

Reaktionen der Acetylene mit Übergangsmetallen, IV<sup>1)</sup>**Die Struktur des aus 2,5,5-Trimethyl-3-hexin-2-ol und Bis(benzonitril)palladiumchlorid erhaltenen Komplexes**

Margarete Avram\*, Elise Avram, Filip Chiraleu, Elvira Sliam und Costin D. Nenitzescu†

Centrul de Chimie Organica, Splaiul Independentei 202 B, Bukarest 15, Rumänien

Eingegangen am 18. Oktober 1974

Bei der Umsetzung von **1** mit Bis(benzonitril)palladiumchlorid wird als erstes Reaktionsprodukt der Komplex **15** isoliert, der sich weiter in den Komplex **3** umwandelt. Die Strukturen **3** und **15** werden chemisch und spektroskopisch untermauert.

**Reactions of Acetylenes with Transition Metals, IV<sup>1)</sup>****Structure of the Complex Obtained from 2,5,5-Trimethyl-3-hexin-2-ol and Bis(benzonitril)palladium Chloride**

By reaction of **1** with  $(C_6H_5CN)_2 \cdot PdCl_2$ , results the complex **15** which furthermore changes in the stable complex **3**. The structures **3** and **15** were supported by chemical behaviour and spectroscopic data.

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> wurde gezeigt, daß bei der Umsetzung von 2,5,5-Trimethyl-3-hexin-2-ol (**1**) mit  $(C_6H_5CN)_2 \cdot PdCl_2$  in Benzol (nach 24stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur) ein Komplex  $(C_{18}H_{29}OPdCl)_2$  entsteht. Freisetzen des Liganden mit  $NaBH_4$  lieferte das Cyclopentafuran **2**.

In der vorliegenden Arbeit wird nun der chemische und spektroskopische Beweis geführt, daß dem genannten dimeren Komplex  $(C_{18}H_{29}OPdCl)_2$  die Struktur **3** eines dimeren  $\sigma, \pi$ -Pd-Komplexes mit Cyclopentafuran-Gerüst für den Liganden zukommt.

Bei Behandlung von **3** mit einer ätherischen Lösung von Lithiumbromid wird das Chloratom aus der Brücke durch Brom ersetzt, wobei der Komplex **4** entsteht; mit Triphenylphosphin bildet sich **5**. Die reduktive Zersetzung der Komplexe **3**, **4**, **5** liefert das Cyclopentafuran **2**. Demzufolge könnten die Strukturen **3**, **3a**, **3b** für den Komplex in Frage kommen.

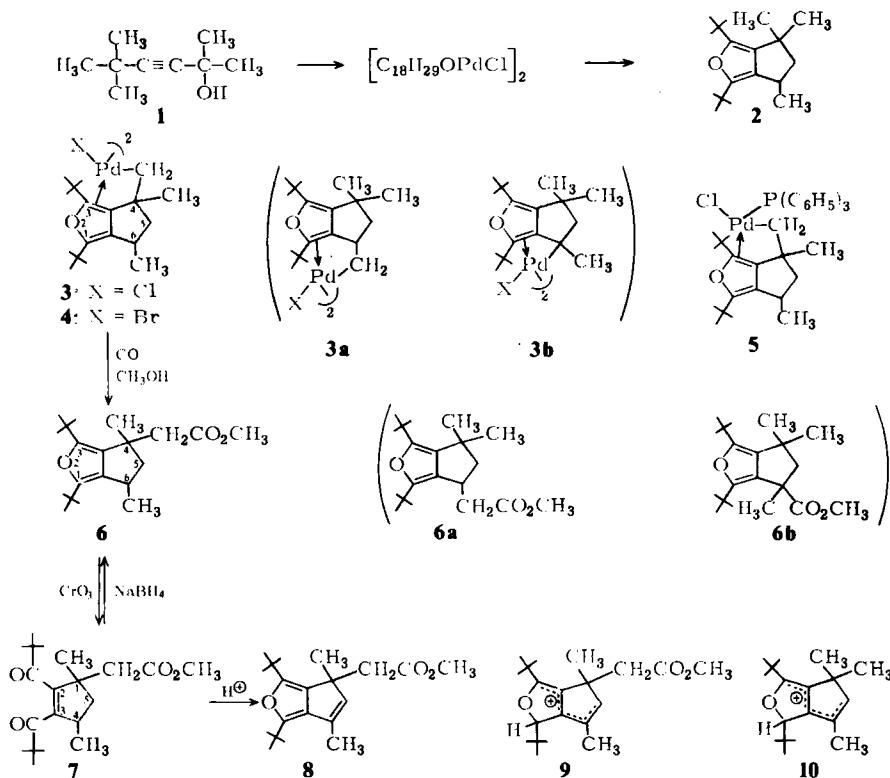
Für die Konstitution **3**, und zwar bezüglich der Lage der Pd–C-Bindung, brachte die Carbonylierungsreaktion einen Beweis.

Bekanntlich<sup>3)</sup> lagert sich Kohlenmonoxid an der Stelle der Pd–C-Bindung ein, und es entsteht in alkoholischen Reaktionsmedien ein Ester. Behandlung des Komplexes **3** mit Kohlenmonoxid in Methanol bei Raumtemperatur führte zum Ester **6**.

<sup>1)</sup> III. Mittel.: E. Avram, F. Chiraleu, I. G. Dinulescu und M. Avram, Rev. Roum. Chim. 20, 543 (1975).

<sup>2)</sup> M. Avram, E. Avram, I. G. Dinulescu, N. Stefan, F. Chiraleu, M. Elian und C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 105, 2375 (1972).

<sup>3)</sup> T. Hosokawa und P. M. Maitlis, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3238 (1972).



Das NMR-Spektrum dieses Esters in  $\text{CDCl}_3$  weist folgende Singulets auf: bei  $\delta$  1.28 (9H, *tert*-Butyl), 1.31 (9H, *tert*-Butyl), 1.49 (3H, 4- $\text{CH}_3$ ), 3.63 (3H, 7- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) und 2.66 ppm (2H,  $\text{CH}_2$ -7). Das Proton von  $\delta$  2.98 ppm koppelt sowohl mit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe von  $\delta$  1.29 (d, 3H, 6- $\text{CH}_3$ ) als auch mit der  $\text{CH}_2$ -5-Gruppe von  $\delta$  2.30 ppm, was auf die  $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ -Gruppierung hindeutet, die auch bei anderen Cyclopentafuranderivaten beschrieben wurde<sup>2)</sup>.

Die magnetische Äquivalenz der beiden  $\text{CH}_2$ -5-Protonen ( $\delta$  2.30 ppm) dürfte zufällig sein.

Versuche mit Verschiebungsreagentien ( $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ )<sup>4)</sup> zeigten tatsächlich, daß die  $\text{CH}_2$ -5- sowie auch die  $\text{CH}_2$ -7-Protonen magnetisch nicht äquivalent sind (siehe experimenteller Teil). Demnach kommt dem Ester die Konstitution **6** zu, so daß die isomeren Formen **6a** und **6b** ausscheiden.

Die Formel **6** wird auch durch chemische Beweisführung gestützt.

Oxidation von **6** mit Chromsäureanhydrid in Essigsäure führt zum Diketon **7**, das mit  $\text{NaBH}_4$  die Ausgangsverbindung **6** zurückliefert. In Gegenwart von Mineralsäuren läßt sich **7** zum Furan **8** cyclisieren. Dasselbe **8** wurde bei der Umsetzung von **6** mit Brom erhalten.

<sup>4)</sup> J. K. M. Sanders und D. H. Williams, Chem. Commun. 1970, 422; R. von Ammon und R. D. Fischer, Angew. Chem. **84**, 1737 (1972).

Nach Protonierung des Olefins **8** in Trifluoressigsäure tritt im NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta$  5.95 ppm (1 H) auf, in Übereinstimmung mit Konstitution **9**. Ein ähnliches Signal wurde bei dem früher beschriebenen protonierten Olefin **10** beobachtet<sup>2)</sup>.

Die Carbonylierungs-Reaktion und die reduktiven Zersetzungen des Komplexes **3** sind aufschlußreich für die Struktur des Liganden und stellen Beweise zugunsten der vorgeschlagenen Formel **3** dar.

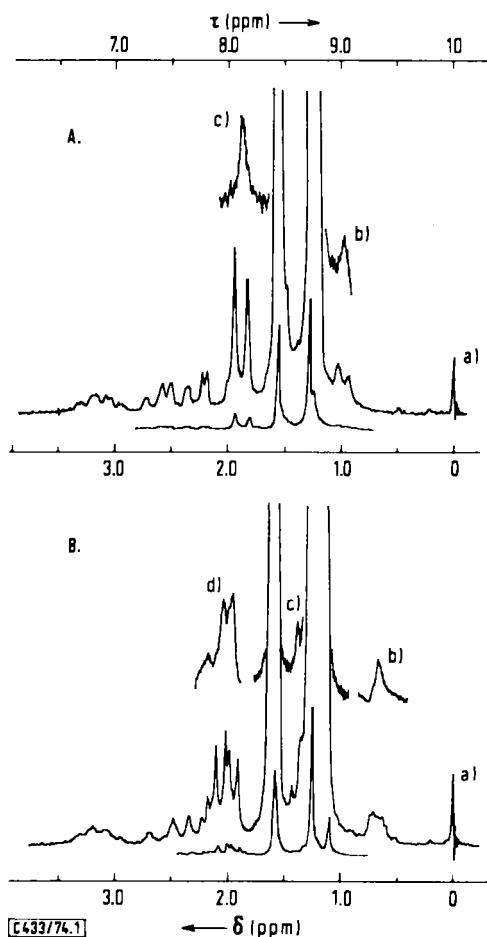


Abb. 1. NMR-Spektrum von **3**

- A. a) 60-MHz-Aufnahme ( $\text{CDCl}_3$  mit 10%  $[\text{D}_6]$ DMSO, TMS innerer Standard)
- b) Doppelresonanzversuch mit Einstrahlung bei  $\delta$  1.58 ppm
- c) Doppelresonanzversuch mit Einstrahlung bei  $\delta$  3.19 ppm
- B. a) 60-MHz-Aufnahme ( $\text{CDCl}_3$ , TMS innerer Standard)
- b) Doppelresonanzexperiment mit Einstrahlung bei  $\delta$  1.39 ppm
- c) Doppelresonanzexperiment mit Einstrahlung bei  $\delta$  0.66 ppm
- d) Doppelresonanzexperiment mit Einstrahlung bei  $\delta$  3.18 ppm

Überzeugend für die Konstitution 3 ist auch das NMR-Spektrum des Komplexes. Die drei Singulets, im Verhältnis 1 : 3 : 3 entsprechen einer Methyl- und zwei nicht äquivalenten *tert*-Butyl-Gruppen. Da die Signale der restlichen Protonen im  $\text{CDCl}_3$  als undeutliche Multipletts auftreten, wurde das Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  mit 10%  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  aufgenommen (siehe Abb. 1).

In  $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$  treten die Signale der *tert*-Butylgruppen bei  $\delta$  1.26 und 1.54 ppm auf. Der beträchtliche Unterschied in den chemischen Verschiebungen wird offenbar durch die einseitige koordinative Bindung des Furanringes an das Metall erklärt.

In dem 6-Protonen-Multiplett zwischen  $\delta$  3.50 . . . 1.80 ppm ist folgendes festzustellen: das um  $\delta$  1.88 ppm (3H, 6- $\text{CH}_3$ ) zentrierte Dublett weist eine Kopplung mit dem um  $\delta$  3.19 ppm (1H, 6-H) zentrierten Multiplett auf; letzteres koppelt seinerseits mit den Protonen von  $\delta$  2.51 und 2.13 ppm (2H,  $\text{CH}_2$ -5). Daraus ist die Gruppierung  $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$  erkennbar.

Ein Singulett bei  $\delta$  1.22 ppm wurde der 4- $\text{CH}_3$ -Gruppe zugeordnet. Die beträchtliche Verschiebung nach tieferem Feld der 6- $\text{CH}_3$ -Gruppe im Vergleich zur 4- $\text{CH}_3$ -Gruppe wäre der räumlichen Annäherung zwischen 6- $\text{CH}_3$  und dem Palladiumatom zuzuschreiben.

Außer den genannten Signalen zeigt das NMR-Spektrum ein leicht verbreitertes Dublett ( $J = 5.5$  Hz) zentriert um  $\delta$  0.98 ppm entsprechend einem Proton. Mittels Entkopplungsversuchen konnte festgestellt werden, daß die Bestrahlung der Protonen von  $\delta$  3.50 bis 1.80 ppm keinen Einfluß auf die Form des Signals von  $\delta$  0.98 ppm hat. Dafür aber zeigte sich, daß dieses Proton dennoch mit einem Proton koppelt, dessen Signal unter dem der *tert*-Butylgruppe von  $\delta$  1.54 ppm liegt. Da diese beiden Protonen nur unter sich koppeln, wurden sie der an das Palladium gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppe zugeordnet, was auch die relativ große Breite des Signals von  $\delta$  0.98 ppm erklärt.

Das in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommene NMR-Spektrum enthält die beiden erwähnten Protonen als zwei Signale zentriert um  $\delta$  1.39 bzw. 0.66 ppm. Doppelresonanzversuche lieferten dieselben Ergebnisse wie im Falle der in  $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$  gemessenen Spektren.

Bemerkenswert ist die Aufspaltung einiger Signale des Komplexes 3 in  $\text{CDCl}_3$ . Eine der *tert*-Butylgruppen zeigt ein leicht gespaltenes Signal, während die 6- $\text{CH}_3$ -Gruppe als zwei Dubletts, zentriert um  $\delta$  2.02 und 1.94 ppm auftritt. Diese Aufspaltung kann die Folge einer Isomerie, herrührend von der Lage des Liganden zur Palladium-Brücke, sein und wurde auch bei anderen dimeren Komplexen des Palladiums beobachtet<sup>5)</sup>. Die Abwesenheit dieser Aufspaltungen in  $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$  könnte auf eine rasche gegenseitige Umwandlung der beiden Isomeren in Gegenwart von DMSO<sup>6)</sup> zurückzuführen sein. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß das NMR-Spektrum der aus  $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$  zurückgewonnenen Verbindung in  $\text{CDCl}_3$  mit dem des Komplexes 3 übereinstimmt.

Um die Bildung des Komplexes 3 besser deuten zu können, versuchten wir die Umsetzung der Verbindung 1 mit  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 \cdot \text{PdCl}_2$  unter verschiedenen Bedingungen. Arbeitete man im Molverhältnis 2 : 1 oder 1 : 1 so wurden nach 10–15 min Stehenlassen bei Raumtemp. und nachfolgender Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  die Olefine 11 und 12 erhalten.

<sup>5)</sup> P. W. N. M. Van Leeuwen, J. Lucas, A. P. Praat, M. Appelman, J. Organomet. Chem. 38, 199 (1972); J. K. Becconsall, S. O'Brien, J. Organomet. Chem. 9, P 27 (1967).

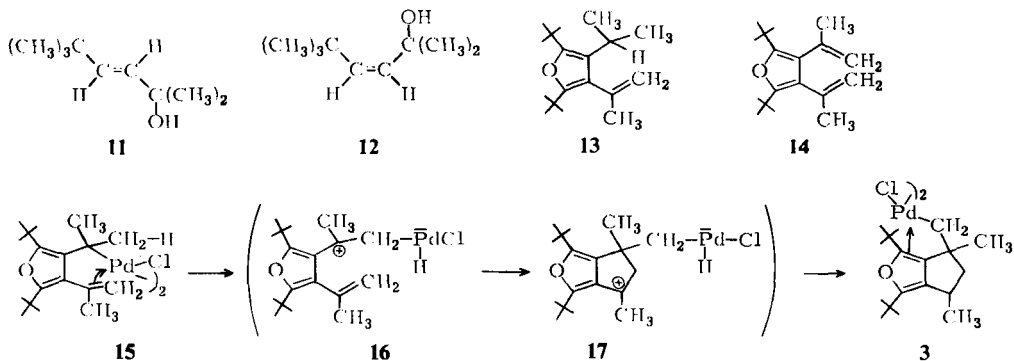
<sup>6)</sup> F. A. Cotton, J. W. Faller, A. Musco, Inorg. Chem. 6, 179 (1967).

Diese Olefine entstehen infolge der Reduktion des Ausgangsalkins **1** mit  $\text{NaBH}_4$  in Gegenwart des in molaren Mengen vorhandenen Palladiums<sup>7)</sup>.

Beläßt man das Gemisch 1 h bei Raumtemperatur, so erhält man nach der Reduktion außer dem Furan **2** (20–22%), die Alkenylfurane **13** und **14** (Schmp. 99°C, 44–57%, bzw. 103°C, 17–27%). (Die Isolierung dieser Verbindungen erfolgte gaschromatographisch.)

Die Konstitution von **13** und **14** wurde anhand von NMR- und IR-Spektren ermittelt (siehe experimenteller Teil).

Das Entstehen der Furanderivate **13** und **14** setzt das intermediäre Vorliegen eines isomeren Komplexes **15** voraus. Obwohl weniger stabil als **3**, läßt sich dieser bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach 1–1½ h isolieren. Ein längeres Aufbewahren von **15** in Lösung führt zur Bildung des stabileren Komplexes **3**, der sich als einziges isolierbares Produkt nach 12–24 h Stehenlassen erwies.



Der Komplex **15** zeigt im NMR-Spektrum die Signale der zwei *tert*-Butylgruppen ( $\delta$  1.17 und 1.25 ppm), diejenigen der drei  $\text{CH}_3$ -Gruppen (bei  $\delta$  2.23 (3H) und 1.60 (6H)) sowie auch die der zwei olefinischen Protonen ( $\delta$  4.08 und 3.26 ppm). Obwohl es überraschend erscheint, kann die Äquivalenz der beiden Methylgruppen des an das Metall gebundenen Kohlenstoffatoms infolge der Betrachtung von entsprechenden Dreidimensionalen Modellen angenommen werden. Das Palladiumatom kann der Doppelbindung dann am nächsten gebracht werden, wenn der Furanring und die Palladium-Chlor-Bindung in der Halburhebungsebene des Winkels, den die beiden genannten Methylgruppen bilden, liegen. Diese Symmetrie bringt die Äquivalenz der chemischen Verschiebungen mit sich.

Durch Reduktion des Komplexes **15** entstehen die Furane **13** und **14**.

Die Umwandlung des primären Komplexes **15** in **3** läßt sich unter Annahme der Zwischenstufen **16** und **17** verstehen.

Die Einfügung des Palladiumatoms in eine  $\beta$ -ständige C–H-Bindung wurde schon in anderen Fällen<sup>8)</sup> beobachtet. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß die Insertion und Hydridverschiebung synchron und intramolekular stattfinden können.

Untersuchungen über den Verlauf der ersten Reaktionsstufe sind im Gang.

<sup>7)</sup> P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Vol. 1, S. 98, Academic Press, New York 1971.

<sup>8)</sup> C. Calvo, T. Hosokawa, H. Reinheimer und P. M. Maitlis, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 3237 (1972).

## Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden von Frau *V. Daniel* ausgeführt. IR-Spektren: UR-20 Zeiss-Jena oder Perkin-Elmer Spektrophotometer Modell 21. NMR-Spektren: Varian A-60 A (TMS innerer Standard). Die UV-Spektren nahm Herr *C. Draghici* mit einem VSU-1 Zeiss-Jena Spektrophotometer auf.

*Umsetzung von 2,5,5-Trimethyl-3-hexin-2-ol (1) mit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub> · PdCl<sub>2</sub> zum Komplex 3:* Für die Darstellung sind die früher angegebenen Vorschriften<sup>2)</sup> zu beachten. Der rohe Komplex bildet ziegelrote Kristalle mit Schmp. 170°C (Zers.). Elementaranalyse: Gef. C 43.69, H 6.21, Cl 13.21, Pd 35.56.

1.0 g des rohen Komplexes lieferte beim Chromatographieren an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Methylchlorid als Laufmittel 0.6 g **3** in gelben Kristallen mit Schmp. 151°C.

NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 1.26 (s, 9H, 1-*tert*-Butyl), 1.58 (s, 9H, 3-*tert*-Butyl), 1.10 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 1.39 und 0.66 (2H, CH<sub>2</sub>-Pd, *J*<sub>AB</sub> = 4.5 Hz), 2.50 und 2.05 (2H, 5-H, AB-Teil eines ABX-Systems, *J*<sub>AB</sub> = 13.5, *J*<sub>AX</sub> = 8.5 Hz, *J*<sub>BX</sub> von 6-CH<sub>3</sub> überdeckt), 3.18 (m, 1H, 6-H), 2.02 und 1.94 (zwei d, 3H, 6-CH<sub>3</sub>, *J* = 7.0 Hz). – NMR (CDCl<sub>3</sub> + 10% [D<sub>6</sub>]DMSO, δ, ppm): 0.98 (leicht verbreitetes d, 1H aus CH<sub>2</sub>-Pd, *J* = 5.5 Hz), 1.22 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 1.26 (s, 9H, 1-*tert*-Butyl), 1.54 (s mit Schulter, 10H, 3-*tert*-Butyl + 1H aus CH<sub>2</sub>-Pd), 1.88 (d, 3H, 6-CH<sub>3</sub>, *J* = 7 Hz), 2.13 und 2.51 (2H, 5-H, AB-Teil eines ABX-Systems, *J*<sub>AB</sub> = 13.0 Hz, *J*<sub>AX</sub> = 8.5 Hz und *J*<sub>BX</sub> = 2.5 Hz), 3.19 (m, 1H, 6-H).

IR (CCl<sub>4</sub>, cm<sup>-1</sup>): Gestörte Ringschwingungen 1630 s, 1510 s, 1479 m, 1445 m, 1392 m, 1362 m. – IR (CCl<sub>4</sub> + 10% [D<sub>6</sub>]DMSO, cm<sup>-1</sup>): Gestörte Ringschwingungen 1628 w, 1513 w, 1475 m, 1458 m.

C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>ClOPd (403.3) Ber. C 53.61 H 7.25 Cl 8.79 Pd 26.38  
Gef. C 53.57 H 7.29 Cl 8.76 Pd 26.21

*Umsetzung von 3 mit LiBr zum Komplex 4:* 0.3 g (0.7 mmol) **3** in 20 ml Methylchlorid wurden mit 0.6 g (7 mmol) LiBr in 5 ml Wasser versetzt, geschüttelt und schließlich noch 12 h bei Raumtemp. gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Äther chromatographiert. Erhalten wurden 0.28 g (85%) **4** in roten Kristallen vom Schmp. 161°C.

NMR (CCl<sub>4</sub>, δ, ppm): 1.27 (s, 9H, 1-*tert*-Butyl), 1.60 (s, 9H, 3-*tert*-Butyl), 1.13 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 1.32 und 0.64 (2H, CH<sub>2</sub>-Pd, *J*<sub>AB</sub> = 5.5 Hz), 2.48 (5-H, A-Teil eines ABX-Systems, *J*<sub>AB</sub> = 12.5, *J*<sub>AX</sub> = 8.0 Hz; B-Teil von 6-CH<sub>3</sub> überdeckt), 3.09 (m, 1H, 6-H), 2.02 (zwei d, 3H, 6-CH<sub>3</sub>, *J* = 7.0 Hz).

C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>BrOPd (447.7) Ber. C 48.29 H 6.53 Br 17.85 Pd 23.76  
Gef. C 47.33 H 6.72 Br 18.01 Pd 23.19

*Umsetzung von 3 mit Triphenylphosphin zum Komplex 5:* 202 mg (0.50 mmol) **3** in 15 ml Methylchlorid wurden mit 131 mg (0.50 mmol) Triphenylphosphin in 10 ml Methylchlorid versetzt. Nach 24 h Aufbewahren bei Raumtemp. und nachfolgendem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man einen kristallinen Rückstand. Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Petroläther/Äther lieferte 150 mg (45%) **5** in gelben Kristallen vom Schmp. 164°C.

NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 0.35 (d, 1H, 4-CH<sub>2</sub>, *J* = 10 Hz), 1.16 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 9H, 1-*tert*-Butyl), 1.56 (s, 9H, 3-*tert*-Butyl), 1.73 (d, 3H, 6-CH<sub>3</sub>), 2.45 und 1.83 (AB-System CH<sub>2</sub>-5, *J*<sub>gem</sub> = 13.0 Hz, *J*<sub>vic</sub> = 3.0 und 9.0 Hz), 3.05 (m, 6-H), 7.25–7.90 (m, 15 arom. Prot.). – IR (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): Gestörte Ringschwingungen 1618 s, 1525 s, 1480 m, 1435 m, Triphenylphosphin: charakteristische Schwingungen 750 m, 700 m, 634 m, 517 m.

C<sub>36</sub>H<sub>45</sub>ClOPPd (666.6) Ber. C 64.87 H 6.80 Cl 5.32 Gef. C 64.59 H 6.76 Cl 5.01

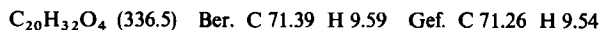
*1,3-Di-*tert*-butyl-4,6-dimethyl-5,6-dihydro-4H-cyclopenta[c]furan-4-essigsäure-methylester (6):* In eine Suspension von 3.8 g (9 mmol) **3** in 150 ml Methanol wurde innerhalb von 4 h ein Strom von getrocknetem Kohlenmonoxid eingeleitet. Nach Filtrieren des ausgeschiedenen Palladiums

wurde mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und nach Trocknen i. Vak. eingeengt. Ausb. 2.8 g (93%) 6, Sdp. 149–150°C/2 Torr.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 1.28 (s, 9H), 1.31 (s, 9H, *tert*-Butyl-Gruppen), 1.29 (d, 6- $\text{CH}_3$ ), 1.49 (s, 4- $\text{CH}_3$ ), 2.30 (d,  $\text{CH}_2$ -5), 2.66 (s,  $\text{CH}_2$ - $\text{CO}_2\text{R}$ ), 2.98 (m, 6-H), 3.63 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). – NMR mit  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm; Molverhältnis  $\text{Eu}(\text{DPM})_3/\text{Ester} = 0.45$ ): 1.52 (s, 9H, 1-*tert*-Butyl), 1.90 (s, 9H, 3-*tert*-Butyl), 2.30 (d, 3H, 6- $\text{CH}_3$ ,  $J = 7$  Hz), 3.83 (m, 1H, 6-H), 4.30 (s, 3H, 4- $\text{CH}_3$ ), 4.97 (q, 1H, 5-H,  $J = 13.2$  und  $J = 8.2$  Hz), 7.33 (q, 1H, 5-H,  $J = 13.2$  und  $J = 3.2$  Hz), 7.82 und 8.03 (2H, AB-System,  $\text{CH}_2$ - $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $J_{\text{AB}} = 14$  Hz), 8.20 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). – IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu\text{CO}$  1739 s, 1200 s,  $\nu\text{Ring}$  1360 m, 1375 m, 1390 m, 1435 m, 1459 m, 1480 m, 1575 m. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  227 nm ( $\lg \epsilon$  4.02), 238 (4.01).

1,4-Dimethyl-2,3-dipivaloyl-2-cyclopenten-1-essigsäure-methylester (7): Eine 40°C warme Lösung von 1 g (3.1 mmol) 6 wurde mit einer Lösung von 1 g (10 mmol)  $\text{CrO}_3$  in 40 ml Essigsäure umgesetzt und noch 30 min unter Rühren bei 40°C gehalten. Nach Zugabe von 40 ml Wasser und Ausziehen mit Methylenchlorid wurde die Lösung mehrmals mit Wasser und 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit Petroläther/Äther (4:1) an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Ausb. 0.85 g (81%) 7, farblos Öl.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 1.08 (s) und 1.05 (d) (21H von zwei *tert*-Butylgruppen und 4- $\text{CH}_3$ ), 1.30 (s, 3H, 1- $\text{CH}_3$ ), 1.56 und 2.21 (2H, 5-H, AB-Teil eines ABX-Systems,  $J_{\text{AB}} = 12.5$ ,  $J_{\text{AX}} = 7.0$ ,  $J_{\text{BX}} = 9.0$  Hz), 2.35 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ - $\text{CO}_2\text{R}$ ), 3.15 (m, 1H, 4-H), 3.62 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  227 nm ( $\lg \epsilon$  3.44), 231 (3.45), 312 (2.19). – IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu\text{CO}$  1736 s (Ester-Gruppe),  $\nu\text{C}-\text{O}$  1230 s, 1202 s,  $\nu\text{CO}$  1675 s (konjugiertes Carbonyl aus der Pivaloylgruppe),  $\nu\text{C}=\text{C}$  1628 s.

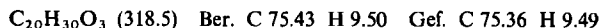


Umwandlung von 7 in 6: Eine Lösung von 0.2 g (0.6 mmol) 7 in 5 ml Methanol wurde unter Kühlung mit 0.30 g (75 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 10 ml Methanol/Wasser (1:1) behandelt. Nach 3 h Aufbewahren bei Raumtemp. wurde mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wurde die organische Phase i. Vak. eingeengt. Der ölige Rückstand lieferte, an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Petroläther/Äther (4:1) chromatographiert, 0.14 g (73%) 6, identisch (NMR und IR) mit der oben beschriebenen Verbindung.

#### 1,3-Di-*tert*-butyl-4,6-dimethyl-4H-cyclopenta[c]furan-4-essigsäure-methylester (8)

a) Aus 7 mit Mineralsäure: Eine Lösung von 0.2 g (0.6 mmol) 7 in 10 ml Methanol wurde mit 3 Tropfen HCl versetzt und 3 h zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von Wasser und Ausziehen mit Petroläther wurde die organische Lösung mit Wasser und 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der ölige Rückstand wurde an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Petroläther/Äther (4:1) chromatographiert. Ausb. 0.17 g (89%) 8.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 1.34 (s, 18H, zwei *tert*-Butyl-Gruppen), 1.38 (s, 3H, 4- $\text{CH}_3$ ), 2.05 (d, 3H, 6- $\text{CH}_3$ ,  $J = 1.7$  Hz), 2.38 und 2.75 (AB-System, 2H,  $\text{CH}_2$ - $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $J_{\text{AB}} = 14.0$  Hz), 3.57 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 5.80 (q, 1H, 5-H,  $J = 1.7$  Hz). – IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu\text{CO}$  1736 s (Ester),  $\nu\text{C}-\text{O}$  1204 s,  $\nu\text{C}=\text{C}$  1628 w,  $\nu\text{Ring}$  1590 m, 1480 m, 1450 w, 1432 m, 1360 m. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  227 nm ( $\lg \epsilon$  4.04), 2.38 (4.03).



b) Aus 6 mit Brom: Eine Lösung von 0.43 g (1.3 mmol) 6 in 10 ml Methanol wurde unter Rühren mit einer Lösung von 0.214 g (1.3 mmol) Brom in 15 ml Methanol versetzt, wobei allmählich Entfärbung und HBr-Entwicklung eintrat. Nach Eindampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der ölige Rückstand an neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Petroläther chromatographiert. Man erhielt 0.42 g öligen Rückstand, noch Spuren von Brom enthaltend. Das NMR-Spektrum stimmt mit dem der nach a) erhaltenen Verbindung überein.

**Protonierungsprodukt 9 von 8:** 50 mg (0.156 mmol) **8** in  $\text{CCl}_4$  wurden mit Trifluoressigsäure behandelt.

NMR ( $\text{CCl}_4/\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$ ,  $\delta$ , ppm): 1.28 (s, 9 H, 1-*tert*-Butyl), 1.65 (s, 12 H, 3-*tert*-Butyl und 4- $\text{CH}_3$ ), 2.31 (d, 3 H, 6- $\text{CH}_3$ ,  $J = 1.2$  Hz), 3.30 (s, 2 H,  $\text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{R}$ ), 3.74 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 5.95 (s, 1 H, 1-H), 7.65 (s, 1 H, 5-H).

Verdünnen des Gemisches mit Wasser lieferte unverändertes **8** zurück (NMR identisch mit dem oben beschriebenen Präparat).

*Umsetzung von 1 mit  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 \cdot \text{PdCl}_2$  unter verschiedenen Bedingungen*

a) *trans-2,5,5-Trimethyl-3-hexen-2-ol (11) und cis-Isomeres 12:* Nach 10 min Aufbewahren einer Lösung von 0.90 g (2.3 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 \cdot \text{PdCl}_2$  in 40 ml Benzol und 0.60 g (4.3 mmol) **1** in 5 ml Benzol bei Raumtemp. wurde mit überschüssigem  $\text{NaBH}_4$  in Methanol/Wasser (1 : 1) umgesetzt, wobei sich Palladium abschied. Nach Eindampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der ölige Rückstand an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert.

Eluieren mit Petroläther lieferte 0.35 g (56 %) *trans*-Isomeres **11**, Sdp.  $65^\circ\text{C}/25$  Torr. – NMR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 1.00 (s, 9 H, *tert*-Butyl), 1.22 (s, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.56 (s, 1 H, OH), 5.59 und 5.45 (2 H, AB-System,  $J_{\text{AB}} = 16.0$  Hz). – IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1658 m,  $\nu_{\text{CH}}$  3024,  $\nu_{\text{OH}}$  3618.

Bei weiterem Eluieren mit Petroläther/Äther (1 : 1) erhielt man 0.15 g (24 %) des *cis*-Olefins **12** als farblosen öligen Rückstand. – NMR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 1.19 (s, 9 H, *tert*-Butyl), 1.33 (s, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.08 (s, 1 H, OH), 5.24 und 5.14 (2 H, AB-System,  $J_{\text{AB}} = 14.0$  Hz). – IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1645 m,  $\nu_{\text{CH}}$  3006,  $\nu_{\text{OH}}$  3620 m.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$  (142.2) Ber. C 76.00 H 12.76

**11:** Gef. C 76.06 H 12.96

**12:** Gef. C 76.10 H 12.96

b) *Komplex 15:* Eine Lösung von 5.7 g (14.88 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 \cdot \text{PdCl}_2$  in 300 ml Benzol wurde mit 4.2 g (30 mmol) **1** in 20 ml Benzol behandelt. Nach 1 h Aufbewahren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. rasch eingedampft (15–20 min), wobei die Temp. unter  $40^\circ\text{C}$  gehalten wurde.

Der Rückstand wurde mit Petroläther verrieben, um das Benzonitril zu entfernen. Der rohe Komplex **15** zeigt im NMR-Spektrum Signale bei  $\delta$  1.17 und 1.25 (s, 18 H, 2 *tert*-Butylgruppen), 1.60 (s, 6 H, 2 gem.  $\text{CH}_3$ -Gruppen), 2.23 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$  an der komplexierten Doppelbindung), 3.26 (s, 1 H) und 4.08 (s, 1 H), für die zwei vinylicischen Protonen.

Beim Aufbewahren in Lösung oder bei der Reinigung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Äther) wandelt sich **15** in den Komplex **3** um (NMR-spektroskopisch bewiesen).

c) *2,5-Di-*tert*-butyl-3-isopropenyl-4-isopropylfuran (13) und 2,5-Di-*tert*-butyl-3,4-diisopropenylfuran (14):* Es wurde wie unter b) nach der für den Komplex **15** beschriebenen Vorschrift gearbeitet. Der aus 5.7 g  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 \cdot \text{PdCl}_2$  und 4.2 g (30 mmol) **1** nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand, der auch **15** enthält (NMR-spektroskopisch bewiesen), wurde in Methanol/Wasser (1 : 1) mit  $\text{NaBH}_4$  im Überschuß umgesetzt. Nach 12 h Aufbewahren bei Raumtemp. und Ausziehen mit Petroläther wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen und nach Trocknen i. Vak. eingeeengt.

Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Petroläther lieferte 1.15 g Kristalle vom Schmp.  $90\text{--}95^\circ\text{C}$ . Nach gaschromatographischer Analyse besteht das Gemisch aus **14** (27.1 %), **13** (44.5 %), **2** (25.5 %) und nicht identifizierten Produkten (2.8 %). Die beiden Hauptkomponenten wurden präparativ-gaschromatographisch isoliert.

*Olefin 13:* Farblose Kristalle, Schmp.  $99^\circ\text{C}$ . – NMR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 1.19 (d, 6 H, 2  $\text{CH}_3$  der Isopropylgruppe,  $J = 7.0$  Hz), 1.26 (s, 9 H, *tert*-Butyl) und 1.31 (s, 9 H, *tert*-Butyl), 2.03 (m, 3 H,  $\text{CH}_3$  der Isopropenylgruppe), 3.13 (m, 1 H, tertiäres Proton der Isopropylgruppe, gekoppelt mit  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7.0$  Hz), 4.95 (m, 1 H) und 5.18 (m, 1 H) (zwei olefinische Protonen der Isopropenylgruppe, mit



der  $\text{CH}_3$ -Gruppe gekoppelt). Bei der Entkopplung des Signals von 2.03 ( $\text{CH}_3$ ) weist das Spektrum ein AB-System,  $J_{\text{AB}} = 3.0$  Hz, auf. – IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu\text{C-H}$  3078 m,  $\nu\text{C=C}$  1640 m,  $\nu\text{Ring}$  1590 m, 1472 m, 1458 m, 1360 m. – UV (Äthanol): Endabsorption.

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$  (262.4) Ber. C 83.38 H 11.52 Gef. C 82.02 H 11.35

**Diolefin 14:** Farblose Kristalle, Schmp. 103°C. – NMR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 1.28 (s, 18H, 2 *tert*-Butylgruppen), 1.90 (m, 6H, zwei  $\text{CH}_3$  der Isopropenylgruppen), 4.80 und 5.10 (m, 4H, zwei  $=\text{CH}_2$ -Gruppen; bei Entkopplung der  $\text{CH}_3$  ( $\delta$  1.90 ppm) bekommt man ein AB-System,  $J_{\text{AB}} = 3.0$  Hz). – IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu\text{CH}$  3080 m,  $\nu\text{C=C}$  1630 m,  $\nu\text{Ring}$  1597 m, 1476 m, 1460 m, 1450 und 1370 m. – UV (Äthanol): Endabsorption.

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}$  (260.4) Ber. C 83.02 H 10.84 Gef. C 83.30 H 11.15

[433/74]