrum sowie auch einige chemische Reaktionen einer Struktur vom Typ **7** zugeschrieben werden konnten, stimmte das UV-Spektrum auch mit dieser Formel nicht überein. Das UV-Spektrum ähnlicher anderer Alkylfuranen^{14,15)} deutete auf die Struktur **8**.

Das Massenspektrum*) bestätigt das Molekulargewicht 262, entsprechend der Summenformel C₁₈H₃₀O. Der bevorzugte Spaltungsprozeß ist der Verlust einer Methylgruppe (Basispeak ist M-15), vermutlich durch eine α -Spaltung, so wie bei anderen mit verzweigten Alkylketten substituierten Furanen¹⁵⁾.

Zur Stütze der Struktur **8** wurden chemische Umsetzungen herangezogen. Beim leichten Erwärmen (40°) mit CrO₃ in Essigsäure entsteht ein Diketoprodukt C₁₈H₃₀O₂. Die IR-Carbonyl-Frequenz (1666/cm) sowie auch das UV-Spektrum [Cyclohexan, λ_{\max} 237 nm (lg ϵ 3.36), 315 (2.38)] deuteten auf ein konjugiertes Diketosystem entsprechend Formel **9**. Diese Struktur wurde auch durch das NMR-Spektrum bestätigt, welches die Signale der tert.-Butylgruppen zusammen mit denen der Methylgruppen bei δ 1.06–1.20 (27 H) aufweist. Das Multipllett zwischen δ 1.36 und 3.16 (6 H) wird der Gruppe CH₂–CH–CH₃ zugeschrieben. Aus der Analyse des Subspektrums geht hervor, daß das tertiäre Proton (δ 3.16) mit der Methylgruppe gekoppelt ist (J = 7.0 Hz) und daß es das AB-System (J = 12 Hz) der CH₂-Gruppe aufspaltet (J = 8.5 und 7.0 Hz).

Durch Reduktion des Diketons **9** mit Natriumborhydrid¹⁶⁾ konnte man das Furan **8** zurückgewinnen.

Einen weiteren Beweis für die Struktur **8** lieferten die Protonierungsreaktionen des Furanrings mit Schwefelsäure oder Trifluoressigsäure, welche weiter unten ausführlich beschrieben werden.

Beim Behandeln des Furans **8** mit 1 Mol Brom in Methanol trat eine sofortige Entfärbung der Lösung ein, begleitet von HBr-Entwicklung. Die isolierte Verbindung ließ sich als Olefin **11** charakterisieren. Das NMR-Spektrum weist bei δ 2.02 (3 H) ein Dublett für eine Methylgruppe auf, gekoppelt mit dem olefinischen Proton bei δ 5.47 (J = 1.4 Hz).

Die Hydrierung des Olefins **11** in Gegenwart von Pd/C lieferte das Furan **8** zurück.

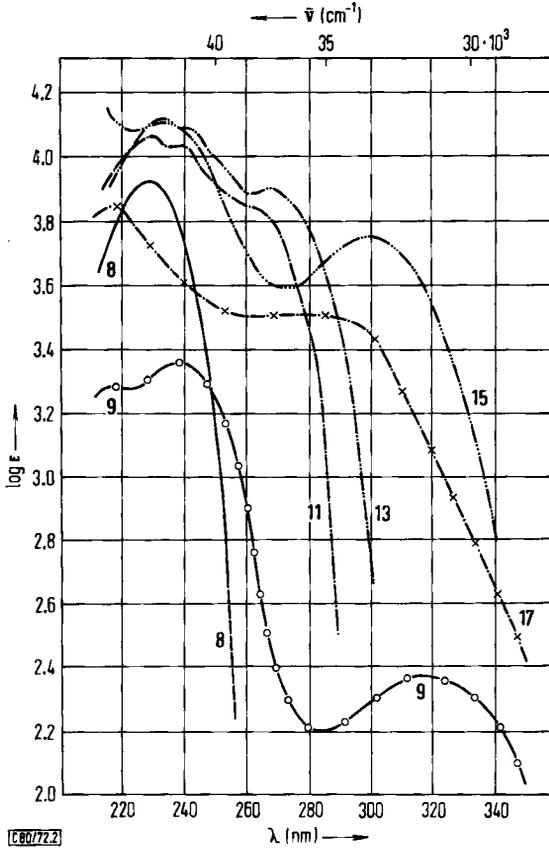
Das Entstehen von **11** läßt sich über das durch Allylsubstitution entstandene Bromderivat **10** erklären. Da dieses sehr leicht Bromwasserstoff abspaltet, konnte es nicht isoliert werden. Bei der Behandlung des Olefins **11** in CCl₄ mit trockenem HBr läßt sich dagegen das Auftreten von **10** NMR-spektroskopisch nachweisen. Das NMR-Spektrum weist nach einigen Minuten das AB-System der CH₂-Gruppe bei δ_A 2.5 und δ_B 2.9 (J_{AB} = 14.5 Hz) auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde aber die Verbindung **11** zurückerhalten.

*) Herr Prof. Dr. R. Criegee (Karlsruhe) ermöglichte uns die Aufnahme des Massenspektrums.

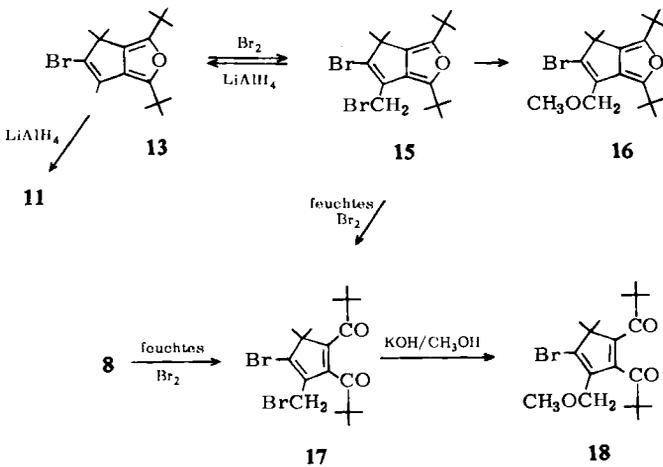
14) ^{14a)} R. Ramasseul und R. Ramassat, Bull. Soc. chim. France **1963**, 2414; ^{14b)} J. A. Miller, M. H. Durand und J. E. Dubois, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2831; ^{14c)} H. Wynberg und U. E. Wiersum, Chem. Commun. **1965**, 1.

15) K. Heyns, R. Stute und H. Scharmann, Tetrahedron [London] **22**, 2223 (1966).

16) H. H. Freedman und G. A. Doorakian, Tetrahedron [London] **20**, 2181 (1964).

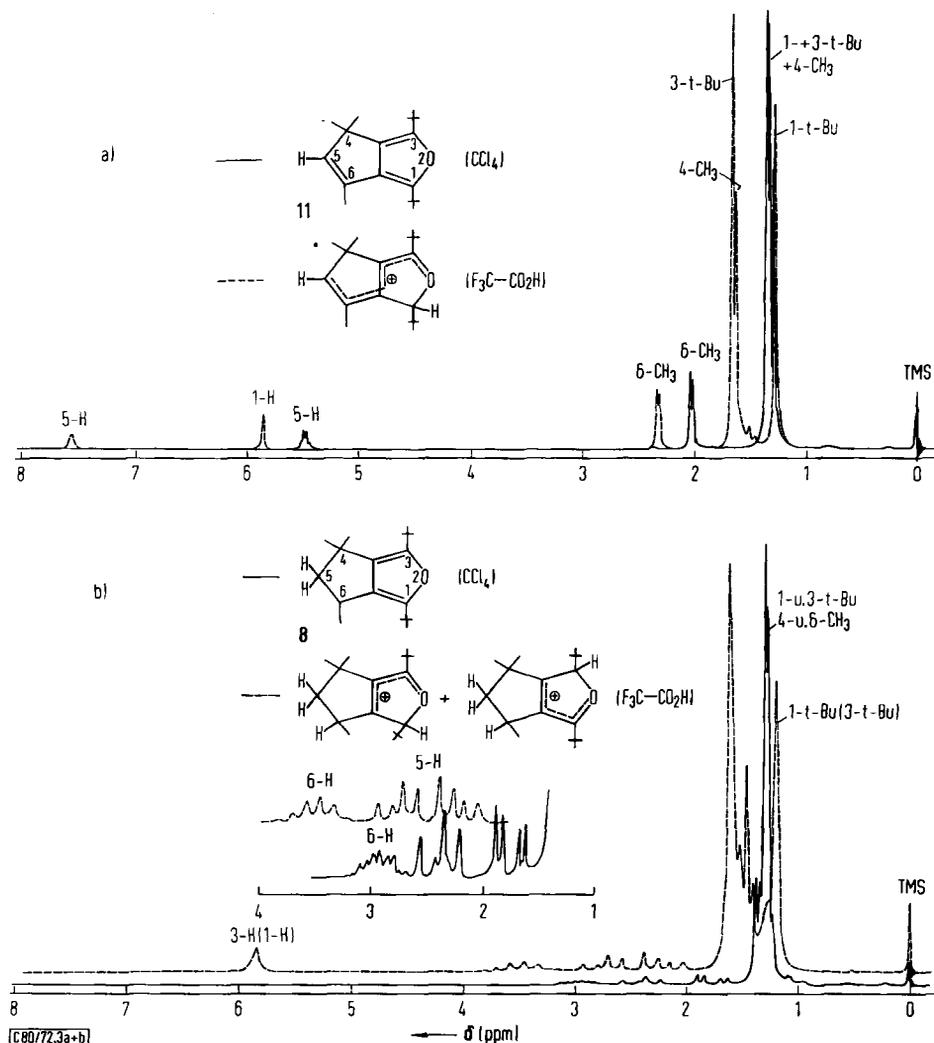


Abbild. 2. UV-Spektren (Cyclohexan) von 8, 9, 11, 13, 15 und 17



Die Protonierung der Furane **8**, **11**, **13** und **15**

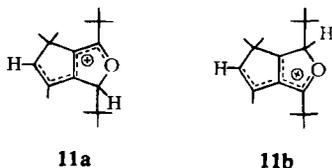
Bei der Auflösung der Verbindungen **8**, **11**, **13** und **15** in konz. Schwefelsäure erhielt man stark farbige, stabile Lösungen, aus welchen sich beim Verdünnen mit Wasser die Ausgangsverbindungen zurückbildeten. Der große Widerstand gegen eine saure Hydrolyse erinnert an die mit tert.-Butylgruppen substituierten Furane²⁰. Die Analyse der NMR-Spektren der protonierten Spezies zeigt, daß die Addition des Protons neben einer tert.-Butylgruppe stattfindet. So weist das NMR-Spektrum des mit Trifluoressigsäure protonierten Olefins **11** (Abbild. 3a) Signale bei δ 1.27, 1.64 (1- und



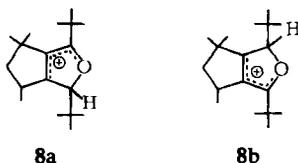
Abbild. 3. NMR-Spektren (60 MHz) der protonierten Spezies a) von **11**, b) von **8**

²⁰ U. E. Wiersum und H. Wynberg, *Tetrahedron Letters* [London] 1967, 2951.

3-tert.-Butyl), 1.62 (2 CH₃ an C-4), 2.30 (d, CH₃ an C-6), 5.85 (s, 1-H) und 7.55 (s, 5-H) auf, die wahrscheinlich einer protonierten Spezies **11a** mit ununterbrochener Konjugation zukommt. **11a** sollte stabiler als **11b** sein, in welchem das konjugierte System gekreuzt ist.



Während im Olefin **11** die beiden tert.-Butylgruppen im NMR-Spektrum an fast äquivalenten Stellen erscheinen (δ 1.31 und 1.35), ist in der protonierten Spezies **11a** eine tert.-Butylgruppe wegen der positiven Ladung zu tieferem Feld (δ 1.64) und die andere infolge des Hybridisierungswechsels des anliegenden Kohlenstoffs zu höherem Feld (δ 1.27) verschoben. In den NMR-Spektren des protonierten Bromolefins **13** und der Dibromverbindung **15** sind ähnliche Effekte zu bemerken. Das Spektrum der in Trifluoressigsäure gelösten Verbindung **8** (Abbild. 3b) ist komplexer, wahrscheinlich infolge der Existenz beider protonierter Spezies **8a** und **b**.



Reaktionen des 3.3.5-Trimethyl-1.2-dipivaloyl-cyclopentens-(1) (**9**)

Bei der Behandlung des Dipivaloyl-cyclopentens **9** mit 1 Mol Brom in Methylenechlorid erwarteten wir die Bildung des Diens **20**; tatsächlich wurde aber das Bromderivat **13** erhalten.

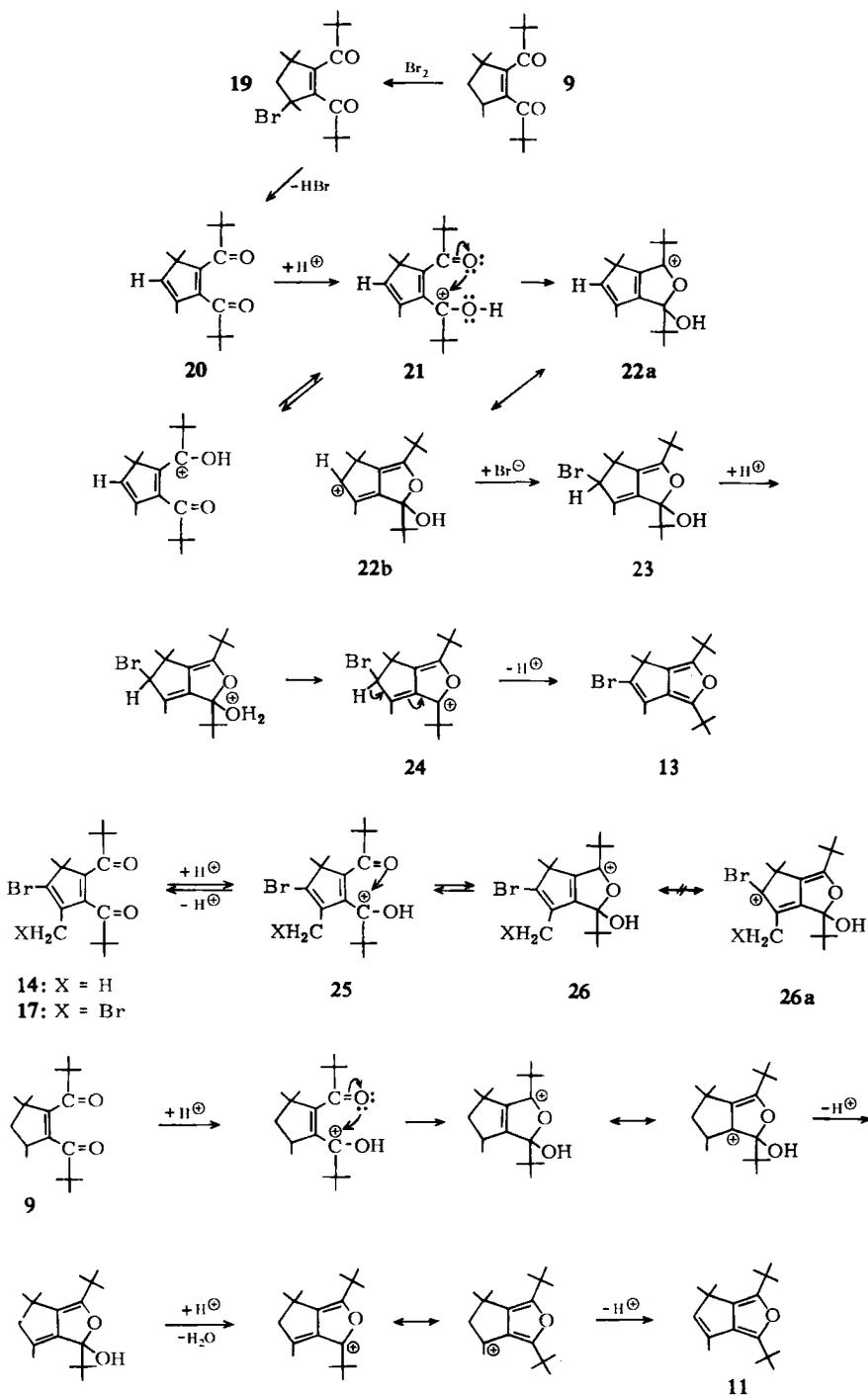
Diese Reaktion läßt sich, ähnlich wie im Falle von **8**, über die intermediären Verbindungen **19** und **20** erklären, die unter unseren Reaktionsbedingungen jedoch nicht isoliert werden konnten. In Gegenwart des bei der Reaktion entwickelten Bromwasserstoffs kann das Bromderivat **13** entstehen.

Wir nehmen an, daß der Ringschluß zum Furanring am protonierten Keton **21** stattfindet. Das entstandene Carbonium-Ion **22** reagiert mit dem Brom-Anion weiter zu **23**. Dieses geht durch Protonaddition und Wasserabspaltung in das Carbonium-Ion **24** über, welches sich durch Proton-Eliminierung zum Bromfuran **13** stabilisiert.

Diese Hypothese über die Entstehung des Furanringes unterscheidet sich von Vorschlägen in den Literaturangaben^{16,18,19}, konnte jedoch durch einige experimentelle Beobachtungen gestützt werden.

So zeigen die Diketone **14** und **17**, in welchen die konjugierte *trans*-Dien-Struktur **26a** wegen des -I-Effektes des Bromatoms am Ende des Systems benachteiligt ist, in Gegenwart von HBr keine Neigung zum Furanringschluß.

Durch Behandlung des Diketons **9** mit trockenem HBr oder HCl wurde erwartungsgemäß das Olefin **11** erhalten, was als Stütze des oben vorgeschlagenen Mechanismus für die Cyclisierung des α,β -ungesättigten Diketons gelten kann.



Da die Umwandlung des Diketons **9** in das Furan **11** mittels HBr mit großer Leichtigkeit vor sich geht, ist es nicht ausgeschlossen, daß bei der Umsetzung von **9** mit Brom unter dem katalytischen Einfluß von HBr mindestens teilweise zuerst der Ringschluß zum Furan stattfindet. Die Verbindung **11** reagiert in der oben beschriebenen Art mit Brom weiter zu **13**.

Die Untersuchung der Struktur des Komplexes $C_{18}H_{29}OPdCl$ ist im Gang. Das Entstehen des Furans **8** bei der Zersetzung des Komplexes läßt vermuten, daß während der Reaktion des Hexinols I mit Bis(benzonitril)-palladiumchlorid ein Cyclobutadien-Komplex auftritt. Das Auftreten von Furanen in den Reaktionen, in denen man Cyclobutadien erzeugen wollte, war bereits früher beobachtet worden^{7,9,10,21}.

Herrn Prof. Dr. R. Criegee sei auch an dieser Stelle für den wertvollen Beistand für die Ausführung dieser Arbeit gedankt.

Unser Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. W. von E. Doering für anregende Diskussionen.

Beschreibung der Versuche

Die Elementaranalysen wurden von Fräulein E. Sliam und Frau V. Daniel ausgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem UR 20-Zeiss-Jena oder einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 621, die NMR-Spektren mit einem Varian A-60 A aufgenommen (TMS innerer Standard). Die UV-Spektren führte Herr C. Drăghici mit einem Specord Zeiss-Jena-Spektrophotometer aus.

Die Spektren der protonierten Spezies wurden in 96proz. Schwefelsäure (TMS/ CF_3CO_2H äußerer Standard) und in Trifluoressigsäure (TMS, innerer Standard) aufgenommen.

Umsetzung von 2.5.5-Trimethyl-hexin-(3)-ol-(2) (1) mit $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$: 8.0 g (20.8 mMol) $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ in 400 ccm absol. Benzol wurden mit 6.0 g (42.8 mMol) **1**²² in 20 ccm absol. Benzol versetzt. Nach 48stdg. Stehenlassen bei Raumtemp., wobei sich Wasser abschied, wurde die organische Phase getrocknet und i. Vak. eingeengt. Nach weiterem 24stdg. Aufbewahren bei Raumtemp. wurde der kristalline Niederschlag von $C_{18}H_{29}OPdCl$ abfiltriert und mit Petroläther (Sdp. 30–50°) gewaschen. Ausb. 3.1 g (37%, bezogen auf $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$). Beim Chromatographieren an Al_2O_3 mit Äther wurden reine gelbe Kristalle vom Schmp. 151° erhalten.

$C_{18}H_{29}ClOPd$ (403.3) Ber. C 53.61 H 7.25 Cl 8.79 Pd 26.38
 Gef. C 53.57 H 7.26 Cl 8.64 Pd 26.60
 Mol.-Gew. für $(C_{18}H_{29}ClOPd)_2$: Ber. 806.6 Gef. 704
 (ebullioskop. in Benzol unter Zers.)

4.4.6-Trimethyl-1.3-di-tert.-butyl-5.6-dihydro-4H-cyclopenta[c]furan (8): 3.0 g (7.4 mMol) des Komplexes $C_{18}H_{29}OPdCl$ in 20 ccm Äther wurden unter Kühlung mit 1.5 g (46.8 mMol) $NaBH_4$ in 50 ccm Methanol/Wasser (1 : 1) umgesetzt, wobei sich Palladium ausschied. Nach 1stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde mit Petroläther extrahiert, der Auszug mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingeengt. Chromatographie an Al_2O_3 mit Petroläther oder Umkristallisieren aus Methanol lieferte 1.8 g (93%) farblose Kristalle von **8**, Schmp. 78°, Sdp.₅ 130°.

$C_{18}H_{30}O$ (262.4) Ber. C 82.38 H 11.52
 Gef. C 82.61 H 11.84 Mol.-Gew. 261.7 (Rast)

IR (CCl_4): ν Ring 1360 (m), 1462 (m), 1478 (m), 1580/cm (w).

²¹⁾ ^{21a)} P. M. Maitlis und F. G. A. Stone, Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 330; ^{21b)} R. C. Cookson und D. W. Jones, J. chem. Soc. [London] **1965**, 1881; ^{21c)} R. Hüttel und H. J. Neugebauer, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 3541; ^{21d)} V. R. Sandel und H. H. Freedman, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2059 (1968).

²²⁾ G. F. Hennion und T. F. Banigan jr., J. Amer. chem. Soc. **68**, 1202 (1946).

3.3.5-Trimethyl-1.2-divaloyl-cyclopenten-(1) (9): Eine auf 40° erwärmte Lösung von 1.0 g (3.81 mMol) **8** in 14 ccm Essigsäure wurde portionsweise mit einer Lösung von 0.5 g (5 mMol) CrO_3 in 20 ccm Essigsäure umgesetzt und schließlich noch 30 Min. unter Rühren bei 40° gehalten. Nach Zugabe von Wasser und Ausziehen mit Methylenchlorid wurde die Methylenchloridlösung mehrmals mit Wasser und 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung bis zum Neutralpunkt gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Äther aufgenommen. Nach Chromatographie an Al_2O_3 (Laufmittel Äther) erhielt man 0.93 g (88%) **9** als farblose Flüssigkeit, die in kurzer Zeit kristallin erstarrte, Schmp. 32°.

$C_{18}H_{30}O_2$ (278.4) Ber. C 77.65 H 10.86 Gef. C 77.67 H 10.93

NMR (CCl_4): δ 1.06 (s, 9 H), 1.08 (s, 9 H), 1.03 (d, 3 H), 1.15 (s, 3 H), 1.20 (s, 3 H), 1.36 (q, 1 H), 2.01 (q, 1 H), 3.16 (m, 1 H, X von einem ABX-System mit $J_{AX} = 7$, $J_{BX} = 8.5$, $J_{AB} = 12$ Hz).

UV (C_6H_{12}): λ_{max} 237 nm ($lg \epsilon$ 3.360), ca. 315 (2.38).

IR (CCl_4): ν_{CO} 1666 (s), $\nu_{C=C}$ 1618/cm (w).

Reduktion von **9** mit $NaBH_4$: 250 mg (0.89 mMol) **9** in 15 ccm Methanol wurden unter Rühren mit 400 mg (10 mMol) $NaBH_4$ umgesetzt. Nach 2 stdg. Rühren bei Raumtemp. und Zugabe von Wasser wurde mit Äther extrahiert, die äther. Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und nach Trocknen i. Vak. eingeeengt. Chromatographie an Al_2O_3 mit Petroläther lieferte 200 mg (84%) **8**, Schmp. 78°. Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen Präparat ohne Depression, übereinstimmende IR- und NMR-Spektren.

4.4.6-Trimethyl-1.3-di-tert.-butyl-4H-cyclopenta[c]furan (11)

a) Aus **8**: 1.95 g (7.4 mMol) **8** in 40 ccm Methanol wurden unter Rühren mit einer Lösung von 1.184 g (0.377 ccm, 7.4 mMol) Brom in 20 ccm Methanol versetzt, wobei allmählich Entfärbung und nach wenigen Min. heftige HBr-Entwicklung eintrat. Nach Eindampfen schied sich **11** kristallin aus, Ausb. 1.65 g (85%). Chromatographie an Al_2O_3 mit Petroläther oder Umkristallisieren aus Methanol lieferte 1.35 g (70%) farblose Kristalle, Schmp. 62°.

$C_{18}H_{28}O$ (260.4) Ber. C 83.02 H 10.84 Gef. C 82.78 H 11.14

NMR (CCl_4): δ 1.26 (s), 1.31 (s), 1.35 (s) [24H, tert.-Butyl-Gruppen und 2 CH_3], 2.02 (d, 3 H, $J = 1.4$ Hz), 5.47 (q, 1 H, $J = 1.4$ Hz).

UV (Cyclohexan): λ_{max} 227 nm ($lg \epsilon$ 4.065), 237 (4.040), sh 260 (3.878).

IR (CCl_4): $\nu_{C=C}$ 1630 (w), ν_{CH} 3030 (w), ν Ring 1360 (m), 1460 (m), 1490 (m), 1590/cm (w).

b) Aus **15** durch Reduktion (siehe unten).

c) Aus **9** mit Mineralsäuren (siehe unten).

Bei der Mikrohydrierung von 19.33 mg (0.07 mMol) **11** in Essigester in Gegenwart von $Pd/CaCO_3$ wurde die ber. Menge H_2 absorbiert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde eine Verbindung erhalten, deren IR-, NMR-Spektren und Schmp. mit den Daten von **8** übereinstimmen.

Umsetzung von **11** mit Bromwasserstoff

a) In eine Lösung von 0.18 g (0.69 mMol) **11** in 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Feuchtigkeitsausschluß und Kühlung 15 Min. ein getrockneter Bromwasserstoff-Strom eingeleitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Al_2O_3 mit Petroläther chromatographiert. Es wurden 0.12 g (66%) **11** zurückgewonnen.

b) Nachweis von **10**: In einem NMR-Röhrchen wurde die Lösung von **11** in Tetrachlorkohlenstoff unter Feuchtigkeitsausschluß mit einer Lösung von HBr in Tetrachlorkohlenstoff

behandelt. Die frisch erhaltene Lösung zeigte im NMR-Spektrum die Signale eines AB-Systems mit δ 2.5 und 2.9 ($J = 14.5$ Hz) neben Singulett bei δ 2.16 und 1.55 (2 CH₃) und 1.31, 1.37 (2 tert.-Butyl).

5-Brom-4.4.6-trimethyl-1.3-di-tert.-butyl-4H-cyclopenta[c]furan (13)

a) *Aus 11*: 1.082 g (4.15 mMol) **11** in 40 ccm Methylenchlorid wurden mit 0.664 g (0.21 ccm, 4.15 mMol) *Brom* in 40 ccm Methylenchlorid versetzt. Es trat sofortige Entfärbung und HBr-Entwicklung ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der kristalline Rückstand an Al₂O₃ mit Petroläther chromatographiert. Ausb. 1.16 g (82%) **13**, farblose Kristalle, Schmp. 64° (aus Methanol).

C₁₈H₂₇BrO (339.3) Ber. C 63.71 H 8.02 Br 23.55 Gef. C 63.69 H 8.15 Br 23.96

NMR (CCl₄): δ 1.30 (s), 1.33 (s), 1.35 (s) [24 H, 2 tert.-Butyl- und 2 CH₃-Gruppen], 2.10 (s, 3 H, an Doppelbindung gebundene CH₃-Gruppe).

UV (Cyclohexan): λ_{\max} 232 nm (lg ϵ 4.133), 266 (3.914).

IR (CCl₄): ν C=C 1629, ν Ring 1359 (m), 1461 (w), 1478 (m), 1598/cm (w).

b) *Aus 9 mit Brom* (siehe unten).

Die Umsetzung von **13** (0.212 g, 0.62 mMol) in 7 ccm CCl₄ mit *Bromwasserstoff* unter den oben beschriebenen Bedingungen ergab **13** unverändert zurück.

4-Brom-3.5.5-trimethyl-1.2-divaloyl-cyclopentadien-(1.3) (14): 0.50 g (1.48 mMol) **13** in 6 ccm Essigsäure wurde mit einer Lösung von CrO₃ in *Essigsäure*, wie oben beschrieben, umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographieren an Al₂O₃ mit Äther wurden 0.40 g (76%) **14**, Schmp. 75°, gewonnen.

C₁₈H₂₇BrO₂ (355.3) Ber. C 60.85 H 7.66 Br 22.49 Gef. C 61.25 H 7.88 Br 22.56

NMR (CCl₄): δ 1.08 (s), 1.10 (s) [18H], 1.21 (s, 6H), 1.81 (s, 3H).

UV (Cyclohexan): λ_{\max} 224 nm (lg ϵ 3.521), 259 (3.468), 291 (3.394).

IR (CCl₄): ν CO 1675, 1690/cm.

Das Diketon **14** wurde unverändert zurückgewonnen nach 3stdg. Kochen mit HCl in Äthanol.

5-Brom-4.4-dimethyl-6-brommethyl-1.3-di-tert.-butyl-4H-cyclopenta[c]furan (15)

a) *Aus 13 mit Brom*: 0.63 g (1.87 mMol) **13** in 25 ccm Methylenchlorid und 0.299 g (0.095 ccm, 1.87 mMol) *Brom* in 20 ccm Methylenchlorid ergaben 0.71 g (90%) **15**. Chromatographie an neutralem Al₂O₃ mit Petroläther oder Umkristallisieren aus Methanol lieferte 0.33 g (42%) farblose Kristalle, Schmp. 79°.

C₁₈H₂₆Br₂O (418.2) Ber. C 51.69 H 6.27 Br 38.22 Gef. C 51.71 H 6.43 Br 38.44

NMR (CCl₄): δ 1.32 (s), 1.34 (s), 1.42 (s) [24 H], 4.36 (s, 2H).

UV (Cyclohexan): λ_{\max} 232 nm (lg ϵ 4.115), 298 (3.756).

IR (CCl₄): ν C=C 1630 (w), ν Ring 1360 (m), 1460 (m), 1478 (w), 1592/cm (w).

b) *Aus 13 mit NBS*: Eine Lösung von 0.14 g (0.42 mMol) **13** in 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 0.07 g (0.42 mMol) *N-Brom-succinimid* und wenig Dibenzoylperoxid 15 Min. zum Sieden erwärmt. Nach Abkühlen und Filtrieren wurde die Lösung mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der kristalline Rückstand lieferte nach Chromatographie an neutralem Al₂O₃ mit Petroläther 0.10 g (56%) farblose Kristalle von **15**, Schmp. 79°. Die IR- und NMR-Spektren stimmten mit denen des oben beschriebenen Präparates überein.

Reduktion von 15 mit LiAlH_4 : 0.10 g (0.24 mMol) **15** in 20 ccm absol. Äther wurde mit überschüss. LiAlH_4 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von Wasser und Eindampfen des Lösungsmittels wurde kristallines **11** erhalten. Ausb. 0.06 g (96%), Schmp. 62°. Misch-Schmp. mit dem früher beschriebenen Präparat zeigte keine Depression, die IR- und NMR-Spektren stimmten überein.

Das nach 1 Stde. Erhitzen erhaltene Rohgemisch besteht aus **13** und **11** (NMR-spektroskopisch nachgewiesen).

5-Brom-4.4-dimethyl-6-methoxymethyl-1.3-di-tert.-butyl-4H-cyclopenta[c]furan (16): 0.455 g (1.08 mMol) **15** wurden mit 1 g KOH in 10 ccm *Methanol* 5 Stdn. gekocht. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Äther extrahiert und die äther. Lösung mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Entfernen des Äthers i. Vak. wurde der ölige Rückstand an Al_2O_3 mit Petroläther chromatographiert. Ausb. 0.287 g (71%) **16**, farblose Flüssigkeit. Das Rohprodukt wurde analysiert.

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{BrO}_2$ (369.3) Ber. C 61.79 H 7.91 Br 21.64 Gef. C 61.92 H 8.05 Br 21.93

NMR (CCl_4): δ 1.35 (s, 24 H), 3.26 (s, 3 H), 4.33 (s, 2 H).

IR (CCl_4): $\nu \text{C}=\text{C}$ 1635 (w), ν Ring 1362 (m), 1465 (m), 1482 (m), 1598/cm (w).

4-Brom-5.5-dimethyl-3-brommethyl-1.2-dipivaloyl-cyclopentadien-(1.3) (17)

a) Aus **15** mit *Brom*: 0.228 g (0.54 mMol) **15** in 5 ccm Methylenchlorid wurden mit einer Lösung von 0.087 g (0.027 ccm, 0.54 mMol) *Brom* in 5 ccm Methylenchlorid im offenen Gefäß 1 Stde. bei Raumtemp. stengelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Chromatographieren an Al_2O_3 mit Äther wurden 0.14 g (60%) **17** erhalten, Schmp. 76°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{O}_2$ (434.3) Ber. C 49.79 H 6.03 Br 36.81 Gef. C 49.56 H 6.14 Br 36.32

NMR (CCl_4): δ 1.11 (s), 1.16 (s), 1.25 (s) [24 H], 4.01 (s, 2H).

UV (Cyclohexan): λ_{max} 215 nm ($\lg \epsilon$ 3.854), 280 (3.515).

IR (CCl_4): νCO 1679 (s), $\nu \text{C}=\text{C}$ 1620 (w), 1635/cm (w).

Die genauso ausgeführte Reaktion, aber unter Feuchtigkeitsausschluß, ergab **15** unverändert zurück.

b) Aus **8** mit *Brom*: Zur Lösung von 3.454 g (1.1 ccm, 21 mMol) *Brom* in 100 ccm Methylenchlorid wurden nach 1 Stde. Aufbewahren im offenen Gefäß bei Raumtemp. 1.1686 g (2.79 mMol) **8** gegeben und darauf noch 1 Stde. stengelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Chromatographieren an Al_2O_3 (mit Petroläther) wurde kristallines **17** erhalten, Ausb. 1.68 g (88%).

Dieselbe Verbindung wurde durch Behandlung von **8** mit überschüss. *Bromwasser* erhalten.

Behandlung von **15** unter den oben beschriebenen Bedingungen, aber unter Feuchtigkeitsausschluß, lieferte **15** unverändert zurück.

4-Brom-5.5-dimethyl-3-methoxymethyl-1.2-dipivaloyl-cyclopentadien-(1.3) (18): 2.34 g (5.38 mMol) **17** wurden mit 5 g (90 mMol) KOH in 50 ccm *Methanol* 7 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und nach Trocknen i. Vak. eingedampft. Der erhaltene hellgelbe ölige Rückstand wurde in Petroläther aufgenommen und an Al_2O_3 mit Petroläther chromatographiert. Ausb. 1.1 g (51%) **18**, farblose Flüssigkeit, Sdp.₃ 165°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{BrO}_3$ (385.3) Ber. C 59.22 H 7.59 Br 20.73 Gef. C 58.98 H 7.66 Br 21.02

NMR (CCl_4): δ 1.06 (s, 9 H), 1.13 (s, 9 H), 1.23 (s, 6 H), 3.25 (s, 3 H), 4.11 (s, 2 H).

IR (CCl_4): $\nu \text{C}=\text{O}$ 1693 (s), $\nu \text{C}-\text{O}-\text{C}$ 1108/cm (s).

Umwandlung von 9 in 13: 0.7105 g (2.5 mMol) **9** in 6 ccm Methylenchlorid wurden mit einer Lösung von 0.402 g (0.127 ccm, 2.5 mMol) *Brom* in 25 ccm Methylenchlorid versetzt. Die gelbe Lösung wurde i. Vak. eingedampft, wobei eine HBr-Entwicklung bemerkbar war. Nach mehrmaligem Zusatz von Methylenchlorid und wiederholtem Eindampfen wurde kristallines **13** erhalten. Ausb. 0.879 g. Chromatographie an Al_2O_3 mit Petroläther ergab 0.60 g (69%) reines **13**, Schmp. 64°. Die IR- und NMR-Spektren stimmten mit denen der unter **13** erhaltenen Präparate überein.

Umwandlung von 9 in 11

a) In eine Lösung von 0.107 g (0.6 mMol) **9** in 10 ccm Methylenchlorid wurde getrocknetes *HBr* eingeleitet. Dann wurde noch 1 Stde. bei Raumtemp. stehengelassen. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand erwies sich NMR-spektroskopisch als Gemisch von **12** und **11**. Chromatographie an Al_2O_3 mit Petroläther lieferte 0.08 g (80%) **11**. Die IR- und NMR-Spektren stimmten mit denen der oben beschriebenen Präparate überein.

b) Eine Lösung von 0.2 g (0.72 mMol) **9** in 5 ccm Äthanol wurde mit 3 Tropfen *HCl* versetzt und 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von Wasser und Ausziehen mit Methylenchlorid wurde die Methylenchloridlösung mit 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und i. Vak. eingengt. Ausb. 0.11 g (60%) **11**.

[80/72]
