

Hydrocarbonylierende Cyclisierung von Dienen, 7¹⁾

Cyclisierung von 1,4-Dienen mit funktionalisierten Seitenketten an C-3

Peter Eilbracht* und Gerd-Erich Hüttmann

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

Eingegangen am 2. Oktober 1989

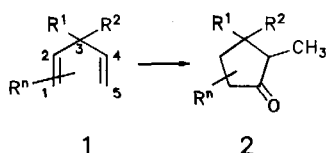
Key Words: Carbonylation of 1,4-dienes / Cyclopentanone synthesis / Catalysis, functional groups in**Hydrocarbonylating Cyclization of Dienes, 7¹⁾. – Cyclization of 1,4-Dienes Containing Functionalized Side Chains at C-3**

In order to test, whether functional groups are tolerable in rhodium- or cobalt-catalyzed hydrocarbonylating cyclizations of 1,4-dienes **1** to substituted cyclopentanones **2**, various dienes of type **3** with functionalized side chains in C-3 were synthesized and treated under cyclization conditions. Ester, hydroxy, alkoxy, and acetate groups proved to be sufficiently stable (the latter only in rhodium-catalyzed conversions), so that the cor-

responding cyclopentanones **4** could be obtained in medium to good yields. Free carboxylic acid and aldehyde groups, however, prevented the formation of significant amounts of cyclization products. Pentynes of type **6** under analogous conditions yielded at best only minor amounts of cyclopentanones.

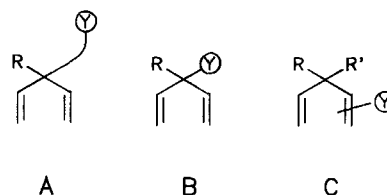
Die Hydrocarbonylierung olefinischer Doppelbindungen wird durch die Anwesenheit funktioneller Gruppen teilweise erheblich beeinträchtigt²⁾. Einerseits können sie direkt am Reaktionsgeschehen teilnehmen, andererseits aber auch indirekt über eine Komplexierung an das Katalysatorsystem die Regio- und Stereochemie der Carbonylierung beeinflussen. Diese Effekte sollten sich auch bei anderen Carbonylierungs-Reaktionen beobachten und gegebenenfalls auch synthetisch nutzen lassen.

So werden 1,4-Diene **1** durch hydrocarbonylierende Cyclisierung in unsymmetrischer Verknüpfung (C-1/C-4 bzw. C-2/C-5) metallkatalysiert zu Alkyl- und Aryl-substituierten Cyclopentanonen **2** umgewandelt^{1,3)}. In unseren bisherigen Untersuchungen zur Regio- und Stereoselektivität dieser Synthesemethode hatten wir unterschiedlich substituierte Diene des Typs **1** eingesetzt^{1,3)}, die außer den Doppelbindungen keine weiteren funktionellen Gruppen enthielten. Im Hinblick auf eine Anwendung des Reaktionsprinzips zur Herstellung funktionalisierter Cyclopentanone galt es daher zunächst zu prüfen, ob bei der metallkatalysierten Hydrocarbonylierung dieses Typs funktionelle Gruppen im Substrat generell toleriert werden. Weiterhin war zu klären, ob koordinationsfähige funktionelle Gruppen im Substrat den Reaktionsverlauf der Katalyse, insbesondere die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Regio- und Stereoselektivität beeinflussen.

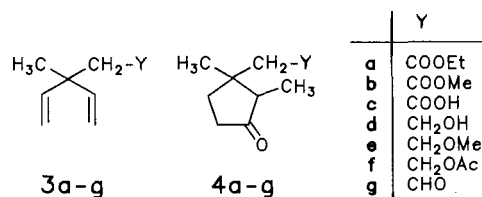


Für erste orientierende Versuche wurden daher Diene des Typs A mit funktionellen Gruppen in einer Seitenkette an

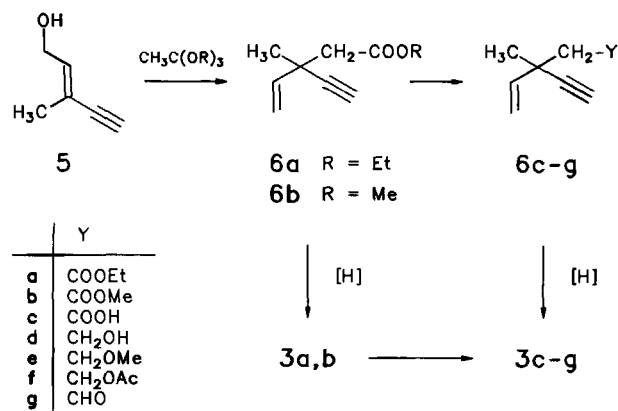
C-3 eingesetzt. Weitergehende Untersuchungen⁴⁾ sollen sich dann Substraten zuwenden, die die funktionelle Gruppe direkt an C-3 (Typ B) oder an einer der beiden Doppelbindungen (Typ C) tragen.



Als Vertreter des Typs A wurden die Diene **3a–g** ausgewählt, die nach dem Prinzip der hydrocarbonylierenden Cyclisierung die unsymmetrisch substituierten Cyclopentanone **4a–g** liefern sollten.

**Synthese von 1,4-Dienen **3** mit funktionalisierten Seitenketten an C-3**

Gemeinsames Ausgangsmaterial für die Synthese der Diene **3a–g** ist das käufliche (*E*)-3-Methyl-2-penten-4-inol (**5**), das sich mit den entsprechenden Orthoessigsäureestern in die Ester **6a** bzw. **6b** überführen läßt⁵⁾. Diese können zu den Dienen **3a,b** hydriert und dann im zweiten Schritt durch Abwandlung der Ester-Funktionen in die Diene **3c–g** umgewandelt werden.



Alternativ hierzu lassen sich die Ester **6a** und **6b** auch durch Abwandlung der Ester-Funktion in die analogen Alkine **6c–g** überführen, die dann durch anschließende selektive Hydrierung ebenfalls die Diene **3c–g** liefern sollten. So wurde aus **6a** bzw. **6b** durch Hydrolyse die bereits bekannte Carbonsäure **6c**⁵⁾ hergestellt. Reduktion mit LiAlH_4 liefert den Alkohol **6d**⁵⁾, der sich in den Ether **6e**, in den Ester **6f** und durch partielle Oxidation in den Aldehyd **6g** überführen läßt.

Der zweite Weg zu den Dienen **3** erwies sich als ungünstiger, da die partielle Hydrierung der Pentenine **6** zu den Dienen **3** nicht selektiv geführt werden konnte. Die in vielen Fällen erfolgreichen Methoden der partiellen Hydrierung von Alkinen zu Alkenen mit Hilfe von „vergifteten“ Palladium-Katalysatoren⁶⁾ lieferten beim Einsatz der Substrate **6** stets weiter hydrierte Produkte, obwohl die Ausgangsmaterialien des Typs **5** noch nicht vollständig umgesetzt waren. Um die Diene **3** rein zu erhalten, können die Produktgemische zwar präparativ-gaschromatographisch aufgetrennt werden. Dies erfordert jedoch größeren Aufwand und wurde daher nur in einem Falle durchgeführt⁷⁾. Sonst wurden die Diene **3** im Gemisch mit den die Cyclisierung nicht störenden (s. u.) Penteninen **6** und weiter hydrierten Produkten eingesetzt.

Auch andere Autoren waren bei Versuchen zur vollständig selektiven Hydrierung von Substraten des hier eingesetzten Typs nicht erfolgreich⁸⁾. In einem weiteren Falle war der Reinheitsgrad des Reduktionsprodukts offensichtlich nicht überprüft worden⁹⁾. Eine genauere Beobachtung der Wasserstoff-Aufnahme ließ im hier untersuchten Beispiel selbst bei milden Bedingungen nicht die sonst nützliche Geschwindigkeitsabstufung zwischen der Hydrierung der Dreifachbindung und der Weiterhydrierung der Doppelbindungen erkennen. Für die Aufhebung dieser Abstufung können statistische Effekte (zwei nicht konjugierte Doppelbindungen im Produkt) oder Koordinationseffekte (drei koordinationsfähige Einheiten im Ausgangsmaterial und Produkt) verantwortlich sein. Im Gegensatz zu den hier eingesetzten nichtkonjugierten Penteninen **6** lassen sich Substrate mit direkter Konjugation zwischen Doppel- und Dreifachbindung (vermutlich wegen der höheren Stabilität des resultierenden 1,3-Diens) gut partiell hydrieren¹⁰⁾. Auch das in anderen Fällen zur partiellen Reduktion von Dreifachbindungen erfolgreich angewandte Reduktionssystem $\text{NiCl}_2/$

LiAlH_4 ¹¹⁾ führte bei einer analogen Anwendung auf **6e** nicht zum gewünschten Erfolg. Ähnliches gilt für den Einsatz von CrSO_4/DMF ¹²⁾, das zur Hydrierung von **6c** erprobt wurde.

Hydrocarbonylierende Cyclisierung der Diene **3** zu den cyclischen Ketonen **4**

Zur Untersuchung der hydrocarbonylierenden Cyclisierung funktionalisierter 1,4-Diene des Typs **3** wurden die Diene **3a**¹³⁾ und **3c–g** eingesetzt. Als Katalysatorsystem diente das auch schon in anderen Fällen erfolgreich^{3d)} verwendete $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ ¹⁴⁾. Zum Vergleich wurde in einigen Fällen auch das weniger aktive^{3d)} Octacarbonyldicobalt als Katalysatorvorläufer verwandt. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Versuche zur hydrocarbonylierenden Cyclisierung des Diens **3a** zeigen, daß Acetonitril als Lösungsmittel nur unter bestimmten Bedingungen geeignet ist (Versuche

Tab. 1. Versuche zur hydrocarbonylierenden Cyclisierung der Diene **3** zu den Cyclopentanonen **4**

Edukt	Vers.-Nr. (Exp. Teil)	Kat. ^{a)} (mol-%)	Bedingungen	Ausb. (E)/(Z) in %
3a	4.1a	Rh (2)	MeCN, H ₂ O/ 40 bar CO/80–100°C/63 h	–
	4.1b	Rh (2.6)	MeCN, H ₂ O/ 40 bar CO/165°C/22 h	81% (GC) 4a
	4.1c	Rh (2)	Wie 4.1a, jedoch Zugabe von EtOH/20 h/100°C	42% (isol.) 4a
	4.1d	Rh (6)	EtOH, H ₂ O/30 bar CO/ 100°C/16 h	73% (GC) bzw. 51% (isol.) 4a (4:1)
	4.1e	Rh (3)	EtOH, wasserfrei/ 30 bar CO/100°C/7 h	–
	4.1f	Co (20)	EtOH, H ₂ O/50 bar CO/ 165°C/16 h	74% (GC) 4a
3c	4.2a	Rh (3)	MeCN, H ₂ O/40 bar CO/ 100°C/16 h	–
	4.2b	Rh (3)	THF, H ₂ O, NEt ₃ / 40 bar CO/ 100°C/16 h	–
	4.2c	Rh (6)	EtOH, H ₂ O/40 bar CO/ 100°C/16 h	b)
3d	4.3a	Rh (0.6)	EtOH, H ₂ O/30 bar CO/ 100°C/20 h	51% (GC) bzw. 44% (isol.) 4d (4:1)
	4.3b	Rh (2)	MeCN, H ₂ O/40 bar CO/ 165°C/20 h	48% (GC) 7
	4.3d	Co (22)	EtOH, H ₂ O/50 bar CO/ 165°C/16 h	78% (GC) 4d
3e	4.4a	Rh (3.6)	MeOH, H ₂ O/40 bar CO/ 100°C/16 h	62% (isol.) 4e (2:1)
	4.4b	Rh (2)	MeCN, H ₂ O/40 bar CO/ 165°C/22 h	85% (GC) 4e
3f	4.5a	Rh (1.3)	EtOH, H ₂ O/30 bar CO/ 100°C/16 h	53% (GC) 4f (4:1)
	4.5b	Co (38)	EtOH, H ₂ O/50 bar CO/ 165°C/16 h	ca. 40% 4f ^{c)}
3g	4.6	Rh (2.7)	EtOH, H ₂ O/30 bar CO/ 100°C/16 h	uneinheitlich

a) „Rh“ = $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$; „Co“ = $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. – b) Teilweise Veresterung unter Bildung von **3a** und **4a**. – c) Weitgehende Hydrolyse des Acetats unter Bildung von **4d** neben **4f**.

4.1a–c). Bei 80–100°C und 40 bar CO-Druck läßt sich auch nach längeren Reaktionszeiten keine Cyclopentanon-Bildung beobachten (Versuch 4.1a). Bei 165°C wird dagegen das erwartete Produkt **4a** in 81proz. Ausbeute gebildet (Versuch 4.1b). Fügt man der Acetonitril-Lösung die gleiche Menge Ethanol hinzu, läßt sich das Cyclopentanon **4a** bei Reaktionstemperaturen von 100°C in 42proz. Ausbeute isolieren (Versuch 4.1c). In wasserhaltigem Ethanol kann unter vergleichbaren Bedingungen eine Ausbeute von 73% erreicht werden (Versuch 4.1d), während in Abwesenheit von H₂O keine cyclischen Produkte gebildet werden (Versuch 4.1e).

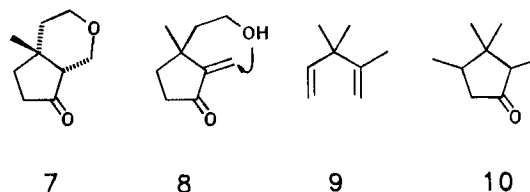
Das Cyclopentanon **4a** fällt als Diastereomergemisch der (*E*)- und (*Z*)-Isomeren im Verhältnis 4:1 an. Ähnliche (thermodynamisch kontrollierte) Produktverhältnisse waren auch bei der hydrocarbonylierenden Cyclisierung anderer 1,4-Diene mit unterschiedlichen Substituenten an C-3 beobachtet worden^{3d}. Bei den erforderlichen langen Reaktionszeiten ist auch im vorliegenden Fall eine thermodynamische Produktkontrolle anzunehmen. Erst mit dem Auffinden aktiverer Katalysatorsysteme können weitere Versuche zur kinetischen Produktkontrolle vorgenommen werden. Frühere Versuche an nicht funktionell substituierten 1,4-Dienen hatten gezeigt, daß dies tatsächlich möglich ist^{3d}.

Mit Octacarbonyldicobalt läßt sich **3a** ebenfalls hydrocarbonylierend zu **4a** cyclisieren. Vergleichbare Ausbeuten lassen sich jedoch erst bei höheren Temperaturen (165° statt 100°C) und größeren Katalysatormengen erreichen (Versuch 4.1f).

Ähnliche Ergebnisse lassen sich bei der Carbonylierung des Alkohols **3d** (Versuche 4.3a,d), des Ethers **3e** (Versuche 4.4a,b) und des Acetats **3f** (Versuche 4.5a,b) mit dem Rhodium-Katalysator erzielen, während die Versuche mit Octacarbonyldicobalt lehren, daß zwar eine OH-Gruppe (in **3d**) tolerierbar ist, eine *O*-Acetyl-Gruppe (in **3f**) jedoch in Gegenwart großer Mengen des Katalysators weitgehend abgespalten wird. Mit der Carbonsäure **3c** (Versuche 4.2a–c) und dem Aldehyd **3g** (Versuch 4.6) konnten mit [RhCl(COD)]₂ unter vergleichbaren Bedingungen keine Cyclisierungsprodukte isoliert werden.

Die Umsetzung des Alkohols **3d** in Acetonitril/H₂O in Gegenwart von [RhCl(COD)]₂ führt unter drastischeren Bedingungen (Versuch 4.3b) zum cyclischen Ether **7**. Die Bildung dieses Produkts kann durch Ringschluß innerhalb des intermediär gebildeten ungesättigten Ketons **8** gedeutet werden. Dieser Einbau eines Nucleophils an das exocyclische C-Atom wird offensichtlich durch den intramolekularen Reaktionsverlauf begünstigt und ließ sich bisher nicht auf entsprechende intermolekulare Reaktionen ausdehnen. Ein Kontrollversuch (Versuch 4.3c) lehrt, daß der Einbau eines externen Nucleophils in das Cyclisierungsprodukt des nicht-funktionalisierten Diens **9** unter vergleichbaren Bedingungen nicht gelingt, sondern ausschließlich zum gesättigten Cyclopentanon **10** führt. Vermutlich ist die nachfolgende Hydrierung des entsprechenden ungesättigten Zwischenprodukts zum gesättigten System in diesem Falle schneller^{3d}. Dagegen wurden bei der Carbonylierung von Dienen des

Typs **B** ähnliche Funktionalisierungen des exocyclischen C-Atoms beobachtet⁴⁾.



Versuch zur hydrocarbonylierenden Cyclisierung der Pentenine **6**

Analoge Versuche zur Umsetzung der Pentenine **6** lieferten im Falle von **6a,d–f** jeweils Reaktionsgemische, die keine Bildung von Cyclopentanonen des Typs **4** erkennen ließen. Auch Bedingungen, die (mit einem anderen Katalysatorsystem) erfolgreich zur intermolekularen carbonylierenden Verknüpfung von Alkenen mit Alkinen führten¹⁶⁾, ergaben die Cyclisierungsprodukte nur in maximal 5proz. Ausbeute. Der Einsatz der Substrate vom Typ **6** für die Herstellung von Cyclopentanonen durch hydrocarbonylierende Cyclisierung ist somit unter den bisher gewählten Bedingungen nicht möglich. Andererseits stört die Anwesenheit dieser Verbindungen aber auch nicht die Cyclisierung der Diene **3** (s. o.).

Schlußfolgerungen

Durch die vorliegenden Untersuchungen wird gezeigt, daß viele funktionelle Gruppen (CO₂R, OH, OR, OAc) in der C-3-Seitenkette eines 1,4-Diens vom Typ A die hydrocarbonylierende Cyclisierung zu Cyclopentanonen nicht behindern. Somit ist ein Weg zur Darstellung funktionalisierter Cyclopentanone, im vorliegenden Falle mit einer funktionalisierten Seitenkette in C-3, eröffnet. Wieweit die vorgegebenen Funktionen durch Koordination an das Katalysatorsystem am Reaktionsgeschehen direkt teilnehmen können, müssen weitergehende Untersuchungen zur Regio- und Stereokontrolle zeigen. Interessant wäre vor allem die Einführung chiraler Elemente in die Seitenkette, da bei deren Koordination eine asymmetrische Induktion während der Umwandlung der prochiralen Dien-Einheit zum chiralen Cyclopentanon-System erwartet werden kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ei123/5-2,3) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen, der Degussa AG, Hanau, für Spenden von Rhodium-Salzen.

Experimenteller Teil

Säulen- und dickschichtchromatographische Trennungen: Aluminiumoxid der Firma ICN Biomedicals, Eschwege (B = basisch, S = Sauer, N = Neutral, 1–4 = Aktivitätsstufen) und Kieselgel 60 (70–230 mesh) der Firma Merck, Darmstadt. – IR: Perkin-Elmer 238. – NMR: Varian EM 360A, Bruker WP 80 SYWG, Bruker WH 300 (TMS bzw. CHCl₃ als interner Standard bei $\delta = 0.00$ bzw. 7.25 und CDCl₃ bei $\delta = 77.0$). – MS: Varian-MAT 311a, EI = Elektronenstoß-Ionisierung bei 70 eV. – Elementaranalysen: Elementaranalytisches Laboratorium des Fachs Chemie der Univer-

sität-Gesamthochschule Duisburg. — Gaschromatographische Analysen: Hewlett-Packard 5880 A, 5% OV 101 auf Chromosorb W H.P. bzw. 10% Carbowax 4000 auf Chromosorb W AW DMCS.

1) Darstellung der Pentenine **6a–f**

1.1) 3-Ethynyl-3-methyl-4-pentensäure-ethylester⁵⁾ (**6a**) wird aus (E)-3-Methyl-2-penten-4-in-1-ol (**5**) und Orthoessigsäure-triethylester dargestellt.

1.2) 3-Ethynyl-3-methyl-4-pentensäure-methylester⁵⁾ (**6b**) wird in analoger Weise mit Orthoessigsäure-trimethylester erhalten.

1.3) 3-Ethynyl-3-methyl-4-pentensäure⁵⁾ (**6c**) läßt sich durch alkalische Hydrolyse aus den Estern **6a** oder **6b** gewinnen.

1.4) 3-Ethynyl-3-methyl-4-penten-1-ol⁵⁾ (**6d**) wird durch Reduktion des Esters **6a** oder **6b** mit LiAlH₄ erhalten.

1.5) 3-Ethynyl-3-methyl-4-pentenyl-methylether (**6e**): Eine Mischung von 32 ml Hexan und 4.2 ml Wasser wurde unter Rühren vorsichtig mit 4.2 g NaOH versetzt. Zu dem auf Raumtemp. abgekühlten Zweiphasensystem wurden dann ca. 0.1 g (0.3 mmol) Tetrabutylammoniumiodid gegeben. Unter Eisbadkühlung tropfte man danach 5.0 g (40 mmol) **6d** in 20 ml Hexan zu und versetzte anschließend mit 5.8 ml (7.6 g, 60 mmol) Dimethylsulfat. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemp. und nach Zugabe von 1 ml konz. NH₃-Lösung für weitere 30 min gerührt. Nach Phasentrennung und Extrahieren der wäßrigen Phase mit Diethylether trocknete man die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat, entfernte die Lösungsmittel bei 500–700 mbar (Rotationsverdampfer) und gewann durch Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne bei 70–72°C/50 mbar 4.1 g (74%) **6e** als farblose Flüssigkeit. — IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3290 cm⁻¹, 3080, 2970, 2920, 2870, 2800, 2100, 1635, 1450, 1110, 990, 960, 920. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.33 (s, 3H, C_qCH₃), 1.65–2.00 (m, 2H, C_q-CH₂CH₂OCH₃), 2.30 (s, 1H, C≡CH), 3.32 (s, 3H, OCH₃), 3.32–3.70 (m, 2H, C_qCH₂CH₂OCH₃), 4.93–6.08 (m, 3H, CH=CH₂). — ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 28.5 (q, J = 128 Hz, C_q-CH₃), 37.0 (s, C_q), 40.8 (t, J = 132 Hz, C_q-CH₂), 58.5 (q, J = 141 Hz, OCH₃), 69.9 (t, J = 140 Hz, OCH₂), 71.6 (d, J = 248 Hz, C≡CH), 87.2 (d, J = 50 Hz, C≡CH), 113.2 (t, J = 158 Hz, CH=CH₂), 142.4 (d, J = 161 Hz, CH=CH₂). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 137 (1) [M⁺ - H], 123 (27), 105 (5), 91 (62), 79 (81), 77 (73), 45 (100).

C₉H₁₄O (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.20 H 10.18

1.6) 3-Ethynyl-3-methyl-4-pentenylacetat (**6f**): Zu einer Lösung von 16.0 g (129 mmol) **6d** in 200 ml absol. Diethylether gab man 15.5 ml (15.3 g, 193 mmol) wasserfreies Pyridin und tropfte anschließend unter Kühlung im Eisbad eine Lösung von 11.0 ml (12.1 g, 193 mmol) Acetylchlorid in 100 ml Ether zu. Beim Rühren für ca. 12 h bei Raumtemp. fiel Pyridiniumhydrochlorid aus, das abfiltriert und mit Diethylether gewaschen wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit je 20 ml 2 N HCl, ges. NaHCO₃-Lösung sowie ges. NaCl-Lösung gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhielt bei 78–80°C/18 mbar 18.1 g (84%) **6f**. — IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3280 cm⁻¹, 3080, 2960, 2920, 2860, 2100, 1740, 1635, 1450, 1370, 1235, 1030, 990, 920. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.30 (s, 3H, C_qCH₃), 1.80 („t“, J = 7 Hz, 2H, C_qCH₂CH₂O), 2.00 (s, 3H, CH₃CO₂), 2.30 (s, 1H, C≡CH), 4.20 („t“, J = 7.0 Hz, 2H, C_qCH₂CH₂O), 4.95–6.00 (m, 3H, CH=CH₂). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 165 (1) [M⁺ - H], 151 (7), 123 (7), 106 (8), 105 (20), 91 (96), 87 (53), 79 (72), 77 (61), 43 (100).

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.28 H 8.44

1.7) 3-Ethynyl-3-methyl-4-pentenal (**6g**): Eine Lösung von 4.2 ml (6.1 g, 44.8 mmol) destilliertem Oxalylchlorid in 100 ml absol. CH₂Cl₂ wurde unter Rühren im Methanol/Trockeneis-Kältebad auf –50 bis –60°C abgekühlt und tropfenweise mit 7.1 ml (7.8 g, 92.0 mmol) absol. DMSO in 5 ml CH₂Cl₂ versetzt. Anschließend setzte man 5.0 g (40.3 mmol) **6d** in 30 ml CH₂Cl₂ so schnell wie möglich zu. Nach 15 min. Rühren im Kältebad wurden 29 ml (21.1 g, 211 mmol) Triethylamin zugegeben und nach weiterem 5 min. Rühren ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmen. Man hydrolysierte mit 100 ml Wasser, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml CH₂Cl₂ und wusch die vereinigten organischen Phasen mit 2 N Salzsäure neutral. Abschließend schüttelte man die organische Phase dreimal mit je 10 ml 5proz. Na₂CO₃-Lösung und dreimal mit je 10 ml Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Durch Destillation (Kugelrohr) erhielt man bei 74–76°C/60 mbar 3.9 g (80%) **6g**. — IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3290 cm⁻¹, 3080, 2980, 2930, 2840, 2120, 1725, 1640, 990, 930. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.40 (s, 3H, C_qCH₃), 2.40 (s, 1H, C≡CH), 2.50 (d, J = 3 Hz, 2H, C_qCH₂CHO), 4.9–6.0 (m, 3H, CH=CH₂), 9.70 („t“, J = 3 Hz, 1H, CH₂CHO). — ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 28.0 (q, J = 130 Hz, CH₃), 35.5 (s, C_q), 53.0 (td, J = 133/17 Hz, CH₂CHO), 73.3 (d, J = 250 Hz, C≡CH), 85.6 (d, J = 49 Hz, C≡CH), 114.4 (dd, J = 160/160 Hz, CH=CH₂), 140.8 (d, J = 158 Hz, CH=CH₂), 201.2 (d, J = 175 Hz, CHO). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 122 (6), [M⁺], 107 (12), 93 (6), 91 (12), 80 (44), 79 (94), 77 (100).

C₈H₁₀O (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.76 H 8.25

2) Darstellung der Diene **3a, b, d–f** durch partielle Hydrierung der entsprechenden Pentenine **6**

Allgemeine Versuchsvorschrift. — Methode A: Der Katalysator wurde zusammen mit der Hälfte der angegebenen Lösungsmittelmenge kurze Zeit in einer Wasserstoff-Atmosphäre gerührt (Flachbodenkolben). Nach Zugabe des Substrats mit dem restlichen Lösungsmittel wurde das Reaktionsgefäß evakuiert (bei leichtflüchtigen Substraten auf vermindertes Wasserstrahlvak., sonst bis zum Sieden des Lösungsmittels) und anschließend mit Wasserstoff aus der Gasbürette (Niveaugefäß gefüllt mit Wasser, Höhe der Wassersäule ca. 1 m) aufgefüllt. Nach Ausgleich des Drucks wurde die Hydrierung durch Einschalten des Magnetrührers eingeleitet.

Methode B: In einer 1-l-Schüttelente (Hydrier-Apparat Typ HY 1000, Firma C. Gerhardt, Bonn) wurde der Katalysator mit der Hälfte der Lösungsmittelmenge und unter leichtem Wasserstoff-Überdruck kurz geschüttelt. Das Substrat wurde dann mit dem restlichen Lösungsmittel zugegeben. Man spülte das Reaktionsgefäß mehrfach mit Wasserstoff und gab dann einen Wasserstoff-Überdruck von 5 bar auf.

Als Katalysatoren wurden die folgende Systeme verwendet: Katalysator A: „Pd/Pb/CaCO₃“ = Palladium (5%) auf Calciumcarbonat, vergiftet mit Blei (Aldrich-Chemie, Steinheim). — Katalysator B: „Pd/Chinolin/BaSO₄“ = Palladium (5%) auf Bariumsulfat (Aldrich-Chemie, Steinheim), vergiftet mit Chinolin (ca. 1 ml pro Ansatz). — Katalysator C: „Pd/Chinolin/C“ = Palladium (5%) auf Aktivkohle (Aldrich-Chemie, Steinheim), vergiftet mit Chinolin (ca. 1 ml pro Ansatz).

2.1) 3-Ethenyl-3-methyl-4-pentensäure-ethylester¹³⁾ (**3a**) aus **6a**. — Variante a): Eine Lösung von 25.5 g (151 mmol) **6a** in 1 l Hexan in Gegenwart von ca. 2.0 g Katalysator A wurde bei Raumtemp. nach Methode A hydriert. Die Hydrierung wurde nach Aufnahme von 3890 ml Wasserstoff (174 mmol, 1.15 Äquiv.) abgebrochen, obwohl die Aufnahmegeschwindigkeit nicht nachgelassen hatte. Der Katalysator wurde abfiltriert, die Lösung eingengt und der Rückstand destilliert. Man erhielt bei 68–70°C/27 mbar 22.7 g

eines farblosen, angenehm fruchtartig riechenden Öls, das zu 87% aus **3a**¹³ und zu 11% bzw. 2% aus zwei weiterhydrierten Produkten bestand (GC/IR/NMR). Eine Trennung des Gemischs durch präparative Gaschromatographie⁷ ergab das Dien **3a** mit 77% Ausb. – IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 3080 \text{ cm}^{-1}$, 2980, 2940, 1735, 1635, 1370, 1035, 1000, 920. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.23$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.26 (s, 3H, C_qCH₃), 2.41 (s, 2H, C_qCH₂CO₂), 4.11 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, OCH₂CH₃), 5.00 [dd, $J = 10.0/1.3$ Hz, 2H, (E)-5,5'-H], 5.04 [dd, $J = 18.0/1.3$ Hz, 2H, (Z)-5,5'-H], 5.93 (dd, $J = 18.0/10.0$ Hz, 2H, 4,4'-H). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.2$ (q, $J = 127$ Hz, CO₂CH₂CH₃), 23.3 (q, $J = 127$ Hz, C_qCH₃), 41.9 (s, C_q), 45.1 (t, $J = 130$ Hz, C_qCH₂CO₂), 59.9 (t, $J = 147$ Hz, CO₂CH₂CH₃), 112.3 (dd, $J = 158/155$ Hz, CH=CH₂), 144.0 (d, $J = 154$ Hz, CH=CH₂), 171.0 (s, CO₂). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 168 (21) [M⁺], 153 (17), 139 (47), 124 (85), 123 (100).

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.51 H 9.70

Varianten b–f): Die Daten und Ergebnisse analog durchgeführte Versuche sind in Tab. 2 zusammengefaßt (Ausb. gaschromatographisch ermittelt).

Tab. 2. Varianten a–f) der Hydrierung von **6a**

6a [mmol]	Me- thode	T ^{a)} [°C]	Lösungs- mittel (ml)	Kata- lysatoren (g)	H ₂ (ml/ Äquiv.)	6a (%)	3a (%)	weiter- hydrierte Produkte (%)
a) 151	A	20	Hexan (1000)	A (2.0)	3890/ 1.15	–	87	11/2
b) 15	A	–36	Hexan (125)	A (0.19)	340/ 1.01	18	67	1/4
c) 15	A	–30	Hexan (125)	A (0.19)	620/ 1.84	–	34	48/18
d) 13	B	20	Ethanol (65)	A (0.07)	0/0	100	–	–/–
e) 25	B	20	^{b)} (200)	A (1.0)	0/0	100	–	–/–
f) 10	A	20	Ethanol (200)	C (0.06)	250/ 1.12	34	50	16 (ges.)

^{a)} Merklliche Wasserstoff-Aufnahme erst ab –40°C. – ^{b)} Essigsäure-ethylester.

2.2) 3-Ethenyl-3-methyl-4-pentensäure-methylester (**3b**) aus **6a**: Eine Lösung von 5.0 g (32.8 mmol) **6b** in 250 ml Hexan wurde in Gegenwart von 500 mg Katalysator A nach Methode A mit 735 ml (32.8 mmol, 1 Äquiv.) Wasserstoff umgesetzt. Das dabei erhaltene Produktgemisch (3.7 g) enthielt neben 69% **3b** noch 18% nicht umgesetztes Ausgangsmaterial **6b** sowie 10% bzw. 3% weiterhydrierte Produkte (GC/IR/NMR).

2.3) 3-Ethenyl-3-methyl-4-penten-1-ol (**3d**) aus **6d**. – a) Hydrierung (Methode A) von 5.0 g (40 mmol) **6d** in 300 ml Hexan in Gegenwart von 1.0 g Katalysator A ergab nach Aufnahme von 900 ml (40 mmol, 1 Äquiv.) Wasserstoff 4.4 g eines Öls (Sdp. 98–100°C/50 mbar), das zu 74% aus **3d** und zu jeweils 13% aus dem Alkin **6d** und weiterhydrierten Produkten bestand (GC/IR/NMR). Das Produkt **3d** wurde durch Vergleich mit einer weiter unten beschriebenen Probe identifiziert.

b) Die Hydrierung von 1.24 g (10 mmol) **6d** in 200 ml absol. Methanol nach Methode A in Gegenwart von 60 mg Katalysator B ergab nach Aufnahme von 300 ml (13.4 mmol, 1.3 Äquiv.) Wasserstoff 1.19 g eines Gemischs aus 70% **3d** und 30% weiterhydrierten Produkten (GC/IR/NMR).

2.4) 3-Ethenyl-3-methyl-4-pentenyl-methylether (**3e**) aus **6e**. – a) Bei der Hydrierung von 1.66 g (12 mmol) **6e** in 100 ml Hexan in Gegenwart von 0.10 g Katalysator A bei Raumtemp. nach Methode A wurde die Wasserstoff-Aufnahme durch Abschalten des Magnetrührers zur Probenentnahme mehrfach unterbrochen. Nach Absetzen des Katalysators entnahm man durch ein Septum eine Probe, die unbehandelt gaschromatographisch vermessen wurde (**3e** wurde durch Vergleich mit einer weiter unten beschriebenen Probe identifiziert). Die ermittelten Daten sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Tab. 3. Hydrierung von **6e**

Probe	H ₂ (ml)	H ₂ (Äquiv.)	6e (%)	3e (%)	weiter- hydrierte Produkte (%)
1	125	0.46	61	34	4/1
2	225	0.83	31	59	8/2
3	270	1.0	21	66	10/3
4	400	1.48	0	74	16/9
5	540	2.0	0	37	46/17
6 ^{a)}	950	3.52	0	0	0/100

^{a)} Nach weiteren 16 h entnommene Probe.

b) Unter Argon wurden 77.8 mg (0.6 mmol) wasserfreies NiCl₂ mit 10 ml absol. THF überschichtet. Nach Abkühlung auf –40°C¹¹⁾ und Zugabe von 1.66 g (12 mmol) **6e** in 15 ml THF wurde mit 227 mg (6 mmol) LiAlH₄ versetzt und 1 h bei –40°C gerührt. Das auf Zimmertemp. erwärmte Reaktionsgemisch wurde mit 1 ml Wasser hydrolysiert, die entstandenen Salze wurden mit wenig 2 N HCl in Lösung gebracht und diese mit Diethylether extrahiert. Die Lösungsmittel wurden nach Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert, der Rückstand bei 55–70°C/50 mbar (Kugelrohr) destilliert. Man erhielt 0.80 g eines farblosen Öls, das zu 57% aus dem Ausgangsmaterial **6e** sowie zu 34% aus **3e** und zu 9% aus nicht weiter charakterisierten Produkten bestand (GC/IR/NMR).

2.5) 3-Ethenyl-3-methyl-4-pentenylacetat **3f** aus **6f**. – a) Eine Lösung von 2.5 g (15 mmol) **6f** in 200 ml Hexan wurde in Gegenwart von 150 mg Katalysator A nach Methode A unter Eisbadkühlung mit 340 ml (15 mmol, 1 Äquiv.) Wasserstoff umgesetzt. Das erhaltene Produktgemisch (2.5 g) bestand zu 19% aus dem Ausgangsmaterial **6f**, zu 65% aus **3f** sowie zu 13% bzw. 3% aus weiterhydrierten Produkten (GC/IR/NMR). Weitere Hydrierungs-Versuche bei –23°C und –30°C ergaben ähnliche Produktgemische. Das Produkt **3f** wurde durch Vergleich mit einer weiter unten beschriebenen Probe identifiziert.

b) 3.0 g (18 mmol) **6f** in 200 ml Pentan wurden in Gegenwart von 50 mg Katalysator C nach Methode A mit 300 ml (13.3 mmol, 0.74 Äquiv.) Wasserstoff umgesetzt. Das nach Aufarbeitung durch Destillation erhaltene Öl (2.6 g, Sdp. 60–70°C/50 mbar (Kugelrohr) enthielt zu 38% **6f**, zu 50% **3f**, sowie zu 11% bzw. 1% weiterhydrierte Produkte (GC/IR/NMR).

2.6) Hydrierung von **6c** in Gegenwart von Chrom(II)-sulfat: Unter Argon wurden (durch ein Septum) zu 100 ml (120 mmol) einer 1.2 N Chrom(II)-sulfat-Lösung¹²⁾ 150 ml Wasser und 250 ml DMF sowie 6.9 g (50 mmol) **6c** gespritzt. Dabei sollte ein Farbumschlag von Blau nach Grün erfolgen¹²⁾, der im vorliegenden Versuch nicht beobachtet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 d bei 70°C unter Argon gerührt, ohne daß eine Farbänderung eintrat. Die Lösung wurde durch Zugabe von Salzsäure auf pH = 1 eingestellt, die sich abscheidenden organischen Phasen mit Diethylether extra-

hiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Einengen der Lösung erhielt man durch Destillation bei 40–60°C/18 mbar (Kugelrohr) 4.3 g eines Öls, das nicht aufgetrennt und charakterisiert werden konnte.

3) Darstellung der Diene 3c–g durch Abwandlung der Ester 3a, b

3.1) *3-Ethenyl-3-methyl-4-pentensäure (3a)* aus **3a**: Zu einer Lösung von 4.0 g (100 mmol) NaOH in 50 ml 30proz. Ethanol wurden 8.4 g (50 mmol) **3a** gegeben. Das Gemisch rührte man ca. 12 h bei Raumtemp., verdünnte mit 25 ml Wasser und extrahierte anschließend zweimal mit je 20 ml Diethylether. Nach Ansäuern der wäßrigen Phase mit verd. Salzsäure wurde dreimal mit je 20 ml Diethylether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 5 ml Wasser und 10 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Dabei erhielt man bei 120–122°C/25 mbar 4.7 g (67%) **3c**. – IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 3300\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ (br.), 3080, 3000, 2980, 2940, 1730–1700 (br.), 1635, 1410, 1380, 1300, 1250, 1050, 920. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.26$ (s, 3H, C_qCH₃), 2.44 (s, 2H, C_qCH₂CO₂H), 5.01 [dd, $J = 10.5/1.1$ Hz, 2H, (E)-5,5'-H], 5.04 [dd, $J = 17.4/1.1$ Hz, 2H, (Z)-5,5'-H], 5.92 (dd, $J = 17.4/10.5$ Hz, 2H, 4,4'-H), 10.97 (s, 1H, CO₂H). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 140 (1) [M⁺], 125 (9), 122 (5), 111 (14), 98 (18), 95 (46), 94 (23), 80 (100).

C₈H₁₂O₂ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.60 H 8.65

3.2) *3-Ethenyl-3-methyl-4-penten-1-ol (3d)*: Zu einer Suspension von 2.3 g (60 mmol) LiAlH₄ in 150 ml absol. Diethylether wurden unter Argon bei Eiskühlung 10.1 g (60 mmol) **3a** in 20 ml absol. Diethylether getropft. Nach beendeter Zugabe hielt man für 2 h bei Siedetemp., gab zur abgekühlten Reaktionsmischung 2.3 g Wasser, 2.3 g 2 N NaOH, 7.0 g Wasser und schließlich 20 g Natriumsulfat. Nach Überführen der Mischung in einen Soxhlet-Extraktor wurde mit absol. Diethylether extrahiert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand destilliert. Man erhielt bei 78–80°C/17 mbar 6.8 g (90%) **3d** als farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit. – IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 3340\text{ cm}^{-1}$, 3080, 2960, 2930, 2880, 1630, 1050, 1000, 915. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.09$ (s, 3H, C_qCH₃), 1.68 („t“, $J = 7.3$ Hz, 2H, C_qCH₂CH₂OH), 1.88 (br. s, 1H, OH), 3.62 („t“, $J = 7.3$ Hz, 2H, C_qCH₂CH₂OH), 4.94 [dd, $J = 10.5/1.3$ Hz, 2H, (E)-5,5'-H], 4.98 [dd, $J = 17.8/1.3$ Hz, 2H, (Z)-5,5'-H], 5.80 (dd, $J = 17.8/10.5$ Hz, 2H, 4,4'-H). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 23.1$ (q, $J = 127$ Hz, C_qCH₃), 41.9 (s, C_q), 43.0 (t, $J = 127$ Hz, C_qCH₂CH₂OH), 59.6 (t, $J = 141$ Hz, C_qCH₂CH₂OH), 112.1 (dd, $J = 158/154$ Hz, CH=CH₂), 145.3 (d, $J = 153$ Hz, CH=CH₂). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 126 (1) [M⁺], 111 (6), 108 (1), 93 (87), 91 (20), 83 (38), 82 (100), 80 (93).

C₈H₁₄O (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 75.96 H 11.13

3.3) *3-Ethenyl-3-methyl-4-pentenyl-methylether (3e)*: Unter Rühren trug man in 20 ml Hexan und 2.1 ml Wasser zunächst 40 mg (0.1 mmol) Tetrabutylammoniumiodid und dann vorsichtig 2.1 g NaOH ein. Zu dem erkalteten Zweiphasensystem tropfte man dann unter Eisbadkühlung eine Mischung von 2.5 g (20 mmol) **3d** in 2 ml Hexan. Nach Zugabe von 3.8 g (30 mmol) Dimethylsulfat wurde für 2 h bei Raumtemp. gerührt, 0.5 ml konz. NH₃-Lösung wurden zugegeben und anschließend wurde noch weitere 30 min gerührt. Die durch Phasentrennung und Ausettern der wäßrigen Phase erhaltene Lösung trocknete man mit Natriumsulfat. Vorsichtiges Abdestillieren des Lösungsmittels bei 500–700 mbar und anschließende Destillation bei 70–72°C/50 mbar ergaben 1.7 g (61%) **3e**. – IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 3080\text{ cm}^{-1}$, 2980, 2930, 2870, 2800, 1630, 1120, 1000, 915. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.11$ (s, 3H, C_qCH₃), 1.71 („t“, $J = 7.5$ Hz, 2H, C_qCH₂CH₂O), 3.29 (s, 3H,

OCH₃), 3.37 („t“, $J = 7.5$ Hz, 2H, C_qCH₂CH₂O), 4.96 [dd, $J = 10.0/1.5$ Hz, 2H, (E)-5,5'-H], 4.99 [dd, $J = 17.6/1.5$ Hz, 2H, (Z)-5,5'-H], 5.82 (dd, $J = 17.6/10.0$ Hz, 2H, 4,4'-H). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 23.3$ (q, $J = 126$ Hz, CCH₃), 39.6 (t, $J = 127$ Hz, C_qCH₂CH₂OCH₃), 41.9 (s, C_q), 58.5 (q, $J = 140$ Hz, OCH₃), 69.6 (t, $J = 140$ Hz, CH₂CH₂OCH₃), 112.0 (dd, $J = 158/154$ Hz, CH=CH₂), 145.2 (d, $J = 156$ Hz, CH=CH₂). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 140 (1) [M⁺], 125 (3), 109 (2), 108 (12), 93 (100), 82 (36), 81 (67), 79 (19).

C₉H₁₆O (140.2) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 77.31 H 11.51

3.4) *3-Ethenyl-3-methyl-4-pentenylacetat (3f)*: Eine Suspension von 0.52 g (17.4 mmol) NaH (80% in Mineralöl, je dreimal mit Benzol und Diethylether gewaschen) in 20 ml Diethylether wurde unter Argon bei kräftigem Rühren mit 2.1 g (17 mmol) **3d** in 5 ml Diethylether versetzt. Nach beendeter Zugabe erhitzte man 1 h zum Sieden und gab nach dem Abkühlen langsam 1.4 g (17.4 mmol) Acetylchlorid, gelöst in 5 ml Diethylether, zu. Es wurde eine weitere Stunde zum Sieden erhitzt und dann in der Kälte vorsichtig mit wenig eiskaltem Wasser hydrolysiert. Nach Extraktion mit Diethylether, Waschen der organischen Phasen mit NaHCO₂-Lösung und Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel vorsichtig i. Vak. entfernt und der Rückstand destilliert. Man erhielt bei 60–70°C/50 mbar (Kugelrohr) 2.68 g (94%) **3f**. – IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 3080\text{ cm}^{-1}$, 3000, 2970, 2940, 1740, 1635, 1370, 1240, 1035, 1000, 920. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.06$ (s, 3H, C_qCH₃), 1.69 (br. „t“, $J = 7.5$ Hz, 2H, C_qCH₂CH₂O₂CCH₃), 1.93 (s, 3H, O₂CCH₃), 4.00 (br. „t“, $J = 7.5$ Hz, 2H, C_qCH₂CH₂O₂CCH₃), 4.91 [dd, $J = 9.9/1.3$ Hz, 2H, (E)-5,5'-H], 4.95 [dd, $J = 18.0/1.3$ Hz, 2H, (Z)-5,5'-H], 5.73 (dd, $J = 18.0/9.9$ Hz, 2H, 4,4'-H). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.9$ (q, $J = 129$ Hz, CH₃CO₂), 23.1 (q, $J = 127$ Hz, C_qCH₃), 38.5 (t, $J = 128$ Hz, CO₂CH₂CH₂), 41.8 (s, C_q), 61.6 (t, $J = 147$ Hz, CO₂CH₂CH₂), 112.4 (dd, $J = 158/154$ Hz, CH₂=CH), 144.6 (d, $J = 153$ Hz, CH₂=CH), 170.9 (s, CO₂). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 108 (12) [M⁺ – CH₃CO₂H], 93 (100), 81 (71), 79 (51), 43 (86). Auch bei 13 eV Ionisierungsenergie wurde kein Molpeak beobachtet.

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.33 H 9.50

3.4) *3-Ethenyl-3-methyl-4-pentenol (3g)*: Analog der in Versuch 1.7. für **6g** angegebenen Vorschrift wurden mit 1.6 ml (2.33 g, 17 mmol) dest. Oxalylchlorid in 25 ml absol. CH₂Cl₂, 2.7 ml (2.97 g, 35 mmol) absol. DMSO in 5 ml absol. CH₂Cl₂ und 11 ml (8.0 g, 80 mmol) Triethylamin aus 2.0 g (15.8 mmol) **3d** in 10 ml absol. CH₂Cl₂ durch Destillation (Kugelrohr) bei 50–60°C/200 mbar 1.79 g (91%) **3g** erhalten, das noch Spuren an Ausgangsmaterial sowie der Säure **3c** enthielt. Diese ließen sich für analytische Zwecke durch Chromatographie an Kieselgel entfernen. – IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 3080\text{ cm}^{-1}$, 3000, 2970, 2930, 2740, 1720, 1635, 1000, 920. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.16$ (s, 3H, C_qCH₃), 2.37 (d, $J = 3.0$ Hz, 2H, C_qCH₂CHO), 4.96 [dd, $J = 10.6/1.2$ Hz, 2H, (E)-5,5'-H], 5.01 [dd, $J = 17.4/1.2$ Hz, 2H, (Z)-5,5'-H], 5.83 (dd, $J = 17.4/10.6$ Hz, 2H, 4,4'-H), 9.60 (t, $J = 3.0$ Hz, 1H, CHO). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 24.2$ (q, $J = 127$ Hz, C_qCH₃), 41.7 (s, C_q), 52.3 (td, $J = 130/23$ Hz, C_qCH₂CHO), 113.3 (dd, $J = 159/154$ Hz, C_qCH=CH₂), 143.6 (d, $J = 157$ Hz, C_qCH=CH₂), 202.7 (d, $J = 172$ Hz, C=O). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 124 (1) [M⁺], 123 (9), 109 (57), 96 (42), 95 (100).

C₈H₁₂O Ber. 109.06534 (C₈H₁₂O – CH₃) Gef. 109.06514 (MS)

4) *Hydrocarbonylierende Cyclisierung der Diene 3a, c–g zu den Cyclopentanonen 4*. – *Allgemeine Versuchsvorschrift*: Die Diene **3a, c–g** wurden mit den jeweils angegebenen Lösungsmittel- und Katalysatormengen <CO₂(CO)₈ bzw. [RhCl(COD)]₂¹⁹⁾ im Autoklaven (Berghof-Laborautoklav, 100 bzw. 250 ml mit Teflon-Ein-

satz, Magnetrührer) vorgelegt und nach Spülen durch dreimaliges Aufgeben eines leichten CO-Überdrucks (nicht bei den stark flüchtigen Substraten) unter den angegebenen Bedingungen umgesetzt (Druckangaben vor dem Aufwärmen, Temp.-Messung im Außenmantel des Autoklaven). Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs wurden kleine Mengen der Reaktionslösung über eine Flüssigprobenentnahme herausgedrückt und dünnstichtchromatographisch mit dem Ausgangsmaterial verglichen. Nach Ablauf der angegebenen Reaktionszeit ließ man den Autoklaven abkühlen, entspannte und überführte das Reaktionsgemisch in einen Rundkolben. Beim Stehen an der Luft (ca. 12 h) zersetzte sich das Katalysatorsystem oxidativ. Nach Einengen der Lösung (Rotationsverdampfer) und Filtrieren über eine kurze Säule mit Al_2O_3 (B, 2–3) unterwarf man das eingengte Eluat der jeweils angegebenen Aufarbeitung.

4.1) 2-(1,2-Dimethyl-3-oxocyclopentyl)essigsäure-ethylester (**4a**) durch Cyclisierung von **3a**. — a) Eine Mischung aus 1.00 g (5.90 mmol) **3a**, 25 ml Acetonitril und 3.0 ml Wasser wurde in Gegenwart von 0.06 g (0.12 mmol, 2 mol-%) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ unter 40 bar CO-Druck bei 80°C gerührt. Nach 63stdg. Reaktionszeit und auch nach Steigerung der Temp. auf 100°C und weiteren 30 h Reaktionszeit war keine Umsetzung zu erkennen [DC: Kieselgel; Hexan/Diethylether (5:1)].

b) Eine Lösung von 380 mg (2.30 mmol) **3a** und 30 mg (0.06 mmol, 2.6 mol-%) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ in 50 ml Acetonitril und 3 ml Wasser wurde 22 h unter 40 bar CO-Druck auf 165°C erhitzt. Die hellrote, homogene Lösung wurde der unter d) beschriebenen Aufarbeitung unterworfen. Durch Destillation bei 60–80°C/40 mbar (Kugelrohr) erhielt man 434 mg eines Öls, das zu 85% (GC) aus **4a** (entsprechend einer Ausb. von 81%) bestand (Charakterisierung s. u.).

c) Der unter a) beschriebene Ansatz wurde in 50 ml Acetonitril wiederholt. Nachdem unter 40 bar CO-Druck bei 100°C nach 18 h Reaktionszeit wiederum keine Umsetzung zu erkennen war (DC), wurde abgekühlt, entspannt und nach Zugabe von 50 ml Ethanol 20 h bei 40 bar CO-Druck auf 100°C erhitzt. Nach der unter d) beschriebenen Aufarbeitung erhielt man **4a** in 42proz. Ausb.

d) Zu einer Lösung von 0.18 g (0.37 mmol, 6 mol-%) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ in 15 ml Ethanol und 2.0 ml Wasser wurden 1.00 g (5.90 mmol) **3a** gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 16 h unter 30 bar CO-Druck auf 100°C erhitzt. Die nach dem Entspannen erhaltene dunkelrote Reaktionslösung nahm beim Stehen an der Luft bald eine grünliche Farbe an. Nach Filtrieren durch Al_2O_3 , Destillation bei 80–85°C/17 mbar (Kugelrohr) erhielt man 1.25 g eines farblosen Öls, das zu 68% (GC) aus **4a** (entspricht einer Ausb. von 73%) bestand. Das Rohprodukt ließ sich durch Chromatographie an Kieselgel [Hexan/Diethylether (5:1)] weiter reinigen, und man erhielt 0.60 g (51%) **4a** als Diastereomergemisch [(E):(Z) = 4:1]. — IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} , 2930, 2870, 1735, 1450, 1370, 1110, 1030. — $^1\text{H-NMR}^{15}$ (300 MHz, CDCl_3) des (E)-Isomeren (Hauptprodukt, aus dem Spektrum des Gemischs zugeordnet): δ = 0.86 (s, 3H, C_qCH_3), 0.92 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CHCH_3), 1.24 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.93 (q, J = 7.0 Hz, 1H, CHCH_3), 1.98 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.25 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.34 (d, J = 14.0 Hz, 1H, C_qCHHCO_2), 2.46 (d, J = 14.0 Hz, 1H, C_qCHHCO_2), 4.10 (q, J = 7.0 Hz, 2H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Dem (Z)-Isomeren (Nebenprodukt) lassen sich folgende Signale zuordnen: δ = 0.93 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CHCH_3), 1.22 (s, 3H, C_qCH_3), 1.23 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.90 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.98 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.98 (q, J = 7.0 Hz, 1H, CHCH_3), 2.02 (s, 2H, $\text{C}_q\text{CH}_2\text{CO}_2$), 4.11 (q, J = 7.0 Hz, 2H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) des (E)-Isomeren (Hauptprodukt des Gemischs): δ = 7.9 (q, J = 127 Hz, CHCH_3), 14.4 (q, J = 127 Hz,

$\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.7 (q, J = 125 Hz, C_qCH_3), 33.2 (t, J = 133 Hz, COCH_2CH_2), 34.9 (t, J = 133 Hz, COCH_2CH_2), 41.3 (s, C_q), 45.2 (t, J = 129 Hz, $\text{C}_q\text{CH}_2\text{CO}_2$), 53.8 (d, J = 122 Hz, COCH), 60.4 (t, J = 148 Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 171.5 (s, CO_2), 218.9 (s, CO). Dem (Z)-Isomeren (Nebenprodukt) lassen sich folgende Signale zuordnen: δ = 8.3 (q, J = 128 Hz, CHCH_3), 14.3 (q, J = 127 Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 25.8 (q, J = 125 Hz, C_qCH_3), 32.3 (t, J = 133 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 35.1 (t, J = 133 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 39.0 (t, J = 129 Hz, CH_2CO_2), 41.7 (s, C_q), 56.0 (d, J = 124 Hz, CHCH_3), 60.5 (t, J = 148 Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 171.9 (s, CO_2), 219.4 (s, CO). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 198 (8) [M^+], 183 (11), 170 (2), 153 (28), 141 (10), 125 (9), 111 (100), 110 (57).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ Ber. 198.12560 Gef. 198.12630 (MS)

e) Eine Lösung von 1.00 g (5.90 mmol) **3a** in 15 ml wasserfreiem Ethanol wurde in Gegenwart von 0.09 g (0.18 mmol, 3 mol-%) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ unter 30 bar CO-Druck auf 100°C erhitzt. Nach 7stdg. Reaktionszeit waren neben zahlreichen nicht identifizierten Produkten auch nicht umgesetztes Ausgangsmaterial zu erkennen (DC).

f) Eine Lösung von 0.50 g (2.95 mmol) **3a** in 15 ml Ethanol und 1.5 ml Wasser wurde nach Zugabe von 0.20 g (0.58 mmol, 20 mol-%) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter 50 bar CO-Druck 16 h auf 165°C erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 0.54 g eines Öls, das überwiegend (80%, GC/MS) aus dem Stereoisomergemisch von **4a** (entspricht einer Ausb. von 74%) sowie weiteren Komponenten der Massen 198 (10%), 226 (1%) und 214 (1%) bestand (GC/MS).

4.2) Versuch zur Cyclisierung von **3c**. — a) Aus einer Lösung von 0.50 g (3.60 mmol) **3c** in 25 ml Acetonitril und 1.5 ml Wasser in Gegenwart von 0.05 g (0.09 mmol, 3 mol-%) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ erhielt man nach 16stdg. Reaktionszeit bei 100°C und unter 40 bar CO-Druck nach entsprechender Aufarbeitung 84% des Ausgangsmaterials zurück (GC, IR, NMR).

b) Ein analoger Versuch in THF in Gegenwart eines Überschusses von Triethylamin führte ebenfalls nicht zu isolierbaren Cyclisierungsprodukten.

c) Eine Mischung aus 250 mg (1.78 mmol) **3c**, 25 ml Ethanol und 2.0 ml Wasser wurde in Gegenwart von 50 mg (0.10 mmol, 6 mol-%) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ unter 40 bar CO-Druck auf 100°C erhitzt. Die Säure wurde innerhalb von 4 h vollständig umgesetzt (DC-Kontrolle). Als Rohprodukt erhielt man nach entsprechender Aufarbeitung durch Chromatographie 132 mg eines farblosen Öls, dessen IR- und NMR-Daten neben einer Alkohol-Funktion keine weitere funktionelle Gruppe erkennen ließen. Eine weitere Fraktion (37 mg) enthielt geringe Mengen der Ester **3a** und **4a** (IR, NMR).

4.3) 3-(2-Hydroxyethyl)-2,3-dimethylcyclopentanon (**4d**) durch Cyclisierung von **3d**. — a) Eine Lösung von 1.60 g (13.0 mmol) **3d** in 50 ml Ethanol wurde in Gegenwart von 0.04 g (0.08 mmol, 0.6 mol-%) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ und 2.0 ml Wasser 20 h unter 30 bar CO-Druck auf 100°C erhitzt. Die hellrote Reaktionslösung wurde der üblichen Aufarbeitung unterworfen. Durch Destillation bei 75°C/17 mbar (Kugelrohr) erhielt man 1.9 g eines Rohprodukts, das zu 54% (GC) aus **4d** bestand (entspricht einer Ausb. von 51%). Durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Diethylether) eines Teils (770 mg) dieses Produkts konnten 360 mg (entspricht einer Gesamtausbeute von 44%) **4d** als Diastereomergemisch [(E):(Z) = 4:1] gewonnen werden. — IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3420 cm^{-1} , 2960, 2930, 2870, 1735, 1450, 1410, 1380, 1110, 1035. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) des im Gemisch als Hauptprodukt vorliegenden (E)-Isomeren: δ = 0.77 (s, 3H, C_qCH_3), 0.90 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CHCH_3), 1.20–2.35 (m, keine Integration möglich), 1.60 (dt, J = 13.5/7.3 Hz, 1H, CHHCH_2OH), 1.80 (dt, J = 13.5/7.3 Hz, 1H, CHHCH_2OH), 1.96 (q, J = 7.0 Hz, 1H, CHCH_3), 2.22 (ddd, J =

8.0/3.3/1.3 Hz, 1H, CH₂), 3.74 (dd, $J = 7.3/7.3$ Hz, 2H, CH₂). Dem (Z)-Isomeren lassen sich aus dem Spektrum des Gemischs folgende Signale zuordnen: $\delta = 0.91$ (d, 3H), 1.10 (s, 3H), 1.20–2.35 (m, keine Integration möglich), 1.95 (q, 1H), 2.29 (ddd, 1H), 3.65 (dd, 2H). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃) des (E)-Isomeren (Hauptprodukt): $\delta = 8.0$ (q, $J = 127$ Hz, CHCH₃), 19.4 (q, $J = 127$ Hz, C_qCH₃), 33.5 (t, $J = 129$ Hz, COCH₂CH₂), 34.9 (t, $J = 130$ Hz, COCH₂CH₂), 40.9 (s, C_q), 43.8 (t, $J = 123$ Hz, C_qCH₂CH₂OH), 54.7 (d, $J = 124$ Hz, COCH), 59.4 (t, $J = 141$ Hz, CH₂OH), 220.3 (s, CO). Für das (Z)-Isomere (Nebenprodukt) sind folgende Signale erkennbar: $\delta = 8.0$ (q, CHCH₃), 25.7 (q, C_qCH₃), 32.0 (t, COCH₂CH₂), 36.3 (t, COCH₂CH₂), 40.8 (s, C_q), 43.8 (t, C_qCH₂CH₂OH), 56.5 (d, COCH), 59.5 (t, CH₂OH), 220.7 (s, CO). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 156 (15) [M⁺], 141 (37), 138 (3), 127 (28), 123 (45), 112 (100).

C₉H₁₆O₂ Ber. 156.11503 Gef. 156.11398 (MS)

b) Eine Lösung von 0.50 g (4.00 mmol) **3d** in 50 ml Acetonitril wurde in Gegenwart von 0.04 g (0.08 mmol, 2.0 mol-%) [RhCl(COD)]₂ und 2.0 ml Wasser unter 40 bar CO-Druck 20 h auf 165 °C erhitzt. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde bei 65–75 °C/25 mbar (Kugelrohr) destilliert. Man erhielt 400 mg eines farblosen Öls, das zu 75% (GC, entspricht einer Ausb. von 48%) aus (Z)-6-Methyl-3-oxabicyclo[4.3.0]decan-9-on (**7**) bestand. Eine Reinisolierung gelang nicht. – IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 2950$ cm⁻¹, 2930, 2850, 1740, 1370, 1130, 1080. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.24$ (s, 3H, C_qCH₃), 1.47–1.58 (m, 2H, CH₂CH₂CO), 1.61–1.69 (m, 2H, CHCH₂O und CHHCH₂O), 1.80 (ddd, 1H, CHHCH₂O), 2.52–2.30 (m, 2H, CH₂CH₂CO), 3.41 (ddd, 1H, CH₂CHHO), 3.46 (dd, $J = 11.9/3.9$ Hz, 1H, CHCHHO), 3.68 (ddd, 1H, CH₂CHHO), 4.13 (dd, $J = 11.9/1.7$ Hz, 1H, CHCHHO). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): $\delta = 25.1$ (q, C_qCH₃), 33.3 (t, CH₂CH₂CO), 34.3 (t, CH₂CH₂CO), 35.0 (t, CH₂CH₂O), 36.0 (s, C_q), 54.8 (d, CHCO), 62.1 (t, CH₂CH₂O), 63.7 (t, CHCH₂O), 217.7 (s, CO). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 154 (56) [M⁺], 139 (68), 126 (52), 125 (65), 109 (65), 98 (40), 97 (59), 57 (73), 55 (100).

C₉H₁₄O₂ Ber. 154.09938 Gef. 154.09790 (MS)

c) In einem Lösungsmittelgemisch aus 25 ml Methanol und 25 ml Acetonitril wurden 0.44 g (4.00 mmol) 2,3,3-Trimethyl-1,4-pentadien (**9**) in Gegenwart von 0.04 g (0.08 mmol, 2 mol-%) [RhCl(COD)]₂ und 2.0 ml Wasser 20 h unter 40 bar CO-Druck auf 165 °C erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung der tiefroten, homogenen Lösung wurden durch Destillation bei 40–60 °C/250 mbar (Kugelrohr) 0.38 g eines Öls erhalten. Die IR- und ¹H-NMR-Spektren des Gemischs weisen auf die Bildung des bereits bekannten 2,3,3,4-Tetramethylcyclopentanons^{3c)} (**10**) hin. Daneben lassen sich keine weiteren Produkte erkennen (IR, NMR).

d) Eine Lösung von 0.50 g (3.96 mmol) **3d** in 15 ml Ethanol und 1.5 ml Wasser wurde in Gegenwart von 0.30 g (0.88 mmol, 22 mol-%) Co₂(CO)₈ unter 50 bar CO-Druck 16 h auf 165 °C erhitzt. Das nach bereits beschriebener Aufarbeitung erhaltene Öl (0.68 g) enthält überwiegend (71%, GC) **4d** (entspricht einer Ausb. von 78%) neben geringen Mengen weiterer Komponenten der Masse 156 (GC/MS).

4.4) 3-(2-Methoxyethyl)-2,3-dimethylcyclopentanon (**4e**) durch Cyclisierung von **3e**. – a) Eine Lösung von 400 mg (2.90 mmol) **3e** in 25 ml Methanol wurde in Gegenwart von 50 mg (0.10 mmol, 3.6 mol-%) [RhCl(COD)]₂ und 1.0 ml Wasser 16 h unter 40 bar CO-Druck auf 100 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung bestand aus einem schwarzen, fein verteilten Pulver sowie einer gelb-orangefarbenen Lösung, die der oben beschriebenen Aufarbeitung unterzogen wurde. Das durch Destillation bei 70–80 °C/100 mbar (Kugelrohr) erhaltene Rohprodukt (475 mg) wurde durch Säulenchromatogra-

phie [Kieselgel; Hexan/Diethylether (1:1)] getrennt; dabei erhielt man aus einer Probe von 200 mg des Rohprodukts 129 mg (entspricht einer Gesamtausbeute von 62%) **4e** als (E)/(Z)-Isomerengemisch (2:1; NMR). – IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 2980$ cm⁻¹, 2930, 2870, 2800, 1740, 1450, 1120. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) des (E)-Isomeren, aus dem Spektrum des Gemischs zugeordnet: $\delta = 0.78$ (s, 3H, C_qCH₃), 0.91 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, CHCH₃), 1.30–2.35 (m, keine Integration möglich), 1.97 (q, $J = 7.0$ Hz, 1H, CHCH₃), 3.31 (s, 3H, OCH₃), 3.46 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH₂CH₂OCH₃). Dem (Z)-Isomeren lassen sich folgende Signale zuordnen: $\delta = 0.93$ (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, CHCH₃), 1.10 (s, 3H, C_qCH₃), 1.30–2.35 (m, keine Integration möglich), 1.97 (q, $J = 7.0$ Hz, 1H, CHCH₃), 3.27 (s, 3H, OCH₃), 3.38 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH₂CH₂OCH₃). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃) des (E)-Isomeren, aus dem Spektrum des Gemischs zugeordnet: $\delta = 7.9$ (q, $J = 127$ Hz, CHCH₃), 19.4 (q, $J = 125$ Hz, C_qCH₃), 33.4 (t, $J = 123$ Hz, CH₂CH₂CO), 34.9 (t, $J = 128$ Hz, CH₂CH₂CO), 40.4 (t, $J = 124$ Hz, CH₂CH₂OCH₃), 40.9 (s, C_q), 54.6 (d, $J = 124$ Hz, COCH), 58.6 (q, $J = 141$ Hz, OCH₃), 69.3 (t, $J = 139$ Hz, CH₂CH₂OCH₃), 220.3 (s, CO). Dem (Z)-Isomeren lassen sich folgende Signale zuordnen: $\delta = 8.0$ (q, $J = 127$ Hz, CHCH₃), 25.8 (q, $J = 125$ Hz, C_qCH₃), 32.0 (t, $J = 129$ Hz, CH₂CH₂CO), 33.1 (t, $J = 123$ Hz, CH₂CH₂CO), 35.0 (t, $J = 128$ Hz, CH₂CH₂OCH₃), 40.8 (s, C_q), 56.4 (d, $J = 125$ Hz, COCH), 58.5 (q, $J = 141$ Hz, OCH₃), 69.5 (t, $J = 139$ Hz, CH₂CH₂OCH₃), 220.5 (s, CO). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 170 (2) [M⁺], 155 (17), 125 (7), 123 (27), 111 (100).

C₁₀H₁₈O₂ – CH₃ Ber. 155.10723 Gef. 155.10660 (MS)

b) Eine Lösung von 280 mg (2.00 mmol) **3e** und 20 mg (0.04 mmol, 2 mol-%) [RhCl(COD)]₂ in 25 ml Acetonitril und 1.0 ml Wasser wurde unter 40 bar CO-Druck 22 h auf 165 °C erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation bei 70–80 °C/100 mbar (Kugelrohr) erhielt man 501 mg eines Öls, das zu 58% **4e** (GC, entspricht einer Gesamtausbeute von 85%) enthielt.

4.5) [2-(1,2-Dimethyl-3-oxocyclopentyl)ethyl]acetat (**4f**) durch Cyclisierung von **3f**. – a) Eine Lösung von 1.00 g (5.90 mmol) **3f** in 50 ml Ethanol wurde in Gegenwart von 0.04 g (0.08 mmol, 1.3 mol-%) [RhCl(COD)]₂ und 4.0 ml Wasser 16 h bei 100 °C unter 30 bar CO-Druck umgesetzt. Die übliche Aufarbeitung ergab durch Destillation bei 70–80 °C/20 mbar (Kugelrohr) 0.86 g eines Öls, das zu 72% (GC) aus den (E)/(Z)-Isomeren (4:1; NMR) von **4f** (entspricht einer Ausbeute von 53%) bestand. Das Produkt ließ sich durch Säulenchromatographie [Kieselgel; Hexan/Diethylether (1:1)] weiter reinigen. – IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 2970$ cm⁻¹, 2940, 2880, 1745–1735, 1445, 1370, 1240, 1040. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) des (E)-Isomeren (Hauptprodukt, aus dem Spektrum des Gemischs zugeordnet): $\delta = 0.72$ (s, 3H, C_qCH₃), 0.83 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, CHCH₃), 1.20–2.30 (m, keine Integration möglich), 1.94 (s, 3H, CH₃CO₂), 4.09 („t“, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH₂O₂C). Dem (Z)-Isomeren können folgende Signale zugeordnet werden: $\delta = 0.85$ (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, CHCH₃), 1.05 (s, 3H, C_qCH₃), 1.20–2.30 (m, keine Integration möglich), 1.92 (s, 3H, CO₂CH₃), 4.01 („t“, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH₂O₂C). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃) des (E)-Isomeren (aus dem Spektrum des Gemischs zugeordnet): $\delta = 7.9$ (q, $J = 127$ Hz, CHCH₃), 19.1 (q, $J = 124$ Hz, C_qCH₃), 21.0 (q, $J = 129$ Hz, CH₃CO₂), 33.3 (t, $J = 130$ Hz, COCH₂CH₂), 34.8 (t, $J = 129$ Hz, COCH₂CH₂), 39.5 (t, $J = 126$ Hz, C_qCH₂CH₂), 40.9 (s, C_q), 54.6 (d, $J = 124$ Hz, COCH), 61.2 (t, $J = 146$ Hz, CO₂CH₂CH₂), 170.9 (s, CO₂), 219.5 (s, CO). Dem (Z)-Isomeren lassen sich folgende Signale zuordnen: $\delta = 8.1$ (q, $J = 126$ Hz, CHCH₃), 21.0 (q, $J = 129$ Hz, CO₂CH₃), 25.4 (q, $J = 127$ Hz, C_qCH₃), 31.8 (t, $J = 126$ Hz, C_qCH₂CH₂), 32.0 (t, $J = 130$ Hz, COCH₂CH₂), 34.8 (t, $J = 129$ Hz, COCH₂CH₂), 40.7 (s, C_q), 56.3 (d, $J = 127$ Hz, COCH), 61.3 (t, $J = 146$ Hz, CO₂CH₂CH₂), 170.9 (s, CO₂), 220.0 (s, CO). – MS

(EI, 70 eV): m/z (%) = 198 (3) [M^+], 183 (1), 169 (3), 156 (5), 141 (9), 138 (8), 127 (61), 123 (74), 111 (100). – MS (EI, 15 eV): m/z (%) = 198 (1), 183 (1), 111 (100).

$C_{11}H_{18}O_3$ Ber. 198.12560 Gef. 198.12668 (MS)

Ber. 138.10447 ($C_{11}H_{18}O_3 - C_2H_4O_2$) Gef. 138.10468 (MS)

b) Eine Lösung von 0.5 g (3.00 mmol) **3f** in 15 ml Ethanol wurde in Gegenwart von 0.4 g (1.17 mmol, 39 mol-%) $Co_2(CO)_8$ und 1.5 ml Wasser 16 h unter 50 bar CO-Druck auf 165°C erhitzt. Nach Aufarbeitung erhielt man durch Destillation bei 70–80°C/30 mbar (Kugelrohr) 0.4 g eines Öls, das im IR-Spektrum neben einer Bande bei 1740 cm^{-1} (CO) auch eine bei 3400 cm^{-1} (OH) aufwies. Das Gemisch bestand zu 66% (GC/MS) aus den Isomeren von **4d** (entspricht einer Ausb. von 33%) sowie zu 11% aus den Isomeren von **4f** (entspricht einer Gesamtausb. von ca. 40% an Cyclisierungsprodukten). Daneben liegen Spuren weiterer Produkte der Massen 156 und 198 vor.

4.6) *Versuch zur Cyclisierung von 3g*: Eine Lösung von 360 mg (2.90 mmol) **3g** in 25 ml Ethanol wurde in Gegenwart von 40 mg (0.08 mmol, 2.7 mol-%) $[RhCl(COD)]_2$ und 2.0 ml Wasser 16 h unter 30 bar CO-Druck auf 100°C erhitzt. Die übliche Aufarbeitung ergab durch Destillation bei 50–70°C/100 mbar (Kugelrohr) 161 mg eines Öls, das aus einer Vielzahl von Komponenten bestand [IR (Film): $\tilde{\nu} = 3400\ cm^{-1}$, 2970, 2930, 2870, 1740, 1450]. – GC/MS (EI, 70 eV) des Hauptprodukts: $m/z = 154, 139, 136, 121, 111$. Nebenprodukte: a) $m/z = 182, 167, 136$; b) $m/z = 126, 111, 98, 93$; c) $m/z = 198, 183, 153, 111$. Die Auftrennung des Produktgemischs und Reinisolierung der Komponenten gelang nicht.

5) Versuche zur hydrocarbonylierenden Cyclisierung der Pentenine 6

5.1) *Umsetzung von 6a*. – a) Eine Lösung von 1.00 g (6.0 mmol) **6a** in 50 ml Ethanol wurde in Gegenwart von 0.05 g (0.1 mmol, 1.7 mol-%) $[RhCl(COD)]_2$ und 3.0 ml Wasser 18 h bei 100°C unter 40 bar CO-Druck gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man bei 50–70°C/20 mbar (Kugelrohr) 0.55 g eines Öls, das aus einer Vielzahl von Komponenten bestand (GC), die nicht weiter aufgetrennt wurden [IR (Film): $\tilde{\nu} = 1740\ cm^{-1}$].

b) Der gleiche Versuch wurde mit 50 ml Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt. Dabei setzte sich **6a** bei 100°C innerhalb von 20 h nicht um (DC). Auch nach Temp.-Erhöhung auf 120°C (18 h) und 140°C (19 h) war das Ausgangsmaterial noch vorhanden. Es wurde für weitere 4 d bei 140°C belassen, dabei reagierte der Ester **6a** vollständig ab, Cyclisierungsprodukte waren jedoch nicht nachweisbar.

c) Eine analoge Umsetzung von 1.66 g (10 mmol) **6a** in 70 ml Aceton, zusammen mit 0.05 g (0.1 mol, 1 mol-%) $[RhCl(COD)]_2$ unter 30 bar H_2 - und 40 bar CO-Druck (21 h, 120°C) ergab nach entsprechender Aufarbeitung durch Destillation bei 50–70°C/25 mbar (Kugelrohr) 0.20 g eines Öls, das zu 46% aus **4a** bestand (GC, entspricht einer Ausb. von 5%).

5.2) *Umsetzung von 6d*: Eine Lösung von 1.24 g (10.0 mmol) **6d** und 0.06 g (0.11 mmol, 1.1 mol-%) $[RhCl(COD)]_2$ in 70 ml Aceton wurde unter 40 bar CO-Druck und 30 bar H_2 -Druck 6 h auf 120°C erhitzt. Danach hatte sich das Ausgangsmaterial vollständig umgesetzt (DC). Durch die übliche Aufarbeitung ließen sich zwei Fraktionen gewinnen, deren Bestandteile jedoch nicht identifiziert werden konnten: *Fraktion I* (0.47 g, Öl): IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 2960\ cm^{-1}$, 2940, 2870, 1740, 1700, 1450, 1380; *Fraktion II* (0.03 g, Öl): $\tilde{\nu} = 3400\ cm^{-1}$, 2960, 2940, 2870, 1725, 1700, 1630, 1450, 1380.

5.3) *Umsetzung von 6e*: Eine Lösung von 1.38 g (10.0 mmol) **6e** und 0.06 g (0.11 mmol, 1.1 mol-%) $[RhCl(COD)]_2$ in 70 ml Aceton wurde unter 40 bar CO-Druck und 30 bar H_2 -Druck 22 h auf

120°C erhitzt. Während dieser Zeit reagierte der Ether **6e** vollständig ab (DC). Das Reaktionsgemisch ergab nach der üblichen Aufarbeitung 0.08 g (4%) **4e**, das durch Vergleich mit der oben beschriebenen Probe identifiziert wurde (IR, NMR).

5.4) *Umsetzung von 6f*: Eine Lösung von 1.00 g (6.00 mmol) **6f** in 25 ml Acetonitril wurde in Gegenwart von 0.02 g (0.04 mmol, 0.7 mol-%) $[RhCl(COD)]_2$ und 1.0 ml Wasser 16 h bei 100°C unter 30 bar CO-Druck gerührt. Das erhaltene Rohprodukt (1.40 g) bestand zu 67% aus dem Ausgangsmaterial und zahlreichen weiteren Produkten in jeweils geringen Anteilen (GC).

CAS-Registry-Nummern

3a: 31688-92-3 / **3b**: 124318-54-3 / **3c**: 124318-58-7 / **3d**: 124318-55-4 / **3e**: 124318-56-5 / **3f**: 124318-57-6 / **3g**: 124318-59-8 / (*E*)-**4a**: 124318-60-1 / (*Z*)-**4a**: 124318-61-2 / (*E*)-**4d**: 124318-62-3 / (*Z*)-**4d**: 124318-63-4 / (*E*)-**4e**: 124318-65-6 / (*Z*)-**4e**: 124318-66-7 / (*E*)-**4f**: 124318-67-8 / (*Z*)-**4f**: 124318-68-9 / **6a**: 124318-48-5 / **6b**: 124318-49-6 / **6c**: 124318-50-9 / **6d**: 62117-93-5 / **6e**: 124318-51-0 / **6f**: 124318-52-1 / **6g**: 124318-53-2 / **7**: 124318-64-5 / **9**: 756-02-5 / **10**: 16724-48-4

- ¹⁾ Teil 6: P. Eilbracht, M. Acker, G. Hüttmann, I. Winkels, *Chem. Ber.* **122** (1989) 159.
- ²⁾ J. Falbe (Hrsg.), *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer Verlag, Heidelberg 1980.
- ³⁾ ^{3a)} P. Eilbracht, M. Acker, W. Totzauer, *Chem. Ber.* **116** (1983) 238. – ^{3b)} P. Eilbracht, E. Balß, M. Acker, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 1131. – ^{3c)} P. Eilbracht, E. Balß, M. Acker, *Chem. Ber.* **118** (1985) 825. – ^{3d)} P. Eilbracht, M. Acker, I. Hädrich, *Chem. Ber.* **121** (1988) 519. – ^{3e)} P. Eilbracht, M. Acker, B. Rosenstock, *Chem. Ber.* **122** (1989) 151.
- ⁴⁾ P. Eilbracht, G.-E. Hüttmann, R. Deußen, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1063, nachstehend.
- ⁵⁾ R. V. Stevens, N. Beaulieu, W. H. Chan, A. R. Daniewski, T. Takeda, A. Waldner, P. G. Willard, U. Zutter, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1039.
- ⁶⁾ H. M. Colquhoun, J. Holton, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *New Pathways for Organic Synthesis*, Plenum Press, New York 1984.
- ⁷⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. F.-W. Grevels und Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr für die präparativ-gaschromatographische Trennung dieses Produkts.
- ⁸⁾ ^{8a)} D. V. Sokol'skii, T. O. Omarkulov, L. K. Zhubanova, Z. Mukataev, N. I. Popov, *Zh. Org. Khim.* **23** (1987) 1430 [*Chem. Abstr.* **108** (1987) 166935g]. – ^{8b)} L. K. Zhubanova, T. O. Omarkulov, K. K. Nurgozhaev, V. A. Shoshenkova, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **30** (1987) 83 [*Chem. Abstr.* **108** (1987) 55301c]. – ^{8c)} L. K. Zhubanova, T. O. Omarkulov, D. V. Sokol'skii, *Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Khim.* **1986**, 18 [*Chem. Abstr.* **106** (1986) 195833m].
- ⁹⁾ G. W. H. Cheeseman, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2031.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} A. I. Zakharova, G. D. Ilna, *J. Gen. Chem. USSR* **34** (1964) 1391. – ^{10b)} A. Butenandt, E. Hecker, *Angew. Chem.* **73** (1961) 349. – ^{10c)} A. Butenandt, E. Hecker, M. Hopp, W. Koch, *Liebigs Ann. Chem.* **658** (1962) 39. – ^{10d)} A. Hendrick, *Tetrahedron* **33** (1977) 1845.
- ¹¹⁾ ^{11a)} E. C. Ashby, J. J. Lin, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4481. – ^{11b)} B. Ganem, J. O. Osby, *Chem. Rev.* **86** (1986) 763.
- ¹²⁾ ^{12a)} C. E. Castro, W. W. Kray, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2768. – ^{12b)} C. E. Castro, R. D. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4358.
- ¹³⁾ A. T. Babayan, R. B. Minasyan, G. B. Bagdasaryan, M. G. Indzhikyan, *Arm. Khim. Zh.* **23** (1970) 942 [*Chem. Abstr.* **74** (1970) 99376q].
- ¹⁴⁾ G. Giordano, R. Crabtree, *Inorg. Synth.* **19** (1979) 218.
- ¹⁵⁾ Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. Schumann für die Messung und Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums dieses Produkts.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} P. Hong, T. Mise, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **334** (1987) 129. – ^{16b)} T. Mise, P. Hong, H. Yamazaki, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 238.

[318/89]