

Hydrocarbonylierende Cyclisierung von Dienen, 5<sup>1)</sup>

## Modelluntersuchungen zur Synthese des Acorangerüsts aus substituierten 1,4-Dienen

Peter Eilbracht\*, Michael Acker und Bernd Rosenstock

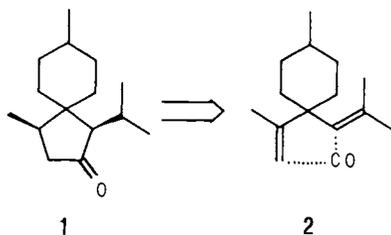
Fachgebiet Organische/Metallorganische Chemie, Fachbereich 6, Universität Duisburg – Gesamthochschule, Lotharstraße 65, D-4100 Duisburg

Eingegangen am 7. Juli 1988

**Keywords:** Carbonylation of 1,4-dienes / Catalysis, cobalt / Catalysis, rhodium / Cyclopentanone derivatives

Mit dem Ziel der Erzeugung des Fünfringsubstitutionsmusters im Acorangerüst (**1**) wurde die hydrocarbonylierende Cyclisierung verschiedenartig substituierter 1,4-Diene **3** zu Cyclopentanonen **4** und **5** untersucht. Während beim Einsatz von Octacarbonyldicobalt als Katalysatorvorläufer weitgehend nur die Verknüpfung der weniger substituierten Kohlenstoffzentren der Diene eintritt, bewirkt der wirksamere (Cyclooctadien)rhodiumkomplex auch die Bildung neuer quartärer Zentren. Die unter den gleichen Bedingungen umgesetzten 1,5-Diene **15a–e** zeigen keine Tendenz zur Isomerisierung zu 1,4-Dienen mit gleichem Kohlenstoffgerüst bzw. zur Ausbildung der entsprechenden Cyclisierungsprodukte. Mit dem Modellsubstrat **3i** gelingt schließlich die regio- und stereoselektive Synthese des Cyclopentanonsystems **4i** mit einem dem Fünfring des Zielmoleküls **1** entsprechenden Substitutionsmuster.

Substituierte 1,4-Diene lassen sich unter Hydrocarbonylierungsbedingungen mit teilweise beachtlicher Regio- und Stereoselektivität in Cyclopentanone mit entsprechendem Substitutionsmuster überführen<sup>1)</sup>. Das Reaktionsprinzip war bereits erfolgreich zur Synthese des Lauren- und Cuparengerüsts angewandt worden<sup>1b–d)</sup>. Bei Einsatz von 1,1-Divinylcycloalkanen können nach dem gleichen Reaktionsprinzip auch Spirocyclopentanone erzeugt werden<sup>1a)</sup>. Es sollte daher versucht werden, das Kohlenstoffgerüst des Acorans (**1**)<sup>2)</sup> durch hydrocarbonylierende Spiroannellierung zu erzeugen. Hierzu ist die regio- und stereoselektive Cyclisierung des Diens **2** erforderlich. Mögliche Nebenreaktionen<sup>3)</sup>, wie die Hydrierung, Hydroformylierung und Olefin-Isomerisierung unter Doppelbindungsverschiebung, müssen unterdrückt werden.

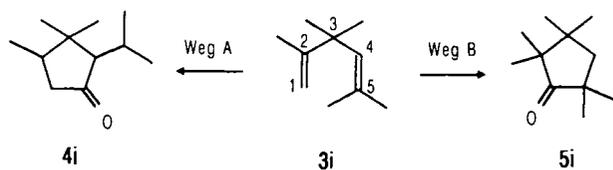


Um zunächst zu überprüfen, ob sich das Substitutionsmuster im Fünfring des Acorangerüsts **1** durch hydrocar-

**Hydrocarbonylating Cyclization of Dienes, 5<sup>1)</sup>. – Model Experiments for the Synthesis of the Acorane Skeleton from Substituted 1,4-Dienes**

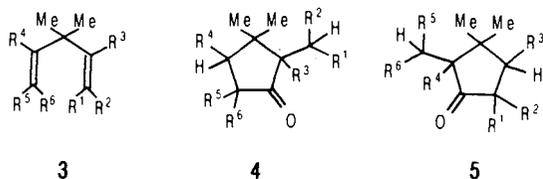
Heading towards the generation of the five-membered ring substitution pattern in the acorane skeleton (**1**) the hydrocarbonylating cyclization of various substituted 1,4-dienes **3** to cyclopentanones **4** and **5** was studied. While octacarbonyldicobalt as catalyst precursor nearly exclusively leads to linking of the less substituted carbon centers, the more active (cyclooctadiene)rhodium complex also effects the formation of new quaternary centers. The 1,5-dienes **15a–e** converted under the same conditions revealed no tendency to isomerize to 1,4-dienes with the same carbon skeleton or to form analogous cyclization products. Finally, using the model substrate **3i** the regio- and stereoselective synthesis of the cyclopentanone system **4i** containing the same substitution pattern as the five-membered ring of the target molecule **1** can be accomplished.

bonylierende Cyclisierung entsprechend substituierter Diene **2** mit der erforderlichen Regio- und Stereoselektivität erzeugen läßt, wurde 2,3,3,5-Tetramethyl-1,4-hexadien (**3i**) als Modellsubstrat ausgewählt. Dieses unsymmetrische Dien kann auf zwei verschiedenen Wegen zu Cyclopentanonen mit unterschiedlichen Substitutionsmustern cyclisieren. Bei carbonylierender Verknüpfung der beiden weniger substituierten sp<sup>2</sup>-Zentren C-1 und C-4 (Weg A) ist das Cyclopentanon **4i** mit einem dem Acoran **1** entsprechenden Substitutionsmuster zu erwarten, während die Verknüpfung der höher substituierten Zentren C-2 und C-5 (Weg B) unter Ausbildung von zwei neuen quartären Zentren das Keton **5i** ergeben sollte. Letzteres ist nach den Erfahrungen bei Carbonylierungsreaktionen allgemein<sup>3)</sup> und auch nach eigenen Beobachtungen<sup>1c,d)</sup> speziell bei diesem Reaktionstyp ungünstig, wenn auch nicht ausgeschlossen.



Unsere bisherigen Untersuchungen waren mit Substraten durchgeführt worden, die endständige und nicht isomerisierbare Doppelbindungen besitzen (z. B. **3a–c**<sup>1a–d)</sup>). Beim

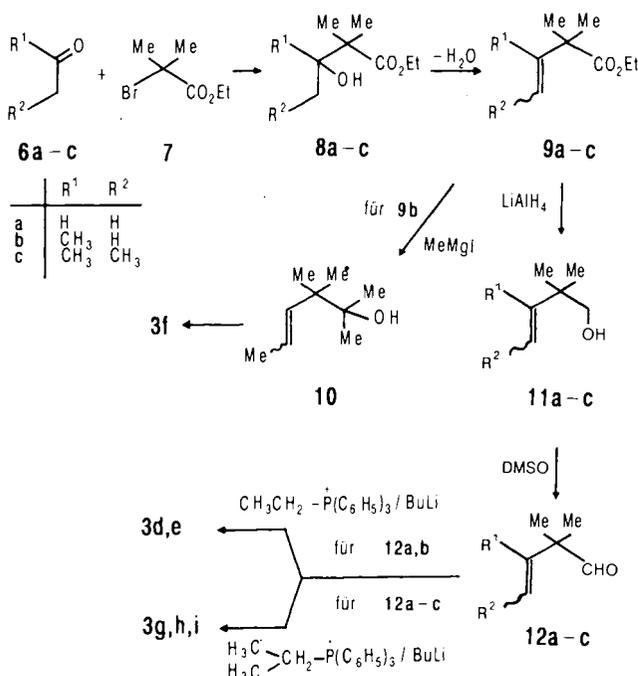
Einsatz von 1,4-Dienen mit nicht-terminalen Olefin-Einheiten können dagegen durch Doppelbindungsverschiebung und Ausbildung von 1,5-Dienen (bzw. durch Isomerisierung der intermediär gebildeten Metallalkyle) zusätzliche Probleme der Regioselektivität auftreten. Um auch zu diesen Fragen der Selektivität Aussagen machen zu können, wurden neben dem Dien **3i** weitere endständig substituierte 1,4-Diene des Typs **3** (**3d–h**) sowie einige hierzu isomere 1,5-Diene des Typs **15** mit gleichem Kohlenstoffgerüst hergestellt und den Bedingungen der hydrocarbonylierenden Cyclisierung unterworfen.



	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup> , R <sup>6</sup>
a	H, H	H	H	H, H
b	H, H	Me	H	H, H
c	H, H	Me	Me	H, H
d	Me, H	H	H	H, H
e	Me, H	H	H	H, Me
f	Me, H	H	Me	H, H
g	Me, Me	H	H	H, H
h	Me, Me	H	H	H, Me
i	Me, Me	H	Me	H, H

### Herstellung der Modellsubstrate **3d–i**

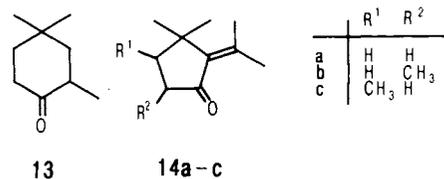
Einige der für die vorliegenden Untersuchungen erforderlichen Diene sind bereits beschrieben (**3d**<sup>4</sup>) und **3i**<sup>5</sup>). Zur Herstellung aller Modellsubstrate **3d–i** wurde eine Synthesefolge gewählt, bei der von gemeinsamen Ausgangsmaterialien ausgehend die unterschiedlichen Substitutionsmuster zu einem möglichst späten Zeitpunkt festgelegt werden. Hierzu wurden zunächst die ungesättigten Ester **9a–c**<sup>6,7)</sup>



über die durch Reformatzky-Synthese aus  $\alpha$ -Bromisobuttersäure-ethylester (**7**) und den Carbonylverbindungen **6a–c** erhältlichen Alkoholen **8a–c**<sup>6–8)</sup> hergestellt. Aus **9a–c** lassen sich durch Reduktion die Alkohole **11a–c**<sup>7,9)</sup> und durch nachfolgende Oxidation die Aldehyde **12a–c**<sup>10–12)</sup> darstellen. Diese liefern nach Wittig-Olefinierung die Diene **3d,e** bzw. **3g–i**. Das Dien **3f** wurde durch Grignard-Addition an den Ester **9b** und nachfolgende Dehydratisierung des resultierenden Alkohols **10**<sup>13)</sup> gewonnen.

### Hydrocarbonylierende Cyclisierung der substituierten 1,4-Diene **3d–i**

Die hydrocarbonylierende Cyclisierung der Diene **3d–i** wurde mit Octacarbonyldicobalt sowie mit Dichlorbis(cyclooctadien)dirhodium(I) als Katalysatorvorläufer durchgeführt. Beide bewirken bei unsymmetrischen Substraten des Typs **3** unterschiedliche Orientierungen, die sich teilweise durch Variation des Lösungsmittels und der Reaktionsbedingungen beeinflussen lassen. So wird das Dien **3d** mit dem Cobaltsystem bei einer Gesamtausbeute von 47% zu den Cyclopentanonen **4d** und **5d** sowie zum Cyclohexanon **13**<sup>14)</sup> im Verhältnis 2:3:1 cyclisiert. Mit dem Rhodiumkatalysator werden dagegen die Cyclopentanone **4d** und **5d** bei einer Gesamtausbeute von 69% im Verhältnis 1.7:1 gebildet. Das Cyclohexanon **13** läßt sich hierbei nicht nachweisen. Das symmetrische Dien **3e** ergibt mit Cobalt zu 35% und mit Rhodium in 74proz. Ausbeute das Cyclopentanon **4e** (= **5e**) als Gemisch der *trans/cis*-Isomeren im Verhältnis 1:3.6 bzw. 1:2.3. Das unsymmetrische Dien **3f** wird sowohl mit Cobalt (43%) als auch mit Rhodium (77%) zum Cyclopentanon **4f** cyclisiert, das ebenfalls als *trans/cis*-Isomerengemisch (1:4 bzw. 1:3) anfällt. Das Dien **3g** liefert mit Cobalt mit nur 15% Ausbeute das Cyclopentanon **4g**, während mit Rhodium unter verschiedenen Bedingungen bei Gesamtausbeuten bis zu 74% Gemische des gesättigten Ketons **4g** und des ungesättigten Produkts **14a**<sup>15)</sup> in wechselnden Anteilen erhalten werden. Aus dem Dien **3h** lassen sich mit dem Rhodiumkatalysator mit bis zu 68% Gesamtausbeute das Cyclopentanon **4h**<sup>16)</sup> und das ungesättigte Keton **14b**<sup>16)</sup> im Verhältnis von ca. 2:1 neben geringen Mengen des nicht rein isolierbaren Ketons **5h** gewinnen. Das Modellsubstrat **3i** ergibt schließlich mit Cobalt in 57proz. Ausbeute das Keton **4i**<sup>17)</sup> als *trans/cis*-Isomerengemisch (1:2.3), während mit dem Rhodiumkomplex bei einer Gesamtausbeute bis 81% neben dem gesättigten Produkt **4i** (*trans/cis* = 1:3.8) wiederum ein ungesättigtes System **14c** in wechselnden Anteilen entsteht.

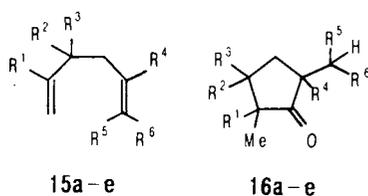


Die vorliegenden Befunde lassen erkennen, daß sowohl mit dem Cobaltsystem als auch mit dem deutlich wirksameren Rhodiumkomplex überwiegend die carbonylierende

Verknüpfung der weniger substituierten Zentren des Dien-systems erfolgt. Dies gilt besonders dann, wenn neue quartäre Zentren gebildet werden müßten. Diese werden mit dem Cobaltsystem nicht und mit dem Rhodiumkomplex nur unter bestimmten Bedingungen gebildet. Ungesättigte Produkte des Typs **14** mit einer exocyclischen Doppelbindung fallen bei der Verwendung des Rhodiumkatalysators besonders dann an, wenn das eingesetzte Dien nicht-terminal verzweigt und die resultierende Doppelbindung hochsubstituiert ist. Die Bildung derartiger Produkte kann, wie bei anderen Substraten, durch Variation der Reaktionsbedingungen gefördert werden<sup>1d</sup>. Darüber hinaus lassen sich diese Systeme durch katalytische Hydrierung mit hoher Selektivität in die gesättigten Systeme mit Z-Anordnung der Substituenten überführen<sup>1d</sup>.

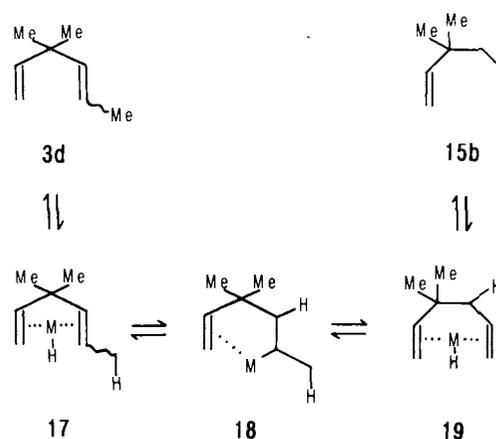
### Vergleichende Umsetzungen der substituierten 1,5-Diene **15b–e**

Bei der hydrocarbonylierenden Cyclisierung von 1,4-Dienen mit nicht-terminalen Olefineinheiten muß berücksichtigt werden, daß unter den Reaktionsbedingungen auch Doppelbindungsverschiebungen zu 1,5-Dienen bzw. Isomerisierungen der intermediär gebildeten Metallalkyle eintreten können. Wenn die Produkte solcher Isomerisierungen ebenfalls cyclisieren können, muß mit einem Produktbild gerechnet werden, das nicht ausschließlich die direkten Umwandlungen des eingesetzten Ausgangsmaterials widerspiegelt. So führt die cyclisierende Carbonylierung von **15a** zwar zum erwarteten Cyclopentanone **16a**<sup>18</sup>. Hieran läßt sich jedoch nicht erkennen, ob dieses Produkt direkt aus dem Dien **15a** gebildet wird oder aus einem seiner denkbaren Isomerisierungsprodukte (z. B. 5-Methyl-1,4-hexadien).



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup> , R <sup>6</sup>
a	H	H, H	H	H, H
b	H	Me, Me	H	H, H
c	Me	Me, Me	H	H, H
d	Me	H, H	Me	H, H
e	H	Me, Me	H	Me, Me

Ähnlich ist denkbar, daß beim Einsatz des Diens **3d** eine metallinduzierte Isomerisierung des Metallhydridkomplexes **17** dieses Diens zum Komplex **19** des isomeren 1,5-Diens **15b** eintritt. Hierbei müßte entsprechend gängiger mechanistischer Vorstellungen für solche Isomerisierungen<sup>19</sup> das Metallalkyl **18** durchlaufen werden. Wenn sich unter den Reaktionsbedingungen ein Gleichgewicht zwischen den Metallhydridkomplexen verschiedener Diene einstellen kann, sollte das Dien **15b** das gleiche Produktspektrum ergeben wie das isomere Dien **3d**.



Zur Überprüfung dieser Frage wurde das bereits beschriebene Dien **15b**<sup>20</sup> den Bedingungen der hydrocarbonylierenden Cyclisierung unterworfen. Mit Octacarbonyldicobalt läßt sich dabei mit bis zu 70% Ausbeute das Cyclopentanone **16b** ( $\equiv$  **5d**) isolieren. Das aus dem Dien **3d** unter analogen Bedingungen erhaltene isomere Keton **4d** kann hier als Reaktionsprodukt nicht nachgewiesen werden, und das ebenfalls denkbare Cyclohexanon **13** fällt nur in geringen Mengen an. Zu einem ähnlichen Ergebnis führt die Umsetzung dieses Diens mit dem Rhodiumkomplex, mit dem das Keton **5d** mit ca. 45% Ausbeute gebildet wird. Das Keton **4d** läßt sich auch hier nicht nachweisen, während es im Falle der Umsetzung des Diens **3d** als Cyclisierungsprodukt überwiegt.

Eine Gleichgewichtseinstellung zwischen den Komplexen der 1,4- und der 1,5-Diene **3d** und **15b** kann somit bei den hier untersuchten Umwandlungen keine Rolle spielen. Dies wird noch deutlicher, wenn man das Dien **15c**<sup>21</sup> unter den gleichen Bedingungen umsetzt. Dieses wird in sehr unselektiver Weise zu einem Gemisch zahlreicher Reaktionsprodukte umgewandelt, die nicht einzeln isoliert und identifiziert werden konnten. Bei der direkten carbonylierenden Cyclisierung des Diens **15c** wäre zur Bildung des zu erwartenden Cyclopentanons **16c** ( $\equiv$  **5f**) die Verknüpfung der Zentren C-2 und C-5 und die Ausbildung eines neuen quartären Zentrums erforderlich. Für die Bildung dieses Produkts gibt es jedoch keine Hinweise. Ein Umgehen dieser ungünstigen Orientierung durch Isomerisierung zum Komplex des isomeren Diens **3f** oder eines seiner Umwandlungsprodukte tritt ebenfalls nicht ein, denn aus GC/MS-Analysen des Rohprodukts ist zu entnehmen, daß das beim Einsatz des Diens **3f** in mittleren bis guten Ausbeuten erhaltene Cyclopentanone **4f** hier allenfalls in Spuren gebildet wird. Wäre eine leichte Isomerisierung des Diens **3f** bzw. der daraus abgeleiteten Umwandlungsprodukte in das Dien **15c** oder dessen Zwischenprodukte möglich, sollte sich auch beim Dien **3f** nur eine unselektive Produktbildung erkennen lassen. Dies ist jedoch nicht der Fall (s. o.).

Nach diesen Befunden ist verständlich, daß auch das sowohl an C-2 als auch an C-5 methylsubstituierte Dien **15d**<sup>25</sup> unter hydrocarbonylierenden Bedingungen ebenfalls nur sehr unselektiv reagiert und weder durch direkte Cyclisierung noch durch vorgelagerte Isomerisierung erkennbaren

Mengen an Cyclopentanonen bildet. Die Cyclisierung des Diens **15e**<sup>26)</sup> ist dagegen nicht behindert und liefert unter entsprechenden Bedingungen mit Octacarbonyldicobalt erwartungsgemäß das Cyclopentanon **16e**, wenn auch nur in mäßigen Ausbeuten (30%).

Somit kann ausgeschlossen werden, daß sich unter den Bedingungen der hydrocarbonylierenden Cyclisierung in erkennbarem Umfang ein metallinduziertes Gleichgewicht zwischen 1,4-Dienen des Typs **3** und 1,5-Dienen des Typs **15** bzw. zwischen deren Umwandlungsprodukten einstellt. Die als gemeinsame Zwischenstufe einer solchen Isomerisierung postulierten Metallalkyle vom Typ **18** werden offensichtlich aus einem der beiden Dientypen oder aus beiden nicht gebildet und spielen somit auch bei der Cyclisierung keine Rolle. Die Regioselektivität der hydrocarbonylierenden Cyclisierung von 1,4-Dienen nach dem hier untersuchten Reaktionsprinzip und dessen Anwendung auf die gezielte Synthese substituierter Fünfringketone, wie die des Acorangerüsts, wird somit nicht durch Doppelbindungsverschiebungen beeinträchtigt.

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden im Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ei 123/5-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen, sowie der Degussa AG, Hanau, für Chemikalienspenden.

## Experimenteller Teil

Säulen- und dickschichtchromatographische Trennungen: Aluminiumoxid der Firmen Woelm, Eschwege oder Macherey, Nagel & Co, Düren (B = basisch, S = sauer, N = neutral, 1–4 = Aktivitätsstufen) und Kieselgel 60 (70–230 mesh) der Firma Merck, Darmstadt. – Schmelzpunkte: nicht korrigiert. Tottoli-Schmelzpunktsapparatur der Firma Büchi, Flawil/Schweiz. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-125-Infrarotgitterspektrometer. – NMR-Spektren: Bruker-WM-300-Spektrometer (TMS als interner Standard bei  $\delta = 0.0$ ). – Massenspektren: Varian-MAT 311a (mit Datensystem SS 100), EI = Elektronenstoßionisierung bei 70 eV, FI = Feldionisierung. – Elementaranalysen: Elementaranalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt. – Gaschromatographische Analysen: Varian 2848-41, 1.5% OV 101 auf Chromosorb G.H.P. bzw. 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb W.

### 1) Darstellung der Diene **3d**–**i**

1a) *Darstellung der  $\beta$ -Hydroxyester **8a**–**c***: Zu einer Suspension von 19.6 g (0.30 mol) Zinkstaub in 75 ml THF werden unter Stickstoff nacheinander 75 ml Borsäure-trimethylester und 0.45 mol der Ketone **6a**–**c** gegeben. Anschließend tropft man langsam 58.5 g (0.30 mol) 2-Bromisobuttersäure-ethylester (**7**) unter intensivem Rühren zu (Temp. wird unterhalb 30°C gehalten). Nach 20–24 h Rühren bei Raumtemp. hydrolysiert man unter Eiskühlung mit 75 ml konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung und setzt (zum Auflösen der gebildeten Niederschläge) 75 ml Glycerin zu. Die Reaktionsmischung wird durch Zugabe von 150 ml Ether verdünnt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man neutral und trocknet mit Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man durch Destillation **8a**<sup>6)</sup> (90%), **8b**<sup>7)</sup> (92%) und **8c**<sup>8)</sup> (82%).

1b) *Darstellung der  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ester **9a**–**c***: Eine Mischung von 54.0 g (0.38 mol) Phosphorpentoxid in 200 ml absol. Benzol

und 0.3 mol der Ester **8a**–**c** wird 10 min auf Rückflußtemp. erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel zunächst langsam bei Normaldruck, dann i. Vak. abdestilliert. Aus dem Rückstand lassen sich destillativ i. Vak. die Ester **9a**<sup>7)</sup> (67%), **9b**<sup>7)</sup> (76%) und **9c**<sup>6)</sup> (71%) gewinnen.

1c) *Darstellung der Alkohole **11a**–**c***: Zu einer Suspension von 4.2 g (0.11 mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 75 ml absol. Ether tropft man unter Rühren eine Lösung von 0.18 mol der Ester **9a**–**c** so, daß der Ether mäßig siedet. Das heterogene Reaktionsgemisch wird anschließend 16 h bei Raumtemp. gerührt und dann unter Eiskühlung tropfenweise durch Zugabe von 10–15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert. Den farblosen Niederschlag saugt man ab und wäscht ihn mehrfach mit Ether. Die vereinigten organischen Filtrate werden mit Wasser neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man durch Destillation des Rückstands die Alkohole **11a**<sup>9)</sup> (78%), **11b**<sup>7)</sup> (60%) und **11c**<sup>7)</sup> (93%).

1d) *Darstellung der Aldehyde **12a**–**c***: Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit werden 11 ml (16.4 g, 0.13 mol) Oxalylchlorid in 250 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Rühren bei  $-50^\circ\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von 18.7 ml (20.6 g, 0.26 mol) DMSO in 50 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Anschließend wird eine Lösung von 0.11 mol der Alkohole **11a**–**c** in 100 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft und die Temp. bei  $-50^\circ\text{C}$  gehalten. Nach 60min. Rühren fügt man langsam 55.7 g (0.55 mol) Triethylamin zu und läßt das Gemisch auf Raumtemp. kommen. Nach Hydrolyse mit 450 ml  $\text{H}_2\text{O}$  trennt man die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase mit Ether und wäscht die vereinigten organischen Phasen zunächst mit 0.5 N HCl, dann mit  $\text{H}_2\text{O}$  neutral. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat destilliert man das Lösungsmittel bei Normaldruck ab, filtriert mit Pentan über eine kurze Säule mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B 2–3) und gewinnt durch Destillation die Aldehyde **12a**<sup>10)</sup> (91%), **12b**<sup>11)</sup> (93%) und **12c**<sup>12)</sup> (82%).

1e) *Darstellung der Diene **3d**, **e**, **g**–**i***: Unter Inertgas ( $\text{N}_2$ ) werden 0.1 mol Ethyl- bzw. Isopropyltriphenylphosphoniumsalz ( $\text{Br}^-$  bzw.  $\text{I}^-$ ) in 200 ml absol. Ether vorgelegt und tropfenweise mit 0.1 mol Butyllithium in *n*-Hexan (1.5 M) versetzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. tropft man langsam 0.1 mol der Aldehyde **12a**–**c** in 20 ml absol. Ether zu. Nach 64 h Rühren bei Raumtemp. hydrolysiert man mit 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und filtriert vom abgeschiedenen Triphenylphosphanoxid ab, das mehrfach mit Ether gewaschen wird. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach vorsichtigem Abdestillieren des Lösungsmittels über eine 20-cm-Vigreuxkolonne chromatographiert man den Rückstand an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B 2–3) mit *n*-Pentan und gewinnt durch Destillation die Diene **3d**<sup>4)</sup> (48%), **3e** (65%), **3g** (52%), **3h** (44%) und **3i**<sup>5)</sup> (60%).

(*E/Z*)-3,3-Dimethyl-1,4-hexadien (**3d**)<sup>4)</sup> (*Z*: *E* = 87:13, NMR): Sdp. 99–101°C. – 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) des *Z*-Isomeren:  $\delta = 1.18$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.66 (dd, *J* = 6.5/1.0 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.92–5.06 (dd, dd, *J* = 17.5/10.5/1.5 Hz, 2H, 1-H), 5.38 (m, 2H, 5- und 4-H), 5.93–6.04 (dd, *J* = 17.5/10.5 Hz, 1H, 2-H). – IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 3095\text{ cm}^{-1}$ , 3035, 3015, 1635, 998, 970, 912, 710. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 110 ( $\text{M}^+$ , 17), 95 (100), 67 (57), 55 (43), 41 (48).

4,4-Dimethyl-2,5-heptadien (**3e**): Sdp. 128–130°C. – 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.14$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.64 (dd, *J* = 7.9/1.0 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.67 (dd, *J* = 6.5/1.5 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.30–5.59 (m, 4H, 2-, 3-, 5-, 6-H). – IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 3030\text{ cm}^{-1}$ , 3010, 1645, 972, 710. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 124 ( $\text{M}^+$ , 15), 109 (100), 95 (12), 91 (10), 81 (39), 67 (93), 55 (54), 40 (87).

$\text{C}_9\text{H}_{16}$  (124.2) Ber. C 87.01 H 12.98  
Gef. C 86.83 H 13.10

3,3,5-Trimethyl-1,4-hexadien (**3g**): Sdp. 119–121°C. – 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.12 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.62 (d, 1.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.67 (d, *J* = 1.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.94 (dd, *J* = 10.5/1.3 Hz, 1H, 1-H), 4.98 (dd, *J* = 17.5/1.3 Hz, 1H, 1-H), 5.17 (m, 1H, 4-H), 5.94 (dd, *J* = 17.5/10.5 Hz, 1H, 2-H). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3085 cm<sup>-1</sup>, 3060, 3005, 1632, 995, 905, 820. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 124 (M<sup>+</sup>, 11), 109 (48), 91 (8), 81 (30), 79 (16), 77 (14), 67 (62), 55 (32), 53 (32), 51 (24), 41 (85), 38 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub> (124.2) Ber. C 87.01 H 12.98  
Gef. C 86.98 H 13.09

(*E*)-2,4,4-Trimethyl-2,5-heptadien (**3h**) (das *Z*-Isomere ist nur in Spuren erkennbar, NMR): Sdp. 44–46°C/15 Torr. – 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.10 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.62 (d, *J* = 1.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.67 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 5.15 (m, 1H, 3-H), 5.31–5.44 (dq, *J* = 16.0/6.0 Hz, 1H, 6-H), 5.48–5.57 (dq, *J* = 16.0/1.5 Hz, 1H, 5-H). – IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3030 cm<sup>-1</sup>, 3005, 1655, 975, 822. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 138 (M<sup>+</sup>, 39), 123 (93), 109 (7), 95 (25), 81 (100), 67 (32), 55 (36), 41 (35).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> (138.2) Ber. C 86.88 H 13.13  
Gef. C 86.63 H 13.43

2,3,3,5-Tetramethyl-1,4-hexadien (**3i**)<sup>5)</sup>: Sdp. 38–40°C/15 Torr. – 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.16 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.57 (d, *J* = 1.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.66 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.70 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.74 (m, 1H, 1-H), 4.82 (m, 1H, 1-H), 5.12 (m, 1H, 4-H). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3090 cm<sup>-1</sup>, 3010, 1630, 885, 820. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 138 (M<sup>+</sup>, 13), 123 (100), 108 (5), 97 (25), 95 (20), 81 (78), 67 (29), 55 (56), 43 (26), 40 (65).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> (138.2) Ber. C 86.88 H 13.13  
Gef. C 86.78 H 13.06

1f) 2,3,3-Trimethyl-4-hexen-2-ol (**10**): Eine Suspension von 12.6 g (0.52 mol) Magnesiumspänen in 50 ml absol. Ether wird tropfenweise mit einer Lösung von 73.8 g (0.52 mol) Methyljodid in 125 ml absol. Ether versetzt, so daß das Lösungsmittel nach Anspringen der Reaktion leicht siedet. Nach beendeter Zugabe rührt man 1.5 h bei Raumtemp. und tropft dann 32.0 g (0.21 mol) **9b** in 200 ml absol. Ether zu. Anschließend wird 2 h zum Sieden erhitzt und dann mit 30 ml H<sub>2</sub>O hydrolysiert. Den gebildeten Magnesiumhydroxid-Niederschlag löst man durch Zugabe von 250 ml gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. erhält man durch Destillation 17.2 g (59%) **10**<sup>13)</sup> (Sdp. 60–64°C/15 Torr). – 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.07 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.20 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.46 (s, 1H, OH), 1.66 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.48 (m, 2H, 4- und 5-H). – IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3620 cm<sup>-1</sup>, 3560, 3470, 3030, 1630, 945. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 127 (M<sup>+</sup> – 15, 4), 109 (2), 84 (49), 69 (64), 59 (100), 43 (41).

1g) 2,3,3-Trimethyl-1,4-hexadien (**3f**): Zu einer Lösung von 17.0 g (0.12 mol) **10** in 150 ml absol. Pyridin tropft man bei –15 bis –20°C 30 ml (49.5 g, 0.32 mol) frisch destilliertes POCl<sub>3</sub>. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 h bei dieser Temp. gerührt, dann langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 48 h gerührt. Danach hydrolysiert man im Eisbad mit 200 ml H<sub>2</sub>O und extrahiert die Lösung mehrmals mit Ether. Die vereinigten Etherextrakte werden mit 2 N HCl und H<sub>2</sub>O pyridinfrei gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird dann über eine 20-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert und der Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B 2–3) mit *n*-Pentan chromatographiert. Aus dem Eluat erhält man durch Destillation 4.55 g (35%) **3f** vom Sdp. 125–126°C/760 Torr. – 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.13 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.69 (m, 6H, CH<sub>3</sub>),

4.74 (m, 1H, 1-H), 4.78 (m, 1H, 1-H), 5.41 (m, 2H, 4-, 5-H). – IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3095 cm<sup>-1</sup>, 3035, 3010, 1632, 972, 895. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 124 (M<sup>+</sup>, 54), 109 (100), 95 (17), 91 (16), 83 (52), 81 (82), 67 (100), 55 (99).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub> (124.2) Ber. C 87.01 H 12.98  
Gef. C 87.22 H 13.15

2) Hydrocarbonylierende Cyclisierung der Diene **3d–g, i** mit Kohlenmonoxid und Wasser in Gegenwart von Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Mischung der Diene **3d–g, i** mit 1.5 ml H<sub>2</sub>O und Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> in 40 ml Aceton bzw. Dioxan wird unter Argon in einen 125-ml-Autoklaven eingebracht und nach zweimaligem Spülen des Vorratsgefäßes mit CO 16 h bei 165°C unter einem CO-Druck von 160–180 bar gerührt. Man läßt dann den Autoklaven unter Druck abkühlen, entspannt und engt die Reaktionslösung i.Vak. ein. Der ölige Rückstand wird in Ether aufgenommen und zur Entfernung der Wasseranteile und der Metallcarbonyl über eine kurze Säule mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B 2–3) filtriert. Das Filtrat engt man i.Vak. ein. Anschließend erfolgt Säulenchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B 2–3) bzw. Kieselgel oder präparative Dickschichtchromatographie an Kieselgelplatten (Versuchsbedingungen und Ansatzgrößen in der Tabelle). Die Auftrennung der Reaktionsprodukte ist für die einzelnen Ansätze gesondert beschrieben.

Dien	[mmol]	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> [mmol]	<i>p</i> (CO) [bar]	Lösungs- mittel
<b>3d</b>	9.0	4.6	160	Dioxan
<b>3e</b>	12.0	6.1	180	Aceton
<b>3f</b>	12.0	1.2	180	Aceton
<b>3g</b>	12.0	6.1	180	Aceton
<b>3i</b>	7.3	3.6	180	Aceton

2a) Umsetzung von **3d**: Nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B 2–3) mit Hexan/Ether (10:1) erhält man 0.60 g (47%) eines Gemischs aus 2-Ethyl-3,3-dimethylcyclopentanon (**4d**), *trans/cis*-2,3,3,5-Tetramethylcyclopentanon (**5d**) und 2,4,4-Trimethylcyclohexanon (**13**) im Verhältnis 2:3:1 (GC). **5d** wurde durch Vergleich (GC, NMR) mit der weiter unten beschriebenen Probe, **13** durch Vergleich (GC, NMR) mit einer authentischen Probe<sup>14)</sup> identifiziert. Durch präparative Dickschichtchromatographie auf einer Kieselgelplatte mit Hexan/Ether (10:1) läßt sich aus dem Gemisch **4d** in reiner Form gewinnen.

**4d**: 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.04 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.22–1.34 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.48–1.51 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.52–1.80 (m, 3H, 2-, 4-H), 2.06–2.34 (m, 2H, 5-H). – IR (Film):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  = 1731 cm<sup>-1</sup>. – MS (EI, 70 eV, einer GC/MS-Analyse des Produktgemischs entnommen): *m/z* (%) = 140 (M<sup>+</sup>, 35), 125 (45), 112 (23), 111 (11), 107 (5), 97 (100), 85 (18), 84 (27), 83 (25), 69 (70), 55 (64), 41 (69).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O (140.2) Ber. C 77.09 H 11.50  
Gef. C 76.70 H 11.61

2b) Umsetzung von **3e**: Durch Chromatographie des Rohprodukts an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) erhält man 0.64 g (35%) *trans/cis*-2-Ethyl-3,3,5-trimethylcyclopentanon (**4e**) (*trans*:*cis* = 1:3.6, NMR) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 92–94°C/15 Torr (Kugelrohrapparatur). Durch GC/MS-Analyse des Rohprodukts lassen sich geringe Mengen eines Isomeren dieses Produkts erkennen, das jedoch nicht abgetrennt und rein isoliert werden konnte [MS (EI 70 eV): *m/z* (%) = 154 (M<sup>+</sup>, 37), 139 (8), 126 (5), 111 (19), 98 (11), 85 (100), 84 (46), 83 (46), 70 (29), 69 (60), 55 (25)].

**4e**: 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) des *cis*-Isomeren: δ = 0.84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.09 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.10 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H,

CH<sub>3</sub>), 1.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (m, 2H, 4-H und CH<sub>2</sub>), 1.56–1.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub> und 2-H), 1.99 (dd,  $J = 12.5/8.5$  Hz, 1H, 4-H), 2.15–2.25 (m, 1H, 5-H). Die Signale des *trans*-Isomeren sind bis auf das bei  $\delta = 0.88$  (s, CH<sub>3</sub>) überlagert. – IR (Film):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1733$  cm<sup>-1</sup>. – MS (EI, 70 eV) des *cis*-Isomeren (aus GC/MS):  $m/z$  (%) = 154 (M<sup>+</sup>, 53), 139 (36), 126 (18), 125 (9), 121 (2), 111 (100), 98 (6), 85 (17), 84 (38), 83 (39), 69 (95), 55 (39). – MS (EI, 70 eV) des *trans*-Isomeren (aus GC/MS):  $m/z$  (%) = 154 (M<sup>+</sup>, 83), 139 (59), 126 (31), 125 (15), 121 (4), 111 (100), 98 (12), 85 (31), 84 (66), 83 (65), 69 (66), 55 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (154.2) Ber. C 77.87 H 11.76  
Gef. C 77.55 H 11.80

2c) *Umsetzung von 3f*: Man erhält durch Säulenchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B 2–3) mit Hexan/Ether (10:1) 0.80 g (43%) *trans/cis*-2-Ethyl-3,3,4-trimethylcyclopentanon (**4f**) (*trans:cis* = 1:4, NMR).

**4f**: 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) des *cis*-Isomeren:  $\delta = 0.62$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.00 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.06 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H, CH<sub>2</sub>), 1.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.56 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.74 (m, 1H, 2-H), 1.75 (dd,  $J = 18.5/12.0$  Hz, 1H, 5-H), 1.92 (m, 1H, 4-H), 2.38 (ddd,  $J = 18.5/8.0/0.1$  Hz, 1H, 5-H). Die Signale des *trans*-Isomeren sind bis auf das bei  $\delta = 0.80$  (s, CH<sub>3</sub>) überlagert. – 75.47-MHz-<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) des *cis*-Isomeren:  $\delta = 13.2$  (q, 3-CH<sub>3</sub>), 13.8 (q, 2-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.3 (q, 4-CH<sub>3</sub>), 17.7 (t, 2-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.1 (q, 3-CH<sub>3</sub>), 39.6 (d, C-4), 42.0 (s, C-3), 43.3 (dd, C-5), 64.0 (d, C-2), 219.2 (s, CO). Für das *trans*-Isomere sind die folgenden Signale erkennbar:  $\delta = 15.9$  (q, 4-CH<sub>3</sub>), 23.45 (q, 3-CH<sub>3</sub>), 24.0 (t, 2-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 38.1 (d, C-4), 44.1 (dd, C-5), 59.3 (d, C-2), 220.1 (s, CO). – IR (Film):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1733$  cm<sup>-1</sup>. – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 154 (M<sup>+</sup>, 36), 139 (21), 126 (11), 111 (40), 97 (8), 84 (100), 83 (16), 69 (83), 55 (24).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (154.2) Ber. C 77.87 H 11.76  
Gef. C 77.54 H 11.64

2d) *Umsetzung von 3g*: Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B 2–3) mit Hexan/Ether (10:1) 230 mg (12%) 2-Isopropyl-3,3-dimethylcyclopentanon (**4g**) isolieren. Eine zweite Fraktion enthält weitere 42 mg (3%) **4g** neben zwei weiteren strukturisomeren Verbindungen (GC/MS), die nicht isoliert und identifiziert werden konnten.

**4g**: 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.00$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.06 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H, Isopropyl), 1.10 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H, Isopropyl), 1.60–1.80 (m, 3H, 4- und 2-H), 1.94 (m, 1H, CH), 2.12–2.30 (m, 2H, 5-H). – IR (Film):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1728$  cm<sup>-1</sup>. – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 154 (M<sup>+</sup>, 50), 139 (63), 125 (8), 112 (69), 97 (100), 83 (75), 69 (96), 55 (78).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (154.2) Ber. C 77.87 H 11.76  
Gef. C 77.92 H 11.99

2e) *Umsetzung von 3i*: Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B 2–3) mit Hexan/Ether (10:1) ergibt 0.35 g (57%) *cis/trans*-2-Isopropyl-3,3,4-trimethylcyclopentanon (**4i**)<sup>17)</sup> ( $n_D^{20} = 1.4542$ , Lit.<sup>17)</sup>  $n_D^{20} = 1.4548$ ). Das *cis*-Isomere überwiegt mit 2.3:1 (NMR). – 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) des *cis*-Isomeren:  $\delta = 0.76$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.98 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.08 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.10 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.74–2.00 (m, 4H, 2-, 4-, 5-H und Isopropyl-CH), 2.24–2.46 (m, 1H, 5-H). Die Signale des *trans*-Isomeren sind bis auf  $\delta = 0.88$  (s, CH<sub>3</sub>) weitgehend überlagert. – IR (Film):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1725$  cm<sup>-1</sup>. – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 168 (M<sup>+</sup>, 38), 153 (6), 125 (4), 112 (28), 109 (11), 97 (100), 83 (31), 69 (99), 57 (98), 55 (47).

3) *Hydrocarbonylierende Cyclisierung der Diene 3d–i mit Kohlenmonoxid und Wasser in Gegenwart von [RhCl(COD)]<sub>2</sub>. Allgemeine Arbeitsvorschrift*: In einem 125-ml-Autoklaven wird unter Argon eine Lösung von [RhCl(COD)]<sub>2</sub> in 20–25 ml absol. Lösungsmittel mit dem Dien und 1–1.5 ml Wasser versetzt. Anschließend wird in der gleichen Weise wie bei den Versuchen 2) weiterverföhren.

3a) *Umsetzung von 3d*: Wird eine Mischung von 0.50 g (4.5 mmol) **3d**, 44.3 mg (0.090 mmol) [RhCl(COD)]<sub>2</sub> und 1.5 ml Wasser in 25 ml Acetonitril 48 h bei 130°C unter 30 bar CO-Druck geröhrt, so erhält man nach Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) aus dem Reaktionsprodukt 0.44 g (69%) der Cyclopentanone **5d** (*trans:cis* bzw. *cis:trans* = 1:1.9, GC, NMR) und **4d** im Verhältnis 1:1.7 (GC). Eine analoge Umsetzung in Dioxan führt zu einem ähnlichen Ergebnis.

3b) *Umsetzung von 3e*: Eine Mischung von 0.50 g (4.0 mmol) **3e**, 39.4 mg (0.080 mmol) [RhCl(COD)]<sub>2</sub> und 1.5 ml Wasser wird in 25 ml Methanol 64 h bei 130°C unter 30 bar CO-Druck geröhrt. Man erhält nach Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) 0.46 g (74%) *trans/cis*-2-Ethyl-3,3,5-trimethylcyclopentanon (**4e**) (*trans:cis* = 1:2.3, GC). Weitere Produkte lassen sich nicht nachweisen.

3c) *Umsetzung von 3f*: Eine Mischung von 0.50 g (4.0 mmol) **3f**, 29.6 mg (0.060 mmol) [RhCl(COD)]<sub>2</sub> und 1.5 ml Wasser in 25 ml Acetonitril wird 22 h bei 140°C unter 30 bar CO-Druck geröhrt. Aus dem Reaktionsgemisch isoliert man nach Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) 0.48 g (77%) *trans/cis*-2-Ethyl-3,3,4-trimethylcyclopentanon (**4f**) (*trans:cis* = 1:3, NMR). Das so gewonnene Diastereomerenmisch enthält noch Spuren einer weiteren strukturisomeren Verbindung [MS (EI 70 eV):  $m/z$  (%) = 154 (M<sup>+</sup>, 83), 139 (22), 121 (3), 111 (14), 99 (100), 84 (79), 83 (56), 70 (42), 69 (100), 55 (42), 57 (29)], die auch durch wiederholte Chromatographie nicht abgetrennt und rein isoliert werden konnte.

Ein analoger Versuch unter Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel führt zu einem ähnlichen Ergebnis.

3d) *Umsetzung von 3g*: Eine Mischung von 0.50 g (4.0 mmol) **3g**, 59.0 mg (0.12 mmol) [RhCl(COD)]<sub>2</sub>, 1.5 ml Wasser und 25 ml Methanol wird 24 h bei 120°C unter 30 bar CO-Druck geröhrt. Das Rohprodukt (0.32 g) trennt man durch präparative Dickschichtchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) auf. Dabei lassen sich aus der vorlaufenden Produktzone 73 mg (12%) 2-Isopropyl-3,3-dimethylcyclopentanon (**4g**) gewinnen. Aus dem Eluat einer weiteren Zone isoliert man 125 mg (21%) 3,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)cyclopentanon (**14a**)<sup>15)</sup>. Beide Fraktionen enthalten geringe Anteile einer weiteren strukturisomeren Verbindung, die nicht abgetrennt und rein isoliert werden konnte [MS (EI, 70 eV, aus GC/MS):  $m/z$  (%) = 154 (M<sup>+</sup>, 38), 139 (10), 136 (9), 126 (4), 121 (25), 111 (18), 98 (32), 97 (35), 83 (100), 69 (50), 55 (25), 44 (80)].

Bei einer analogen Umsetzung unter Verlängerung der Reaktionszeit auf 64 h läßt sich das ungesättigte Produkt **14a** nur in Spuren nachweisen.

Mit Acetonitril als Lösungsmittel erhält man unter ähnlichen Bedingungen (140°C, 50 bar, 72 h) die Ketone **4g** und **14a** sowie das unbekannte Produkt bei einer Gesamtausbeute von 74% im Verhältnis 10:1.4:1 (GC).

**14a**<sup>15)</sup>: 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.29$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.68 ( $\approx$  t,  $J = 7.0$  Hz, 2H, 4-H), 1.96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.31 ( $\approx$  t,  $J = 7.0$  Hz, 3H, 5-H). – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1610, 1695$  cm<sup>-1</sup>. – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 152 (M<sup>+</sup>, 95), 137 (100), 110 (6), 109 (31), 95 (27), 81 (44), 69 (13), 67 (39), 55 (21), 44 (63).

3e) *Umsetzung von 3h*: Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift werden 0.50 g (3.6 mmol) **3h** in Gegenwart von 35.5 mg (0.070 mmol) [RhCl(COD)]<sub>2</sub> und 1.5 ml H<sub>2</sub>O unter CO-Druck bei 130°C carbonyliert. Bei Verwendung von 40 ml Methanol isoliert man nach 48 h Reaktionszeit unter 30 bar CO-Druck 0.52 g eines öligen Produktgemisches, das durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) aufgetrennt wird. Aus der ersten Fraktion werden 290 mg (48%) eines Gemisches aus *trans/cis*-2-Isopropyl-3,3,5-trimethylcyclopentanon (**4h**)<sup>16)</sup>, 3,3,5-Trimethyl-2-(1-methyl-

ethyliden)cyclopentanon (**14b**)<sup>16)</sup> und 5-Ethyl-2,2,4,4-tetramethylcyclopentanon (**5h**) im Verhältnis 8:3.5:1 (GC) gewonnen.

Ein analoger Versuch in 25 ml Acetonitril ergibt bei gleichem Ansatz nach 48 h Reaktionszeit unter 35 bar CO-Druck 0.54 g eines Produktgemischs, aus dem durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B 2–3) mit Hexan/Ether (10:1) 145 mg (24%) eines Gemisches der *trans/cis*-Isomeren von **4h** (1:1.2, GC) und geringe Mengen des Cyclopentanons **14b** isoliert werden. Eine zweite Fraktion ergibt 270 mg (44%) **14b** neben geringen Mengen des Ketons **5h**. Die Ketone **5h** und **14b** konnten durch präparative Dickschichtchromatographie auf Kieselgelplatten mit Hexan/Ether (10:1) getrennt, jedoch nicht isomerenrein gewonnen werden.

**4h**: 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.05 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.07 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.09 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (d, br., *J* = 12.0 Hz, 1H, 4-H), 1.71 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H, 2-H), 1.93 (dd, *J* = 12.0/8.0 Hz, 1H, 4-H), überlagert durch ein sept., *J* = 4.5 Hz, 1H, Isopropyl), 2.14–2.96 (qdd, *J* = 12.0/8.0/7.0 Hz, 1H, 5-H). – IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  = 1725 cm<sup>-1</sup>. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 168 (M<sup>+</sup>, 25), 153 (28), 126 (20), 125 (34), 111 (100), 98 (5), 97 (14), 83 (59), 69 (50), 57 (19), 55 (30).

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98  
Gef. C 78.33 H 11.93

**14b**: 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.09 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (d, br., *J* = 12.0 Hz, 1H, 4-H), 1.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.92 (dd, 12.0/8.5 Hz, 1H, 4-H), 1.97 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.30–2.42 (qdd, *J* = 12.0/8.5/7.0 Hz, 1H, 5-H). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1610, 1695 cm<sup>-1</sup>. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 166 (M<sup>+</sup>, 49), 151 (100), 133 (2), 123 (7), 109 (5), 95 (10), 81 (33), 69 (10), 67 (9), 55 (13).

**5h**: 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) eines Gemischs mit **4h**, nicht alle Signale erkennbar: δ = 0.71 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS (EI, 70 eV, einer GC/MS-Analyse entnommen): *m/z* (%) = 168 (M<sup>+</sup>, 24), 153 (10), 140 (4), 125 (38), 112 (18), 111 (46), 97 (9), 83 (100), 69 (37), 55 (23).

**3f**) Umsetzung von **3i**: Eine Mischung aus 0.50 g (3.6 mmol) **3i** 35.5 mg (0.070 mmol) [RhCl(COD)]<sub>2</sub> und 1.0 ml H<sub>2</sub>O werden mit 25 ml Methanol versetzt und 64 h bei 130°C unter 30 bar CO-Druck gerührt. Aus dem Reaktionsgemisch erhält man nach Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) 0.49 g (81%) eines Gemischs aus *trans/cis*-2-Isopropyl-3,3,4-trimethylcyclopentanon (**4i**)<sup>17)</sup> (*trans:cis* = 1:3.8, NMR) und 3,3,4-Trimethyl-2-(1-methylethyliden)cyclopentanon (**14c**) im Verhältnis 2.8:1. **14c** kann durch Dickschichtchromatographie an Kieselgel rein gewonnen werden.

Bei einer analogen Umsetzung in Methanol wird bei einer Reaktionszeit von 22 h eines Gemischs aus **4i** und **14c** (1:3.4, GC) in einer Gesamtausbeute von 40% erhalten.

Die analoge Umsetzung in Acetonitril ergibt nach 24 h Reaktionszeit ein Gemisch von **4i** und **14c** (1.7:1, GC) in einer Gesamtausbeute von 63%.

**14c**: 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.98 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.84 (m, *J* = 7.0 Hz u. a., 1H, 4-H), 1.96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.02 (dd, *J* = 17.0/12.0 Hz, 1H, 5-H), 2.22 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.36 (dd, *J* = 17.0/7.0 Hz, 1H, 5-H). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1610, 1695 cm<sup>-1</sup>. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 166 (M<sup>+</sup>, 87), 151 (100), 123 (19), 109 (38), 96 (28), 81 (79), 69 (40), 67 (23), 55 (24).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O (166.3) Ber. C 79.46 H 10.91  
Gef. C 79.48 H 10.96

#### 4) Darstellung der 1,5-Diene **15b–e**

4a) 3,3-Dimethyl-1,5-hexadien (**15b**)<sup>20)</sup> wird durch Wittig-Olefinierung aus 2,2-Dimethyl-4-pental<sup>22)</sup> dargestellt.

4b) 2,3,3-Trimethyl-1,5-hexadien (**15c**) läßt sich durch Wittig-Olefinierung aus 3,3-Dimethyl-5-hexen-2-on darstellen. Dieses wird aus 2,2-Dimethyl-4-pental<sup>22)</sup> über eine Grignard-Addition zu 3,3-Dimethyl-5-hexen-2-ol<sup>23)</sup> und nachfolgende partielle Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat<sup>24)</sup> oder DMSO/Oxalylchlorid erhalten. Zur Darstellung von **15c** wird eine Suspension von 45.0 g (125 mmol) Methyltriphenylphosphoniumiodid in 300 ml trockenem THF unter Stickstoffüberleitung und Rühren bei 0–10°C mit 85 ml (125 mmol) einer 1.5 M Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt. Man rührt 2 h bei 10–20°C, kühlt dann auf 0°C ab und tropft 11.5 g (90 mmol) 3,3-Dimethyl-5-hexen-2-on zu. Nach 20 h Rühren und 1 h Erhitzen unter Rückfluß wird das Reaktionsgemisch mit je 200 ml Pentan und Wasser versetzt, die organische Phase 10mal mit jeweils 200 ml Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch destilliert man ab und fraktioniert i. Vak. Bei ca. 51°C/55 Torr destilliert ein Gemisch aus **15c** und dem Ausgangsmaterial über. Das so erhaltene Rohprodukt (6.0 g) wird mit Pentan an basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert, das Eluat eingengt und das Rohprodukt in einer Kugelrohrapparatur destilliert. Man erhält bei ca. 55°C/40 Torr 4.3 g (39%) **15c** als farblose Flüssigkeit. – 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.03 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.80 (s, br., 3H, CH<sub>3</sub>), 2.10 (m, 2H, 4-H), 4.65–6.00 (m, 5H, 1-H, 5-H, 6-H).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub> (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98  
Gef. C 87.18 H 13.16

4c) 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien (**15d**)<sup>25)</sup> wird durch reduktive Kupplung aus 3-Chlor-2-methyl-1-propen erhalten.

4d) 3,3,6-Trimethyl-1,5-heptadien (**15e**)<sup>26)</sup> wird durch reduktive Kupplung aus 1-Brom-3-methyl-2-buten<sup>27)</sup> dargestellt und durch fraktionierte Destillation aus dem anfallenden Produktgemisch rein isoliert.

5) Umsetzungen der Diene **15b–e** unter Hydrocarbonylierungsbedingungen wurden wie in den Versuchen 2) und 3) beschrieben durchgeführt.

5a) Umsetzung von **15b** mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>: Eine Mischung von 0.90 g (8.0 mmol) **15b** und 5 ml H<sub>2</sub>O in 50 ml Dioxan wird im Autoklaven in Gegenwart von 0.40 g (15 mol-%) Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> 64 h bei 180°C unter einem CO-Druck von 120 bar gerührt. Anschließend engt man ein, filtriert über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B 2–3) und wäscht mit Ether. Durch Einengen des Filtrats erhält man 0.75 g (70%) eines Gemischs der Ketone **16b** (≡ **5d**) (*trans:cis* bzw. *cis:trans* = 4.3:1, NMR) und **13**<sup>14)</sup> im Verhältnis 9:1 (GC). Das Isomere **4d** kann im Produktgemisch weder gaschromatographisch noch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die eindeutige Zuordnung der *trans/cis*-Isomeren von **16b** (≡ **5d**) gelang nicht.

**16b** (≡ **5d**): 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.95 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.12 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (≈ t, 1H, *J* = 12.0 Hz, 1H, 4-H), 1.89 (q, *J* = 7.0 Hz, 1H, 2-H), 2.03 (dd, *J* = 12.0/8.0 Hz, 1H, 4-H), 2.18 (ddq, *J* = 12.0/8.0/7.0 Hz, 1H, 5-H). Das zweite Isomere ist an den Signalen bei δ = 0.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.93 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.11 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) und 1.50 (dd, *J* = 0.5/13.0 Hz, 1H, CH) zu erkennen. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 140 (M<sup>+</sup>, 78), 125 (29), 111 (9), 97 (79), 83 (71), 70 (100).

5b) Umsetzung von **15b** mit [RhCl(COD)]<sub>2</sub>: Eine analoge Umsetzung von 0.55 g (5.0 mmol) **15b** in 25 ml Methanol und 1.5 ml H<sub>2</sub>O mit 75 mg (3 mol-%) [RhCl(COD)]<sub>2</sub> ergibt nach 16 h bei 120°C und 40 bar CO-Druck 0.42 g eines Rohprodukts, das neben anderen, nicht identifizierten Substanzen zu ca. 75% **5d** (= 45% Ausb.) in der gleichen Isomerenverteilung wie unter 5a) enthält (GC, NMR). Die Ketone **4d** und **13** lassen sich gaschromatographisch nicht nachweisen.

5c) *Umsetzung von 15c mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$* : Eine analoge Umsetzung von 1.4 g (11 mmol) **15c** in 55 ml Methanol und 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$  mit 0.40 g (10 mol-%)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ergibt nach 64 h bei 180°C und 120 bar CO-Druck nach entsprechender Aufarbeitung und Destillation in einer Kugelrohrapparatur 2.2 g eines Rohprodukts, das nach gaschromatographischer Analyse zahlreiche Komponenten in jeweils geringen Anteilen enthält. Cyclische Ketone ließen sich nicht isolieren.

5d) *Umsetzung von 15d mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$* : Eine analoge Umsetzung von 2.2 g (20 mmol) **15d** in 40 ml Dioxan und 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  mit 1.4 g (20 mol-%)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ergibt nach 64 h bei 160°C und 120 bar CO-Druck bei entsprechender Aufarbeitung und Destillation in einer Kugelrohrapparatur 0.9 g eines Produktgemischs, das nach IR-spektroskopischer Analyse keine Carbonylverbindungen enthält.

5e) *Umsetzung von 15e*: Eine analoge Umsetzung von 1.5 g (11 mmol) **15e** in 45 ml Dioxan und 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  mit 0.8 g (20 mol-%)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ergibt nach 64 h bei 180°C und 120 bar CO-Druck bei entsprechender Aufarbeitung und Destillation 0.55 g (30%) 5-Isopropyl-2,3,3-trimethylcyclopentanon (**16e**). — 300-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.78 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.82 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.93 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.50 ( $\approx$  t,  $J$  = 12.0 Hz, 1H, 4-H), 1.78 (m, 2H), 2.13 (m, 2H). — IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2965  $\text{cm}^{-1}$ , 2940, 2880, 1728, 1465, 1390, 1370. — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 168 ( $\text{M}^+$ , 17), 153 (14), 126 (100), 111 (21), 97 (35), 83 (11), 69 (54), 55 (50).

#### CAS-Registry-Nummern

(*E*)-**3d**: 57553-67-0 / (*Z*)-**3d**: 57553-66-9 / **3e**: 116786-14-2 / **3f**: 116786-17-5 / **3g**: 74753-00-7 / (*E*)-**3h**: 116786-15-3 / **3i**: 23438-01-9 / **4d**: 116786-18-6 / (*trans*)-**4e**: 116786-21-1 / (*cis*)-**4e**: 116786-22-2 / (*trans*)-**4f**: 116786-23-2 / (*cis*)-**4f**: 116786-24-4 / **4g**: 116786-25-5 / (*trans*)-**4h**: 116786-28-8 / (*cis*)-**4h**: 116786-29-9 / (*cis*)-**4i**: 116786-26-6 / (*trans*)-**4i**: 116786-786-27-7 / (*cis*)-**5d**: 116786-19-7 / (*trans*)-**5d**: 116786-20-0 / **5h**: 116786-30-2 / **6a**: 15-07-0 / **6b**: 67-64-1 / **6c**: 78-93-3 / **7**: 609-12-1 / **8a**: 7505-94-4 / **8b**: 62817-86-1 / **8c**: 116786-10-8 / **9a**: 58544-20-0 / **9b**: 35293-39-1 / **9c**: 116786-11-9 / **10**: 116786-16-4 / **11a**: 918-83-2 / **11b**: 3329-43-9 / **11c**: 116786-12-0 / **12a**: 5820-05-3 / **12b**: 16343-77-4 / **12c**: 116786-13-1 / **13**: 2230-70-8 / **14a**: 43011-47-8 / **14b**: 16980-24-8 / **14c**: 116786-31-3 / **15b**: 24253-25-6 / **15c**: 116786-32-4 / **15e**: 35387-63-4 / **16e**: 116786-33-5 /  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}^\ominus$ : 1530-32-1 /  $i\text{Pr-P}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{I}^\ominus$ : 24470-78-8 / 3,3-Dimethyl-5-hexen-2-on: 26118-94-5 / Acoran: 20479-49-6

- <sup>1) 1a)</sup> Teil 1: P. Eilbracht, M. Acker, W. Totzauer, *Chem. Ber.* **116** (1983) 238. — <sup>1b)</sup> Teil 2: P. Eilbracht, E. Balß, M. Acker, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 1131. — <sup>1c)</sup> Teil 3: P. Eilbracht, E. Balß, M. Acker, *Chem. Ber.* **118** (1985) 825. — <sup>1d)</sup> Teil 4: P. Eilbracht, M. Acker, I. Hädrich, *Chem. Ber.* **121** (1988) 519.
- <sup>2) 2a)</sup> J. A. Marshall, S. F. Brady, N. H. Anderson, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **31** (1974) 283. — <sup>2b)</sup> *The Total Synthesis of Natural Products* (J. W. ApSimon, Hrsg.), Bd. 5, Wiley, New York 1983.
- <sup>3)</sup> R. L. Pruett, *Adv. Organomet. Chem.* **17** (1979) 1.
- <sup>4) 4a)</sup> W. Bilas, C. Dushek, H. Schmidt, *J. Prakt. Chem.* **315** (1973) 88. — <sup>4b)</sup> R. G. Salomon, N. E. Sanadi, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6214.
- <sup>5) 5a)</sup> C. D. Poulter, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2297. — <sup>5b)</sup> T. S. Sorensen, K. Ranganagakulu, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 659.
- <sup>6)</sup> J. Colonge, P. Dumont, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1947** (14), 41.
- <sup>7)</sup> M. A. Courtot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1906** (35), 217.
- <sup>8)</sup> S. Reformatzky, B. Plesconsoff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **28** (1895) 2838.
- <sup>9)</sup> K. Folkers, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **53** (1931) 1416.
- <sup>10)</sup> Y. Deux, C. R. Acad. Sci. **207** (1938) 920.
- <sup>11)</sup> M. Julia, M. Baillarge, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966** (2), 734.
- <sup>12)</sup> R. A. Schneider, J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2023.
- <sup>13)</sup> T. E. Strauberg, M. J. Darmon, H. A. Fry, R. S. Lenox, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2052.
- <sup>14) 14a)</sup> J. Barrieux, J. Goré, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 3978. — <sup>14b)</sup> J. Froberg, G. Magnusson, S. Thoren, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 848. — <sup>14c)</sup> K. Harding, C. Tseng, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 929.
- <sup>15) 15a)</sup> M. Bortoluni, R. Bloch, J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975** (2), 2722. — <sup>15b)</sup> M. Bortoluni, R. Bloch, J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* **1973** (27) 1973.
- <sup>16)</sup> J. K. Crandall, D. R. Paulson, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 3291.
- <sup>17)</sup> I. N. Nazarov, L. N. Pinkina, *J. Gen. Chem. USSR* **19** (1949) 331.
- <sup>18) 18a)</sup> ESSO Research and Engineering Co. (P. Klemchuk, Inv.), US Pat. 2,995,607 (9. April 1959) [*Chem. Abstr.* **56** (1962) 1363e]. — <sup>18b)</sup> R. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3116. — <sup>18c)</sup> B. Fell, W. Seidel, F. Asinger, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1003.
- <sup>19)</sup> A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry*, S. 372, Wiley, New York 1986.
- <sup>20)</sup> R. Salomon, N. ElSanadi, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6214.
- <sup>21)</sup> Die Verbindung **15c** wird durch Grignard-Addition von Methylmagnesiumiodid an 2,2-Dimethyl-4-pentalen<sup>22)</sup>, nachfolgende Oxidation des resultierenden 3,3-Dimethyl-5-hexen-2-ols<sup>23)</sup> zu 3,3-Dimethyl-5-hexen-2-on<sup>24)</sup> und anschließende Wittig-Olefinierung erhalten.
- <sup>22)</sup> K. Brannock, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 3379.
- <sup>23)</sup> Z. Dillenberger, H. Schmid, H. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 1856.
- <sup>24)</sup> M. Dollinger, W. Kirmse, W. Hennig, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2309.
- <sup>25)</sup> N. Gaylord, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **70** (1971) 1042, dort frühere Literatur.
- <sup>26)</sup> A. Thomas, W. Pawlak, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 1822.
- <sup>27)</sup> H. Simon, A. Kaufmann, H. Schinz, *Helv. Chim. Acta* **29** (1946) 1133.

[186/88]