

Vitamin-Synthesen mit Carben-Komplexen, II<sup>1)</sup>

## Carbonyl(carben)-Komplex-induzierte Synthese von Vitaminen der K<sub>1</sub>- und K<sub>2</sub>-Reihe

Karl Heinz Dötz\*, Ingrid Pruskil und Jochen Mühlemeier

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 4. August 1981

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1**) reagiert mit den isoprenoiden Eninen **2–6** zu den Tricarbonyl(dihydrovitamin K)chrom(0)-Komplexen **7–11**. Deren Oxidation mit Silber(I)-oxid liefert die Vitamine der K<sub>1</sub>- und K<sub>2</sub>-Reihe **17–21**, während die 5–10- $\eta^6$ -Isomeren **12–16** zu den Tricarbonyl(vitamin K)chrom(0)-Komplexen **22–26** oxidiert werden. Die Synthesen verlaufen bezüglich der isoprenoiden Seitenketten stereospezifisch.

**Vitamin Syntheses via Carbene Complexes, II<sup>1)</sup>**

**Carbonyl Carbene Complex Induced Synthesis of Vitamins of the K<sub>1</sub> and K<sub>2</sub> Series**

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)chromium(0) (**1**) reacts with the isoprenoid enynes **2–6** to give the tricarbonyl(dihydrovitamin K)chromium complexes **7–11**. Oxidation of **7–11** with silver(I) oxide leads to the vitamins of the K<sub>1</sub> and K<sub>2</sub> series **17–21**, whereas the 5–10- $\eta^6$ -isomers **12–16** yield the tricarbonyl(vitamin K)chromium complexes **22–26**. The syntheses proceed stereospecifically with respect to the isoprenoid side chain.

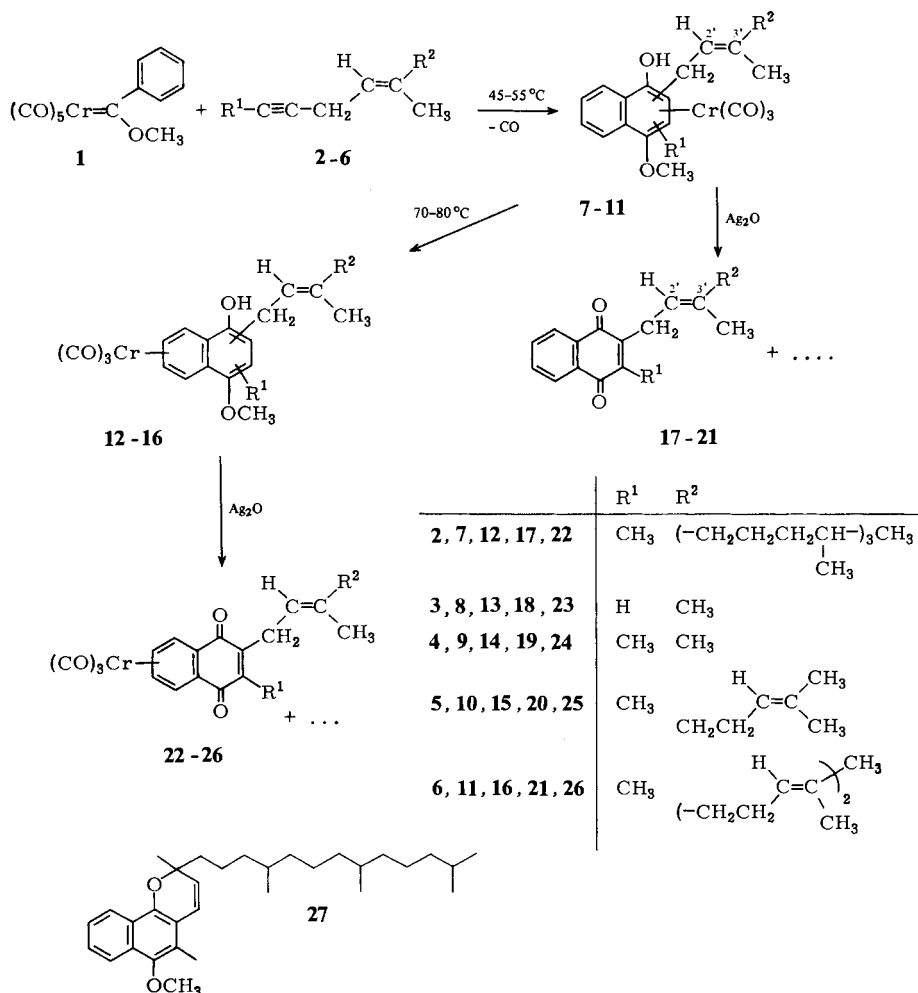
Frühere Arbeiten über das Reaktionsverhalten von Pentacarbonyl(arylalkoxycarben)-Komplexen des Chroms gegenüber 1,4-Eninen hatten gezeigt, daß die bei Alkenen beobachtete Cyclopropanierung<sup>2)</sup> zugunsten einer stereoselektiven Cyclisierung von Carbenligand, Carbonylligand und Alkin Komponente zu Metall-koordinierten 4-Alkoxy-1-naphtholen unterdrückt wird<sup>3)</sup>. Wir versuchten inzwischen, diesen Reaktionsweg zu einem Zugang zu Vitaminen der K-Reihe auszubauen. Über erste Ergebnisse wurde bereits berichtet<sup>1,4)</sup>.

### Tricarbonyl(dihydrovitamin K)chrom(0)-Komplexe

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1**) reagiert mit den isoprenoiden Eninen **2–6** beim Erwärmen in Dialkylethern zu den Tricarbonyl[1–4:9,10- $\eta^6$ -(4-methoxy-1-naphthol)]chrom(0)-Komplexen **7–11**. Bei höheren Temperaturen tritt eine teilweise Umlagerung zu den 5–10- $\eta^6$ -Isomeren **12–16** ein.

Die Koordination über den unsubstituierten Naphtholring in **12–16** ist mit einem verringerten Donor-Akzeptor-Verhältnis des Naphthol-Liganden verbunden und führt damit zu einer gegenüber **7–11** kurzweiligen Verschiebung der  $\nu(\text{CO})$ -Banden, die insbesondere bei der  $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der Rasse A<sub>1</sub> deutlich wird. Somit kann in Isome-

rengemischen (z. B. **7** und **12**) aus der Intensität der kurzwelligen Schulter der  $A_1$ -Bande das Isomerenverhältnis grob abgeschätzt werden. Demgegenüber erlauben spektroskopische Untersuchungen allein keine eindeutige Aussage über die Substitution in 2- bzw. 3-Stellung. So sind beispielsweise die aromatischen Methylprotonen in Tricarbonyl-(4-methoxy-2,3-dimethyl-1-naphthol)chrom(0) in  $[D_6]$ Aceton magnetisch äquivalent<sup>5)</sup>.



Durch sorgfältige Chromatographie an Kieselgel erreicht man, wie am Beispiel von **7** gezeigt wurde, eine Trennung in ein schneller wanderndes 2-Phytyl-Derivat **a** und eine nachfolgende 3-Phytyl-Verbindung **b**. Diese Zuordnung konnte durch eine unter CO-Druck erfolgende Abspaltung des Naphthol-Liganden aus **7a** und dessen Cyclisierung zum Naphthochromenolether **27** getroffen werden, der sich als identisch mit einer durch baseninduzierte Isomerisierung<sup>6)</sup> von Vitamin  $K_{1(20)}$  und anschließende Methylierung<sup>7)</sup> dargestellten authentischen Probe erwies.

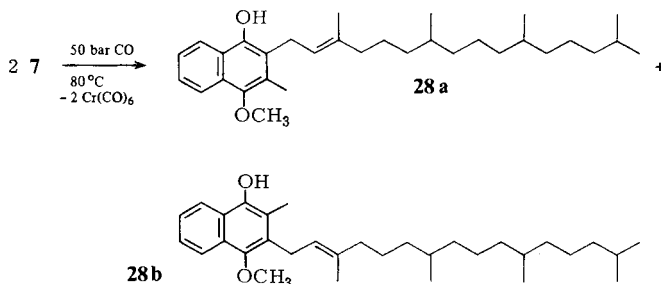
Tab. 1.  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von 7–26

	$\nu(\text{Cr})(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{Cr})(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C})(\text{C}=\text{O})$
7 <sup>a)</sup>	1955 s, 1889 s, 1874 s	17 <sup>c)</sup>	1663 m
7 <sup>a</sup> b)	1955 s 1883 br	18 <sup>c)</sup>	1665 m
7 <sup>b</sup> b)	1957 s, 1885 s, 1872 s	19 <sup>c)</sup>	1662 m
8 <sup>a)</sup>	1955 s, 1888 s, 1873 s	20 <sup>c)</sup>	1663 m
9 <sup>a)</sup>	1958 s, 1890 s, 1880 s	21 <sup>c)</sup>	1660 m
10 <sup>a)</sup>	1959 s, 1893 s, 1876 s	22 <sup>c)</sup>	1992 s 1937 vs 1662 m br
11 <sup>a)</sup>	1956 s, 1890 s, 1876 s	23 <sup>c)</sup>	1992 s 1937 vs 1660 m br
12 <sup>a)</sup>	1959 s, 1900 s, 1878 s	24 <sup>c)</sup>	1991 s 1935 vs 1658 m br
13 <sup>a)</sup>	1966 s 1895 vs	25 <sup>c)</sup>	1991 s 1939 vs 1659 m br
14 <sup>a)</sup>	1964 s 1902 vs	26 <sup>c)</sup>	1993 s 1938 vs 1659 m br
15 <sup>a)</sup>	1963 s 1901 vs		
16 <sup>a)</sup>	1964 s 1900 vs		

a) In *n*-Octan ( $\text{cm}^{-1}$ ). – b) In  $\text{CS}_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). – c) In  $\text{CCl}_4$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

### Abspaltung des Dihydrovitamins K

Durch Erwärmen einer etherischen Lösung der Tricarbonyl(naphthol)chrom(0)-Komplexe in Gegenwart geeigneter Liganden wie Kohlenmonoxid läßt sich die Aromat-Metall-Bindung spalten<sup>8)</sup>. So erhält man beispielsweise aus 7 die Dihydrovitamin  $\text{K}_{1(20)}$ -monomethylether **28a** und **b**, deren Trennung durch HPLC an Kieselgel gelingt.



Diese glatt verlaufende Ligandenabspaltung erscheint insbesondere dadurch vorteilhaft, daß sich das dabei anfallende Hexacarbonylchrom wiederum zur Synthese des Carben-Komplexes **1** verwenden läßt und **28a** und **b** ohne Isomerentrennung mit herkömmlichen Methoden zum Vitamin  $\text{K}_{1(20)}$ , dem wichtigsten Vitamin der K-Reihe, oxidiert werden können<sup>9)</sup>.

### Oxidation zu Vitamin K-Derivaten

Die Spaltung der Aromat-Metall-Bindung gelingt auch durch Oxidation<sup>3,8)</sup>. Dabei wird gleichzeitig die 1,4-Diolmonoether-Funktion zum 1,4-Naphthochinon oxidiert. Als selektives Oxidationsmittel erwies sich Silber(I)-oxid<sup>10)</sup>. So wird die Chrom-Aromat-Bindung nur dann zu **17**–**21** gespalten, wenn das Metall an den persubstituierten Ring koordiniert ist. Auf diese Weise werden in Ausbeuten von ca. 50% die Vitamine  $\text{K}_{1(20)}$  (**17**),  $\text{K}_{2(5)}$  (**19**),  $\text{K}_{2(10)}$  (**20**) und  $\text{K}_{2(15)}$  (**21**) erhalten.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>a)</sup> von **7**, **10**, **11**, **17**–**26** und **28b**), δ-Werte, int. TMS

	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	= CH	OCH <sub>3</sub> (s, 3)	ArCH <sub>2</sub> CH =	ArCH <sub>3</sub> (s, 3)	= CHCH <sub>2</sub> –	= CCH <sub>3</sub>
<b>7a</b> <sup>c)</sup>	ca. 7.80 (m, 2)	5.40 (t, 1)	3.50	3.12 (d, 2)	2.15		1.60 (s, 3) <sup>b)</sup>
	ca. 7.00 (m, 2)						
<b>7b</b> <sup>c)</sup>	ca. 7.70 (m, 2)	4.97 (t, 1)	3.53	3.40 (d, 2)	2.06		1.63 (s, 3) <sup>b)</sup>
	ca. 7.05 (m, 2)						
<b>10</b> <sup>d)</sup>	ca. 8.10 (m, 2)	5.13 (m, 2)	3.78	3.53 (d, 2)	2.40	2.03 (m, 4)	1.73 (s, 3)
	ca. 7.50 (m, 2)						1.60 (s, 3)
<b>11</b> <sup>d)</sup>	ca. 8.20 (m, 2)	5.20 (m, 3)	3.82	3.60 (m, 2)	2.37	2.00 (m, 8)	1.73 (s, 3)
	ca. 7.50 (m, 2)						1.60 (s, 3)
<b>17</b> <sup>d)</sup>	7.60–7.90 (m, 4)	4.93 (t, 1)		3.30 (d, 2)	2.13		1.47 (s, 3)
<b>18</b> <sup>d,e)</sup>	ca. 7.90 (m, 4)	5.13 (t, 1)		3.43 (d, 2)			1.83 (s, 6)
							1.60 (s, 3)
<b>19</b> <sup>d)</sup>	ca. 7.90 (m, 4)	5.10 (t, 1)		3.40 (d, 2)	2.23		1.53 (s, 3)
							1.73 (s, 3) <sup>j)</sup>
<b>20</b> <sup>d)</sup>	7.60–8.00 (m, 4)	5.03 (t, 2)		3.43 (d, 2)	2.18	2.05 (m, 2)	1.70 (s, 3)
						2.00 (m, 2)	1.60 (s, 3)
<b>21</b> <sup>d)</sup>	7.50–8.10 (m, 4)	5.08 (t, 3)		3.37 (d, 2)	2.10	1.97 (m, 8)	1.60 (s, 3)
							1.58 (s, 3)
<b>22</b> <sup>d)</sup>	5.10–6.30 (m, 5)			3.80 (d, 2)	2.83		1.78 (s, 3) <sup>k)</sup>
<b>23</b> <sup>d)</sup>	5.50–6.30 (m, 5) <sup>g)</sup>	5.15 (m, 1)		3.90 (d, 2)			1.72 (s, 3)
<b>24</b> <sup>d)</sup>	5.90–6.30 (m, 4)	5.08 (m, 1)		3.90 (d, 2)	2.90		1.63 (s, 3)
							1.78 (s, 3)
<b>25</b> <sup>d)</sup>	6.00–6.50 (m, 4)	5.20 (m, 2)		3.80 (d, 2)	2.88	2.05 (m, 4)	1.67 (s, 3)
							1.77 (s, 3)
<b>26</b> <sup>d)</sup>	5.90–6.40 (m, 4)	5.10 (m, 3)		3.83 (d, 2)	2.85	2.02 (m, 8)	1.63 (s, 3)
							1.53 (s, 3)
<b>28</b> <sup>f)</sup>	ca. 8.30 (m, 2)	5.27 (m, 1)	3.96	3.70 (m, 2)	2.34		1.82 (s, 3)
	ca. 7.65 (m, 2)						1.67 (s, 3)
							1.60 (s, 3)
							1.85 (s, 3) <sup>b)</sup>

a) Die OH-Signale konnten mit zwei Ausnahmen [**7a**: 5.70 (s, 1, br); **28**: 5.39 (s, 1)] nicht mit Sicherheit zugeordnet werden. – b) Von **8** und **9** konnten wegen Zersetzung in Lösung keine befriedigenden Spektren erhalten werden. – c) In [D<sub>6</sub>]Benzol. – d) In [D<sub>6</sub>]Aceton. – e) Das 2-H-Signal konnte nicht mit Sicherheit zugeordnet werden. – f) In [D]Chloroform. – g) Einschließlich 3-H. – h) CH, CH<sub>2</sub> 1.27 (s, 21, br), CH<sub>3</sub> 0.90 (d, 12). – i) CH, CH<sub>2</sub> 1.25 (s, 21, br), CH<sub>3</sub> 0.90 (d, 12). – j) CH, CH<sub>2</sub> 1.43 (m, 2), 1.17 (s, 19, br), CH<sub>3</sub> 0.87 (d, 12). – k) CH, CH<sub>2</sub> 1.20 (s, 21, br), CH<sub>3</sub> 0.86 (d, 12). – l) CH, CH<sub>2</sub> 1.24 (s, 21, br), CH<sub>3</sub> 0.90 (d, 12).

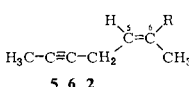
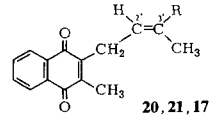
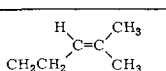
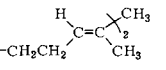
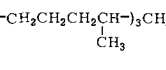
Bei den 5–10- $\eta^6$ -Komplexen **12**–**16** erfolgt lediglich eine Oxidation zum 1,4-Naphthochinon-System, während das Metall an den unsubstituierten Ring gebunden bleibt ( $\rightarrow$  **22**–**26**). Damit lassen sich auch Naphthochinon-Komplexe darstellen, die auf direktem Weg aus Chinon und Metallcarbonyl nicht zugänglich sind. Eine Abspaltung des Naphthochinon-Liganden aus diesen Verbindungen erfordert stärkere Oxidationsmittel wie etwa Wasserstoffperoxid.

Die IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **7**–**28** sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

### Erhaltung der Konfiguration innerhalb der isoprenoiden Seitenkette

Ein wichtiges Kriterium der Vitamin K-Synthese ist die Erhaltung der Konfiguration an der allylischen Doppelbindung  $\text{C}2' = \text{C}3'$ . Deren Stereochemie läßt sich am einfachsten anhand der chemischen Verschiebung der 3'-Methylprotonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmen<sup>11)</sup>. So ist die *Z*-3'-Methylgruppe im natürlichen, *E*-konfigurierten Vitamin  $\text{K}_{1(20)}$  um ca. 0.1 ppm stärker entschirmt als der *E*-Methylrest im *Z*-Isomeren. Die herkömmliche Darstellung der K-Vitamine beruht auf der Kondensation der isoprenoiden Seitenkette an die Ringkomponente, wobei aufgrund des erforderlichen sauren Reaktionsmediums eine teilweise *E-Z*-Isomerisierung erfolgt und zu einem unerwünschten Anteil des biologisch nahezu inaktiven *Z*-Isomeren<sup>12)</sup> führt. Dagegen verläuft die Vitamin K-Synthese via Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) unter vollständiger Konfigurationserhaltung. Die auf der Grundlage der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie für **17**, **20** und **21** ermittelten Isomerenverhältnisse sind, wie Tab. 3 zeigt, gegenüber den Eninen **2**, **5** und **6** unverändert. Der bereits auf der Stufe der Enine auftretende *Z*-Anteil von 10–15% liegt in der Überführung des Terpenalkohols mit Bromwasserstoffsäure in das entsprechende Bromid begründet. Dies wird aus der Reaktionsfolge unter Verwendung eines Tetramethylnonadecens **2** deutlich, das einen *E*-Anteil von 97% aufweist und zu einem Vitamin  $\text{K}_{1(20)}$  führt, das auch innerhalb der engeren Fehlergrenzen der HPLC-Analyse einen unveränderten *E*-Gehalt aufweist<sup>13)</sup>.

Tab. 3. Erhaltung der Konfiguration innerhalb der isoprenoiden Seitenkette (*E/Z* in %)

R	<i>E/Z</i> (C5, C6)	<i>E/Z</i> (C2', C3')	
 <p><b>5, 6, 2</b></p>			
 <p><b>20, 21, 17</b></p>			
	85/15	85/15	$^1\text{H-NMR}$ ( $\pm 3$ )
	85/15	85/15	$^1\text{H-NMR}$ ( $\pm 3$ )
	90/10	87/13	$^1\text{H-NMR}$ ( $\pm 3$ )
	97/3	97/3	HPLC

Wir danken Herrn Prof. E. O. Fischer und der F. Hoffmann-La Roche AG, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub>-Schutz mit getrockneten, N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln und N<sub>2</sub>-beladenen Adsorbentien ausgeführt. Die verwendeten Enine wurden nach bekannten Verfahren<sup>14)</sup> aus den Terpenbromid- und Propinylmagnesiumbromid synthetisiert bzw. freundlicherweise von der *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, zur Verfügung gestellt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modelle 21 und 577. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Jeol C-60 HL und JNM-PMX 60 sowie Varian EM 360. – Massenspektren: Varian MAT 311 A.

Die analytischen Daten der Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Als typische Beispiele für die Reaktionsschritte der Vitamin K-Synthesen werden die Darstellung und die Oxidation des Dihydrovitamin K<sub>1(20)</sub>-Komplexes **7** sowie die Abspaltung des Dihydrovitamin K<sub>1(20)</sub>-Liganden beschrieben.

*Tricarbonyl[4-methoxy-2(3)-methyl-3(2)-(3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecenyl-1-naphthol)-chrom(0)] (7)*: Eine Lösung von 3.12 g (10 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1**) und 4.30 ml (11.5 mmol) 6,10,14,18-Tetramethyl-5-nonadecen-2-in (**2**) in 35 ml *tert*-Butylmethylether wird 1 h auf 45–55 °C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand mit Methylenechlorid/Pentan (1:2) an Kieselgel. Nach geringen Mengen unumgesetzter Ausgangsprodukte wird bei –30 °C zunächst mit Methylenechlorid/Pentan (1:1) die 2-Phytyl-Verbindung **7a** (3.47 g) und dann mit Ether/Methylenechlorid/Pentan (1:1:1) der 3-Phytyl-Komplex **7b** (2.04 g) eluiert. Längeres Erwärmen der Ausgangsprodukte in Di-*n*-butylether auf 70–80 °C führt zu steigenden Anteilen des 5–10- $\eta^6$ -Isomeren **12**, das sich jedoch durch Säulenchromatographie nicht sauber von **7** abtrennen läßt.

*Oxidation von 7 zu Vitamin K<sub>1(20)</sub>*: Eine Lösung von 5.0 mmol **7** in 50 ml Ether wird mit 7.5 mmol Silber(I)-oxid und einem Überschuß an MgSO<sub>4</sub> im Dunkeln gerührt. Nach Zugabe von 30 ml Ether wird filtriert, das Filtrat eingeeengt, mit Ether/Pentan (1:100) an Kieselgel chromatographiert und die gelborange Zone aufgefangen. Geht man von einem Isomerengemisch von **7** und **12** aus, so läßt sich nach dem unkoordinierten Vitamin K<sub>1(20)</sub> (**17**) in einer violetten Zone dessen Tricarbonylchrom(0)-Komplex **22** eluieren.

*4-Methoxy-2(3)-methyl-3(2)-(3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecenyl)-1-naphthol (28)*: Eine Lösung von 5.0 mmol **7** in 50 ml Ether wird in einem Stahlautoklaven 6 h unter einem CO-Druck von 50 bar auf 80 °C erwärmt. Nach Entspannen des Autoklaven kühlt man die gelbe Lösung auf –40 °C ab und filtriert das entstandene Hexacarbonylchrom ab. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das zurückbleibende Öl entweder mit Methylenechlorid/Pentan (2:1) an Kieselgel chromatographiert oder zur Trennung der beiden Stereoisomeren **28a** und **b** der HPLC (Fa. Merck: Li chro prep Si 60, 15–25 $\mu$ , Hexan/Ether (6:1), 25 ml/min, UV-Detektor 254 nm) unterworfen. Dabei wird **28a** vor **28b** eluiert<sup>15)</sup>. – IR (Film): **28a**:  $\nu(\text{OH})$  3420,  $\nu(\text{OCH}_3)$  1062; **28b**:  $\nu(\text{OH})$  3450,  $\nu(\text{OCH}_3)$  1063 cm<sup>-1</sup>.

*6-Methoxy-2,5-dimethyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)-2H-naphtho[1,2-b]pyran (27)*: Eine Lösung von 0.50 g (1.11 mmol) **17** in 20 ml Pyridin wird 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 40 ml Pentan wird mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in 20 ml Aceton gelöst, mit 0.5 ml (8.1 mmol) Methyljodid und 2.5 ml 36proz. Natronlauge versetzt und 2 h gerührt. Man verdünnt mit Wasser, ethert mehrmals aus, trocknet die Etherextrakte über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und chromatographiert das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Produkt mit Methylenechlorid/Pentan (1:1) an Kieselgel. Man erhält ein hellgelbes Öl. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = ca. 8.20 (m, 2), ca. 7.30 (m, 2), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 6.48 (d, 1), 5.93 (d, 1), <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 10.0 Hz, 3,4-H; 3.55 (s, 3), OCH<sub>3</sub>; 2.25 (s, 3) 5-CH<sub>3</sub>; 1.37 (s, 3) 2-CH<sub>3</sub>; 1.23 (s, 21) CH<sub>2</sub>, CH; 0.89 (d, 12) CH<sub>3</sub>. – IR (Film):  $\nu(\text{OCH}_3)$  1063 cm<sup>-1</sup>.

Tab. 4. Analytische Charakterisierung von 7–11 und 17–28\*). Die Ausbeuten sind auf 1 bezogen

	Ausb. %	Summenformel Molmasse		Analyse			
				C	H	Cr	O
7a <sup>a)</sup>	58	C <sub>35</sub> H <sub>50</sub> CrO <sub>5</sub> Ber. 602.8	Gef. 602 <sup>v)</sup>	Ber.	69.74	8.36	8.63
				Gef.	69.80	8.58	7.93
7b <sup>b)</sup>	34	C <sub>35</sub> H <sub>50</sub> CrO <sub>5</sub> Ber. 602.8	Gef. 602 <sup>v)</sup>				
8 <sup>c)</sup>	60	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> CrO <sub>5</sub> Ber. 378.3	Gef. w)				
9 <sup>d)</sup>	85	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> CrO <sub>5</sub> Ber. 392.4	Gef. 392 <sup>v)</sup>				
10 <sup>e)</sup>	91	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> CrO <sub>5</sub> Ber. 460.5	Gef. 460 <sup>v)</sup>				
11 <sup>f)</sup>	90	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> CrO <sub>5</sub> Ber. 528.7	Gef. 528 <sup>v)</sup>				
17 <sup>g)</sup>	56	C <sub>31</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> Ber. 450.7	Gef. 450 <sup>v)</sup>	Ber.	82.59	10.31	7.10
				Gef.	82.29	10.63	7.00
18 <sup>h)</sup>	38	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Ber. 226.3	Gef. 226 <sup>v)</sup>				
19 <sup>i)</sup>	51	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> Ber. 240.3	Gef. 240 <sup>v)</sup>				
20 <sup>k)</sup>	54	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Ber. 308.5	Gef. 308 <sup>v)</sup>	Ber.	81.77	7.86	
				Gef.	81.47	8.20	
21 <sup>l)</sup>	55	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> Ber. 376.6	Gef. 376 <sup>v)</sup>	Ber.	82.92	8.58	
				Gef.	82.88	8.97	
22 <sup>m)</sup>	5	C <sub>34</sub> H <sub>46</sub> CrO <sub>5</sub> Ber. 586.7	Gef. 586 <sup>v)</sup>				
23 <sup>n)</sup>	5	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> CrO <sub>5</sub> Ber. 362.3	Gef. 362 <sup>v)</sup>				
24 <sup>o)</sup>	4	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> CrO <sub>5</sub> Ber. 376.4	Gef. 376 <sup>v)</sup>				
25 <sup>p)</sup>	9	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> CrO <sub>5</sub> Ber. 444.5	Gef. 444 <sup>v)</sup>				
26 <sup>q)</sup>	8	C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> CrO <sub>5</sub> Ber. 512.6	Gef. 512 <sup>v)</sup>				
27 <sup>r)</sup>	75 <sup>u)</sup>	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub> Ber. 464.7	Gef. 464 <sup>v)</sup>	Ber.	82.70	10.41	6.88
				Gef.	81.31	10.49	6.76
28a <sup>s)</sup>	53	C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> Ber. 466.8	Gef. 466 <sup>v)</sup>				
28b <sup>t)</sup>	31	C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> Ber. 466.8	Gef. 466 <sup>v)</sup>				

\* ) Alle Verbindungen sind ölige Substanzen und nur schwer vollständig von Lösungsmittelresten zu befreien.

a) Tricarbonyl[4-methoxy-3-methyl-2-(3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecenyl)-1-naphthol]-chrom(0).

b) Tricarbonyl[4-methoxy-2-methyl-3-(3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecenyl)-1-naphthol]-chrom(0).

c) Tricarbonyl[4-methoxy-2- oder -3-(3-methyl-2-butenyl)-1-naphthol]chrom(0).

d) Tricarbonyl[4-methoxy-2(3)-methyl-3(2)-(3-methyl-2-butenyl)-1-naphthol]chrom(0).

e) Tricarbonyl[4-methoxy-2(3)-methyl-3(2)-(3,7-dimethyl-2,6-octadienyl)-1-naphthol]chrom(0).

f) Tricarbonyl[4-methoxy-2(3)-methyl-3(2)-(3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrienyl)-1-naphthol]-chrom(0).

g) 2-Methyl-3-(3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecenyl)-1,4-naphthochinon (Vitamin K<sub>1(20)</sub>).

- h) 2-(3-Methyl-2-butenyl)-1,4-naphthochinon.
- i) 2-Methyl-3-(3-methyl-2-butenyl)-1,4-naphthochinon (Vitamin  $K_{2(5)}$ ).
- k) 2-Methyl-3-(3,7-dimethyl-2,6-octadienyl)-1,4-naphthochinon (Vitamin  $K_{2(10)}$ ).
- l) 2-Methyl-3-(3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrienyl)-1,4-naphthochinon (Vitamin  $K_{2(15)}$ ).
- m) Tricarbonyl[2-methyl-3-(3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecenyl)-1,4-naphthochinon]chrom(0).
- n) Tricarbonyl[2-(3-methyl-2-butenyl)-1,4-naphthochinon]chrom(0).
- o) Tricarbonyl[2-methyl-3-(3-methyl-2-butenyl)-1,4-naphthochinon]chrom(0).
- p) Tricarbonyl[2-methyl-3-(3,7-dimethyl-2,6-octadienyl)-1,4-naphthochinon]chrom(0).
- q) Tricarbonyl[2-methyl-3-(3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrienyl)-1,4-naphthochinon]chrom(0).
- r) 6-Methoxy-2,5-dimethyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)-2H-naphtho[1,2-*b*]pyran.
- s) 4-Methoxy-3-methyl-2-(3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecenyl)-1-naphthol.
- t) 4-Methoxy-2-methyl-3-(3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecenyl)-1-naphthol.
- u) Bezogen auf 17.
- v) Massenspektrometrisch.
- w) Molekülpeak im Massenspektrum wird nicht beobachtet.

- 
- 1) I. Mittel.: *K. H. Dötz und I. Pruskil*, *J. Organomet. Chem.* **209**, C 4 (1981).
  - 2) Übersichten: *K. H. Dötz*, *Naturwissenschaften* **62**, 365 (1975); *C. P. Casey* in *H. Alper* (Hrsg.), *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New York 1976; *F. J. Brown*, *Prog. Inorg. Chem.* **27**, 1 (1980).
  - 3) *K. H. Dötz und I. Pruskil*, *Chem. Ber.* **113**, 2876 (1980).
  - 4) Vorgetragen in Tübingen (Dozententagung 25.3.1981), Marburg 21.5.1981, Karlsruhe (26.5.1981), Aachen (3.6.1981), München (15.6.1981).
  - 5) *K. H. Dötz und R. Dietz*, *Chem. Ber.* **110**, 1555 (1977).
  - 6) Vgl. *D. McHale und J. Green*, *Chem. Ind. (London)* **1962**, 1867.
  - 7) Vgl. *J. Green, S. Marcinkiewicz und D. McHale*, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1422.
  - 8) *K. H. Dötz*, *J. Organomet. Chem.* **140**, 177 (1977).
  - 9) *H. Mayer und O. Isler* in *D. B. McCormick und L. D. Wright* (Hrsg.), *Methods in Enzymology*, Vol. XVIII, Part C, S. 491, Academic Press, New York 1971.
  - 10) *D. Manegold* in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. IV/1b, S. 67ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975.
  - 11) *L. M. Jackman, R. Rüegg, G. Ryser, C. v. Planta, U. Gloor, H. Mayer, P. Schudel, M. Kofler und O. Isler*, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1332 (1965).
  - 12) *Th. E. Knauer, Ch. Siegfried, A. K. Willingham und J. T. Matschiner*, *J. Nutr.* **105**, 1519 (1975).
  - 13) Wir danken der *F. Hoffmann-La Roche AG, Basel*, für die Überlassung und Analyse von Substanzproben.
  - 14) *W. Winter und F. Gautschi*, *Helv. Chim. Acta* **45**, 2567 (1962).
  - 15) Wir danken Herrn *P. Jandik* für die HPLC-Arbeiten.

[290/81]