

Hydrocarbonylierende Cyclisierung von Dienen, 8¹⁾

Cyclisierung von 1,4-Dienen mit funktionellen Gruppen in 3-Stellung

Peter Eilbracht*, Gerd-Erich Hüttmann und Rainer Deußen

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

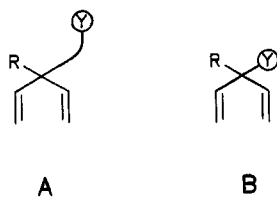
Eingegangen am 3. Oktober 1989

Key Words: Carbonylation of 1,4-dienes / Catalysis, cobalt and rhodium / Cyclopentenone derivatives**Hydrocarbonylating Cyclization of Dienes, 8¹⁾. – Cyclization of 1,4-Dienes with Functional Groups in 3-Position**

1,4-Dienes **1a–i** with functional groups at C-3 were synthesized and treated under the conditions of metal-catalyzed hydrocarbonylating cyclization. Under the usual conditions no cyclization products could be isolated. Modifications of the reaction conditions did not lead to the expected cyclopentanones of type **2** or **3** either. Instead, the original functional groups are split off. Depending on the reaction conditions, either the non-functionalized 2-cyclopentenones **5**, the cyclo-

pentanones **6**, or the 2-cyclopentenones **7** with a functional group introduced from the solvent into the 2-methyl group are obtained. These unexpected products of type **7** at least formally correspond to allylic rearrangement products of the expected but not observed type-3 *exo*-methylenecyclopentanones. The mechanism of the formation of these products is discussed.

In den vorausgegangenen Untersuchungen¹⁾ war geklärt worden, wie sich funktionelle Gruppen in einer C-3-Seitenkette von 1,4-Dienen des Typs **A** auf die hydrocarbonylierende Cyclisierung zu substituierten Cyclopentanonen auswirken. In dieser Arbeit sollen nun 1,4-Diene des Typs **B** mit einer Heterofunktion direkt an C-3 dargestellt und den Cyclisierungsbedingungen unterworfen werden.

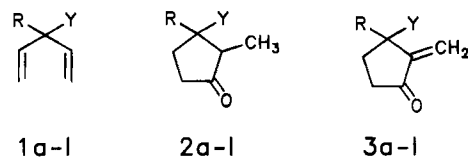


Als Modellsubstrate des Typs **B** wurden die 1,4-Diene **1a–i** ausgewählt, die nach dem üblichen Reaktionsprinzip^{1,2)} die funktionell substituierten Cyclopentanone **2a–i** oder die entsprechenden ungesättigten Systeme **3a–i** mit einer *exo*-Methylen-Gruppe liefern sollten. Zum Vergleich wurden auch die Diene **1k,l**, die keine weiteren funktionellen Gruppen tragen, unter analogen Bedingungen umgesetzt.

Darstellung der Diene 1

Das Dien **1a**³⁾ kann aus dem käuflichen⁴⁾ (oder durch Umsetzung von Methylvinylketon mit Natriumacetylid darstellbaren⁵⁾ 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol (**4a**) durch partielle Hydrierung erhalten werden^{3b)}. Die direkte Darstellung aus Essigsäureestern^{3a)} bzw. Methylvinylketon mit Vinylmagnesiumhalogeniden oder analogen Reagenzien ist ebenfalls möglich, führt jedoch bei mäßigen Ausbeuten zu Nebenprodukten. Auch die entsprechende Herstellung von **1e** ausgehend von Valeriansäure⁶⁾ gelingt nur in mäßigen Ausbeu-

ten und erfordert aufwendige und verlustreiche Trennoperationen.

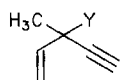


	R	Y
a	Me	OH
b	Me	OMe
c	Me	OAc
d	Me	OSiMe ₃
e	Bu	OH
f	H	OH
g	H	OMe
h	H	OAc
i	H	OSiEt ₃
k	H	H
l	H	Me

Die Diene **1b,c** wurden nicht direkt aus **1a** durch Abwandlung der funktionellen Gruppe gewonnen, da sich die Umwandlungen der doppelt allylischen Hydroxy-Gruppe in **1a** als schwierig erwies. Die Silylierung von **1a** mit Hexamethyldisilazan nach der Methode von Koerner⁷⁾ gelingt dagegen in guten Ausbeuten.

Die Diene **1b–d** lassen sich durch Abwandlung des Pentenins **4a** und nachfolgende partielle Hydrierung der Pentenine **4b–d** darstellen. So wird aus **4a** der noch nicht beschriebene Methylether **4b** und daraus das bereits bekannte, jedoch auf anderem Wege erhaltene⁸⁾ Dien **1b** gewonnen. Analog liefert die Acylierung des Alkohols **4a** das bereits auf ähnliche Weise hergestellte Pentenin **4c**⁹⁾ und dessen

nachfolgende partielle Hydrierung das Dien **1c**. Entsprechend wird durch *O*-Silylierung von **4a** und Hydrierung des resultierenden Pentenins **4d** das Dien **1d** synthetisiert.



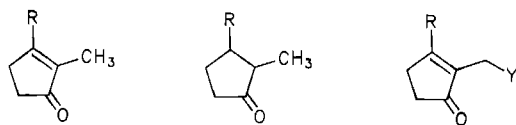
- 4a** Y = OH
4b Y = OMe
4c Y = OAc
4d Y = OSiMe₃

Wie schon bei früheren Versuchen zur partiellen Hydrierung von Penteninen¹¹ mit verschiedenen vergifteten Palladium-Katalysatoren und anderen speziellen Hydrier-Katalysatoren ist auch die Hydrierung der Systeme des Typs **4** nicht selektiv durchzuführen. Es ist keine Abstufung der Hydrierungs-Geschwindigkeit der Acetylen-Einheit im Vergleich zur Weiterhydrierung der Doppelbindungen erkennbar. Die Diene **1b–d** lassen sich daher auf diesem Wege nur im Gemisch mit geringen Mengen ihrer Ausgangsmaterialien und weiter hydrierten Produkten gewinnen und zur Cyclisierung einsetzen. Eine Abtrennung derartiger Nebenprodukte ist zwar prinzipiell möglich, jedoch aufwendig und für die vorliegenden Untersuchungen nicht in jedem Falle erforderlich¹¹.

Das Dien **1f** ist bereits beschrieben und wurde durch Umsetzung von Ameisensäure-ethylester mit Vinylmagnesiumhalogenid erhalten^{3a,10}. Die Darstellung aus Acrolein und Vinylmagnesiumhalogenid ist offensichtlich ungünstiger^{10,11b}. Das Dien **1f** liefert durch Veretherung und Acylierung die Diene **1g**¹¹ und **1h**^{11b,c}. Der Silylether **1i** ist käuflich¹², ebenso die zu Vergleichszwecken erforderlichen Diene **1k**¹³ und **1l**¹⁴.

Reaktion der 1,4-Diene vom Typ 1 unter Hydrocarbonylierungs-Bedingungen

Zur Überprüfung des Einflusses funktioneller Gruppen in C-3-Stellung von 1,4-Dienen auf die hydrocarbonylierende Cyclisierung wurden die Diene **1** den entsprechenden Bedingungen unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.



- 5a** R=nBu **6a** R=nBu **7a** R=nBu Y=OEt
5b R=Me **6b** R=Me **7b** R=Me Y=OEt
5c R=H **6c** R=H **7c** R=H Y=OEt
7d R=Me Y=OMe

Dabei ließ sich feststellen, daß sich das 1,4-Dien-3-ol **1e** unter den bei nichtfunktionalisierten Substraten erfolgreich angewandten Bedingungen^{2d–f} mit [RhCl(COD)]₂ in Acetonitril/Wasser nicht zu den erwarteten Cyclopentanonen des Typs **2** oder **3** cyclisieren läßt. Es konnten bei einer entsprechenden Umsetzung keine Carbonylierungs-Produkte gefunden werden (Versuch 7.2b). Setzt man der Reaktionsmischung jedoch geringe Mengen Triethylamin zu, so erhält man unter sonst analogen Bedingungen bei gleich-

Tab. 1. Reaktion der 1,4-Diene vom Typ 1 unter Hydrocarbonylierungs-Bedingungen

Vers.-Nr.	Dien	Kat. ^{a)} (mol-%)	Bedingungen	Produkt	Ausb. in %
7.1a	1a	Rh (0.7)	EtOH, H ₂ O, NEt ₃ /30 bar CO/120°C/16 + 52 h	7b	40
7.1b	1a	Rh (2.5)	MeCN, H ₂ O, NEt ₃ / 40 bar CO/100°C/16 h	5b 6b	10 1
7.2a	1e	Rh (1.6)	MeCN, H ₂ O, NEt ₃ / 40 bar CO/100°C/16 h	5a	18
7.2b	1e	Rh (1.6)	MeCN, H ₂ O/40 bar CO, 120, 160°C/16 h	^{b)}	
7.2c	1e	Rh (1.0)	EtOH, H ₂ O, NEt ₃ / 30 bar CO/120°C/38 h	7a	39
7.3a	1f	Rh (0.8)	EtOH, H ₂ O, NEt ₃ / 40 bar CO/120°C/16 h	7c	16
7.3b	1f	Rh (0.8)	MeCN, H ₂ O, NEt ₃ / 40 bar CO/120°C/16 h	^{b)}	
7.4a	1b	Rh (0.9)	MeOH, H ₂ O, NEt ₃ / 40 bar CO/120°C/15 h	7d	29
7.4b	1b	Rh (0.9)	MeOH, H ₂ O/ 40 bar CO/120°C/15 h	^{c)}	
7.4c	1b	Rh (0.9)	MeOH/ 40 bar CO/120°C/15 h	^{d)}	
7.4d	1b	Rh (0.9)	MeCN, H ₂ O/ 40 bar CO/120°C/15 h	^{b)}	
7.4e	1b	Co (13)	EtOH, H ₂ O, NEt ₃ / 50 bar CO/165°C/16 h	^{b)}	
7.5	1g	Rh (0.9)	EtOH, H ₂ O, NEt ₃ / 40 bar CO/120°C/20 h	7c	29
7.6a	1c	Rh (2.4)	MeCN, H ₂ O/ 40 bar CO/120°C/16 h	^{d)}	
7.6b	1c	Rh (1.7)	EtOH, H ₂ O, NEt ₃ / 40 bar CO/120°C/16 h	^{e)}	
7.7a	1h	Rh (1.4)	EtOH, H ₂ O/ 40 bar CO/120°C/18 h	^{e)}	
7.7b	1h	Rh (1.4)	EtOH, H ₂ O, NEt ₃ / 40 bar CO/120°C/18 h	^{e)}	
7.8	1d	Rh (0.4)	EtOH, H ₂ O/ 45 bar CO/120°C/24 h	7b	46 ⁰
7.9	1i	Rh (0.9)	EtOH, H ₂ O, NEt ₃ / 40 bar CO/120°C/20 h	7c	50
7.10	1k	Rh (0.5)	MeOH, H ₂ O, NEt ₃ / 40 bar CO/120°C/16 h	5c 6c	16 6
7.11	1l	Rh (1.0)	MeOH, H ₂ O, NEt ₃ / 40 bar CO/120°C/70 h	5b	26

^{a)} „Rh“ = [RhCl(COD)]₂; „Co“ = Co₂(CO)₈. — ^{b)} Kein Carbonylierungs-Produkt. — ^{c)} Wenig Carbonylierungs-Produkt. — ^{d)} Keine Umsetzung. — ^{e)} Zahlreiche Produkte. — ⁰ Und gesättigte Produkte.

zeitiger Abspaltung der funktionellen Gruppe das bereits bekannte Cyclopentenon **5a**¹⁵ in 18proz. Ausbeute (Versuch 7.2a). Führt man dagegen die Umsetzung des Diens **1e** statt in Acetonitril in Ethanol (in Gegenwart von Wasser, Triethylamin und [RhCl(COD)]₂) unter sonst gleichen Bedingungen durch, so gewinnt man das funktionalisierte Cyclopentenon **7a** in 39proz. Ausbeute (Versuch 7.2c).

In analoger Weise werden aus dem Dienol **1a** in Acetonitril/Wasser/Triethylamin die Cyclisierungsprodukte **5b**¹⁶ und **6b**¹⁷ (Gesamtausbeute 11%, 17:1) erhalten (Versuch 7.1b), während die Umsetzung in Ethanol/Triethylamin in 40proz. Ausbeute das Cyclopentenon **7b** ergibt (Versuch 7.1a). Im Einklang hiermit liefert das Dien **1f** in Ethanol in

mäßiger Ausbeute (16%) das Cyclopentenon **7c** (Versuch 7.3a), während in Acetonitril unter analogen Bedingungen kein Cyclisierungsprodukt isoliert werden kann (Versuch 7.3b).

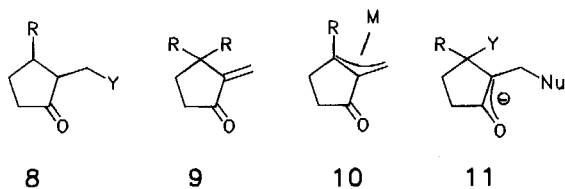
Die Umsetzung von **1b** in Methanol in Gegenwart von Wasser, Triethylamin und $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ führt in 29proz. Ausbeute zum bereits bekannten Cyclopentenon **7d**¹⁸⁾ (Versuch 7.4a). Analoge Versuche ohne die Zusätze von Wasser oder Triethylamin (Versuche 7.4b,c) oder eine Umsetzung in Acetonitril (Versuch 7.4d) ergeben keine Cyclisierungsprodukte. Ebenso können bei einer entsprechenden Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Katalysatorvorläufer keine Cyclisierungsprodukte von **1b** erhalten werden (Versuch 7.4e).

Der Methylether **1g** liefert in Ethanol/Wasser/Triethylamin mit $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ das Cyclopentenon **7c** in 29proz. Ausbeute (Versuch 7.5). Das gleiche Produkt läßt sich in besseren Ausbeuten (50%) unter analogen Bedingungen aus dem Silylether **1i** erhalten (Versuch 7.9). Die entsprechende Umsetzung des Silylethers **1d** zu **7b** (Versuch 7.8) führt ebenfalls zu etwas besseren Ausbeuten als die ausgehend von **1a**. Bei den analogen Umwandlungen der 3-O-Acyl-Diene **1c** und **1h** lassen sich keine einheitlichen Carbonylierungs-Produkte isolieren (Versuche 7.6a,b und 7.7a,b).

Entsprechende Umsetzungen der funktionalisierten Pentenine des Typs **4** lassen nach den vorausgegangenen Untersuchungen an ähnlichen Systemen¹⁾ keine Produktbildung unter hydrocarbonylierender Cyclisierung erwarten.

Diskussion der Bildung der Cyclopentenone vom Typ 7

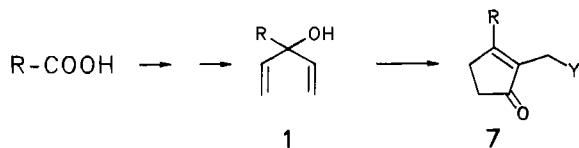
Die Umsetzungen der in 3-Stellung funktionalisierten Diene des Typs **1** liefern nach den vorliegenden Befunden unter den Bedingungen der hydrocarbonylierenden Cyclisierung nicht die nach dem üblichen Reaktionsprinzip zu erwartenden Cyclopentanone vom Typ **2** oder **3**. Vielmehr werden die vorgegebenen Heterofunktionen ($-\text{OH}$, $-\text{OR}$ oder $-\text{OSiR}_3$) abgespalten. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel und den Reaktionsbedingungen werden entweder die cyclischen Ketone des Typs **5** bzw. **6** gebildet oder man erhält (in Alkoholen als Lösungsmittel) die Cyclopentenone des Typs **7** mit einer aus dem Solvens neu eingebauten Heterofunktion in der 2-Methyl-Gruppe dieser Produkte. Kontrollversuche mit den Dienen **1k** und **1l** unter analogen Bedingungen lehren, daß bei diesen Substraten keine Heterofunktion aus dem Lösungsmittel in das Produkt inkorporiert wird. Somit ist anzunehmen, daß die Anwesenheit einer funktionellen Gruppe im Ausgangsmaterial für den Einbau des Lösungsmittels Voraussetzung ist. Gesättigte Cyclopentanone des Typs **8** werden nur in untergeordnetem Maße beobachtet und sind vermutlich auf nachfolgende Hydrierung der Primärprodukte **7** zurückzuführen.



Die Bildung ungesättigter Produkte des Typs **5** bei der hydrocarbonylierenden Cyclisierung von 1,4-Pentadienen ist auch bei früheren Untersuchungen schon beobachtet worden^{2d-f,19)}. Diese Produkte werden jedoch unter den Reaktionsbedingungen der Cyclisierung leicht zu den gesättigten Analoga **6** hydriert^{2d)}. So wurde auch bei der Umsetzung von 1,4-Pentadien (**1k**) unter anderen Reaktionsbedingungen das Cyclopentenon **5c** stets nur als Nebenprodukt isoliert¹⁹⁾. Die Anwesenheit von Triethylamin fördert nach den vorliegenden Befunden offensichtlich die Bildung dieser Produkte, nicht aber deren Weiterhydrierung (bei der Verwendung von Eisencarbonylen fördert die Anwesenheit von Aminen dagegen die Hydrierung^{20a,b)}). Setzt man 1,4-Diene mit einem quartären Zentrum in C-3 ein, so können Produkte des Typs **5** ohne C-C-Bindungsspaltung nicht gebildet werden. Stattdessen hatten wir in früheren Arbeiten^{2d)} in Abhängigkeit von den Bedingungen unterschiedliche Anteile an ungesättigten Produkten des Typs **9** erhalten. Da derartige Verbindungen mit einer exocyclischen Doppelbindung metallkatalysiert vollständig zu 2-Cyclopentenonen isomerisieren²¹⁾, wenn sie kein quartäres Zentrum in C-3 besitzen, können sie als Primärprodukte der hydrocarbonylierenden Cyclisierung betrachtet werden. Dies läßt weitergehende Rückschlüsse auf den gesamten Reaktionsverlauf solcher Umwandlungen zu^{2d)}.

Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Cyclopentenone **7** müssen im Vergleich zu diesen Befunden offensichtlich nach einem komplizierteren Reaktionsmechanismus gebildet worden sein. Die Produkte entsprechen zumindest formal Substitutions- bzw. Allyl-Umlagerungs-Produkten der erwarteten, jedoch nicht beobachteten Cyclopentanone **3**. Eine direkte, intramolekulare Allyl-Umlagerung dieser Systeme muß jedoch ausgeschlossen werden, da die in die exocyclische Position neu eingebaute Funktion stets aus einem nucleophilen Lösungsmittel kommt, und in dessen Abwesenheit keine Bildung derartiger Produkte erfolgt. Die unterschiedlichen Ausbeuten bei der Bildung des gleichen Produkts aus verschiedenen Ausgangsmaterialien mit unterschiedlichen Austrittsgruppen lassen jedoch auf ein Mitwirken der vorgegebenen und dann abgespaltenen Funktion auf das Reaktionsgeschehen schließen. Vermutlich spielt deren Austrittsfähigkeit eine Rolle. Wir nehmen daher an, daß Cyclopentanone des Typs **3** mit einer exocyclischen Doppelbindung als Primärprodukt der Cyclisierung gebildet werden. Diese können dann metallinduziert in Allyl-Komplexe des Typs **10** umgewandelt werden und durch nucleophilen Angriff in der exocyclischen Allyl-Position die beobachteten Produkte des Typs **7** ausbilden. Denkbar wäre auch der vorgeschaltete nucleophile Angriff des Lösungsmittels auf die durch die benachbarte Carbonyl-Gruppe aktivierte exocyclische Methylen-Gruppe. Die anschließende Stabilisierung des gebildeten Enolats **11** durch Austritt der funktionellen Gruppe am Ring führt zur Ausbildung eines thermodynamisch günstigeren isomeren Cyclopentenons vom Typ **7**. Wieweit die Nucleophilie der neu eingebauten Funktion für die Produktbildung entscheidend ist, müssen Konkurrenzversuche in Anwesenheit unterschiedlicher protischer Donormoleküle zeigen. Das für die Umwandlungen

erforderliche Triethylamin dürfte dabei als Base zur Erzeugung stärkerer Nucleophile aus dem protischen Lösungsmittel dienen, kann andererseits aber auch, wie in vergleichbaren Fällen²⁰, an der bei Umwandlungen dieses Typs erforderlichen Bildung von Metallhydriden im System Metall/CO/H₂O beteiligt sein.



Die vorliegenden Untersuchungen bieten einen neuen Zugang zu exocyclisch funktionalisierten Cyclopentenonen **7** ausgehend von 1,4-Dienen **1** mit einer Heterofunktion an C-3. Da diese unter anderem auch aus Carbonsäuren durch doppelte Vinylierung gebildet werden können, bietet dieses Syntheseprinzip die Möglichkeit, aus langkettigen Fettsäuren in einem Schritt funktionalisierte Bausteine für cyclopentanoide Systeme mit unterschiedlichen Seitenketten und weiteren funktionellen Gruppen darzustellen. Für eine präparative Anwendung des Reaktionsprinzips ist allerdings eine eingehendere Bearbeitung der Darstellung der benötigten Ausgangsdiene **1** erforderlich.

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 und der Th. Goldschmidt AG, Essen für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Säulen- und dickschichtchromatographische Trennungen: Aluminiumoxid der Firma ICN Biomedicals, Eschwege (B = basisch, 1–4 = Aktivitätsstufen) und Kieselgel 60 (70–230 mesh) der Firma Merck, Darmstadt. – Siedepunkte: nicht korrigiert. – IR: Perkin-Elmer 283. – NMR: Varian EM 360A, Bruker WP 80 SYWG, Bruker WM 300 (TMS bzw. CHCl₃ als interner Standard bei $\delta = 0.0$ 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 Universität-Gesamthochschule Duisburg. – Gaschromatographische Analysen: Hewlett-Packard 5880 A, 5% OV 101 auf Chromosorb W DMCS H.P. bzw. 10% Carbowax 4000 auf Chromosorb W AW.

1) Darstellung der Pentenine **4a–d**

1.1) *3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol* (**4a**): Es wurde das käufliche⁴ oder nach der beschriebenen Methode⁵ dargestellte Produkt eingesetzt.

1.2) *3-Methoxy-3-methyl-1-penten-4-in* (**4b**) aus **4a**: Zu einer Mischung aus 208.0 g (2.6 mol) 50proz. NaOH, 2.0 g (5.4 mmol) Tetrabutylammoniumiodid in 800 ml Hexan wurden unter Kühlen im Eisbad 96.1 g (1.0 mol) **4a** getropft. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung blau. Nach Zutropfen von 143 ml (190.6 g, 1.5 mol) Dimethylsulfat ließ man aufwärmen und rührte 3 h bei Raumtemp. Anschließend gab man 20 ml konz. NH₃-Lösung zu und rührte für weitere 30 min. Die Phasen wurden getrennt, die wäbrige Phase ausgeethert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man bei 98–100°C 59.3 g (54%) **4b**. – IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} =$

3300 cm⁻¹, 3080, 2980, 2930, 2820, 2100, 1610, 1090, 990, 930. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.49$ (s, 3H, C₆H₅), 2.56 (s, 1H, C≡CH), 3.24 (s, 3H, OCH₃), 5.23 [dd, $J = 9.9/1.6$ Hz, 1H, (*E*)-5-H], 5.54 [dd, $J = 17.1/1.6$ Hz, 1H, (*Z*)-5-H], 5.68 (dd, $J = 17.1/9.9$ Hz, 1H, 4-H). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 110 (1) [M⁺], 109 (3), 95 (100), 83 (37), 79 (43), 77 (54), 65 (35), 43 (22).

C₇H₁₀O (110.2) Ber. C 76.33 H 9.15 Gef. C 76.41 H 9.09

1.3) *(3-Methylpent-1-en-4-in-3-yl)acetat*⁹ (**4c**) aus **4a**: Unter Argon wurden 6.0 g NaH-Suspension (80proz. in Öl, 200 mmol NaH, je 3 ml mit 30 ml wasserfreiem Benzol und 30 ml wasserfreiem Diethylether gewaschen) mit 200 ml Diethylether überschichtet und unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 18.8 g (195 mmol) **4a** in 50 ml Diethylether versetzt. Dabei beobachtete man eine Blaufärbung der Reaktionsmischung, die von einer Feststoffabscheidung begleitet wird. Zur Vervollständigung der Umsetzung erhitze man nach beendeter Zugabe noch 1 h zum Sieden und setzte nach Abkühlen langsam 15.7 g (200 mmol) Acetylchlorid in 50 ml Ether zu. Nach 1stdg. Erhitzen zum Rückfluß wurde in der Kälte vorsichtig mit wenig eiskaltem Wasser hydrolysiert und nach Extraktion mit Diethylether, sowie Waschen der organischen Phasen mit NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel bei 400–500 mbar (Rotationsverdampfer), destillierte den Rückstand bei 68–70°C/50 mbar und erhielt 18.9 g (70%) **4c** als zähflüssiges, farbloses Öl (Lit.⁹) Ausb. 60.8%, Sdp. 41–42°C/13 Torr, keine spektroskopischen Daten. – IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 3280$ cm⁻¹, 3080, 2980, 2930, 2110, 1740, 1640, 1405, 1370, 1230, 1060, 1010, 980, 945. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\delta = 1.68$ (s, 3H, C₆H₅), 1.98 (s, 3H, CH₃CO₂), 2.50 (s, 1H, C≡CH), 5.05–6.28 (m, 3H, CH=CH₂). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 137 (1) [M⁺ - H], 123 (38), 96 (53), 95 (66), 81 (100), 79 (38), 77 (53).

1.4) *Trimethyl[(3-methylpent-1-en-4-in-3-yl)oxy]silan* (**4d**) aus **4a**: Eine Mischung aus 23.3 ml (20.7 g, 216 mmol) **4a**, 22.3 ml (17.1 g, 106 mmol) Hexamethyldisilazan und 0.3 g Tegopren 6974²² wurde 68 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch fraktioniert; man erhielt bei 58–65°C/15 Torr 33.6 (95%) **4d**. – IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 3300$ cm⁻¹, 2980, 2960, 1640, 1450, 1410, 1370, 1250, 1100, 850. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\delta = 0.2$ (s, 9H, SiCH₃), 1.5 (s, 3H, CCH₃), 2.5 (s, 1H, C≡CH), 5.1 [dd, $J = 2/10$ Hz, 1H, (*E*)-1-H], 5.4 [dd, $J = 2/17$ Hz, 1H, (*Z*)-1-H], 6.0 (dd, $J = 10/17$ Hz, 1H, 2-H). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 168 (1) [M⁺], 154 (1), 153 (100), 141 (1), 125 (1), 83 (1), 75 (6), 73 (5), 55 (1).

C₉H₁₆OSi - CH₃ Ber. 153.0736 Gef. 153.0738 (MS)

2) Darstellung der Diene **1a–d** durch partielle Hydrierung der Pentenine **4a–d**

Allgemeine Versuchsvorschrift: Der Palladium-Katalysator (s. u.) wurde in der angegebenen Menge zusammen mit der Hälfte des Lösungsmittels kurze Zeit in einer Wasserstoff-Atmosphäre gerührt (Flachbodenkolben). Nach Zugabe des Substrats mit dem restlichen Lösungsmittel wurde das Reaktionsgefäß bis zum Sieden des Lösungsmittels evakuiert (bei leichtflüchtigen Substraten nur vermindertes Wasserstrahlvakuum oder unter Kühlung) und anschließend mit Wasserstoff aus der Gasbürette (Niveaugefäß gefüllt mit Wasser, Höhe der Wassersäule ca. 1 m) aufgefüllt. Nach Druckausgleich wurde die Hydrierung durch Einschalten des Magnetrührers eingeleitet.

Als Katalysatoren wurden die folgenden Systeme verwendet: *Katalysator A*: Palladium (5%) auf Calciumcarbonat, vergiftet mit Blei (Aldrich-Chemie, Steinheim). – *Katalysator B*: Palladium (5%) auf Bariumsulfat (Aldrich-Chemie, Steinheim), vergiftet mit Chinolin (ca. 1 ml pro Ansatz). – *Katalysator C*: Palladium (5%) auf Aktiv-

kohle (Aldrich-Chemie, Steinheim), vergiftet mit Chinolin (ca. 1 ml pro Ansatz).

2.1) 3-Methyl-1,4-pentadien-3-ol (1a) aus 4a

a) Eine Lösung von 27.3 g (284 mmol) **4a** in 1 l Hexan wurde in Gegenwart von 2.0 g Katalysator A hydriert. Die Wasserstoff-Einleitung wurde nach Verbrauch von 7670 ml (342 mmol, 1.2 Äquiv.) abgebrochen, der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Durch Destillation bei 65–67°C/150 mbar erhielt man 13.9 g eines farblosen Öls, das neben dem Ausgangsmaterial (3%, GC) und weiterhydrierten Produkten (16 bzw. 4%, GC) 67% **1a** enthielt (GC, entspricht einer Ausb. von 33% für **1a**; Lit.^{3b)} Ausb. 60%, Sdp. 68–72°C/120 Torr, jedoch keine Angaben zum Reinheitsgrad des Produkts). Eine Trennung des Gemischs und Reinsolierung von **1a** gelang nicht. – IR (Film/NaCl, Gemisch): $\tilde{\nu}$ = 3350 cm⁻¹, 3080, 3000, 2980, 2920, 1640, 1450, 1000, 935. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, aus dem Gemisch ermittelt): δ = 1.32 (s, 3H, C_qCH₃), 2.21 (br. s, 1H, OH), 5.01 [dd, *J* = 10.3/1.5 Hz, 2H, (E)-1-, -5-H], 5.18 [dd, *J* = 17.2/1.5 Hz, 2H, (Z)-1-, -5-H], 5.93 (dd, *J* = 17.2/10.3 Hz, 2H, 2,4-H).

b) In zwei weiteren Versuchen wurden je 3.9 g (40 mmol) **4a** in 200 ml Pentan in Gegenwart von 1.0 g Katalysator C bei –30°C bzw. Raumtemp. hydriert. Hierbei wurden Produktgemische vergleichbarer Zusammensetzung gewonnen.

c) Unter Argon wurden 400 ml einer 0.71 N Lösung von Chrom(II)-sulfat^{23a)} (284 mmol) in DMF vorgelegt. Nach Zugabe von 12.5 g (130 mmol) **4a** sollte sich die Farbe der Lösung nach analogen Versuchen^{23b)} von Blau nach Grün verändern. Im vorliegenden Experiment ließ sich diese Farbänderung jedoch nicht beobachten. Die Lösung wurde ca. 12 h gerührt, dann mit NH₄Cl gesättigt und viermal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Diethylether-Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde anschließend im Rotationsverdampfer entfernt und der verbliebene Rückstand im Kugelrohr destilliert. Man erhielt 3.6 g (29%) **4a** zurück (IR, NMR).

2.2) 3-Methoxy-3-methyl-1,4-pentadien⁸⁾ (1b) aus 4b

a) Eine Mischung aus 20.2 g (183 mmol) **4b** und 1.5 g Katalysator A in 800 ml Pentan wurde bei 0°C hydriert. Die Hydrierung wurde nach Aufnahme von 4590 ml (205 mmol, 1.12 Äquiv.) Wasserstoff abgebrochen. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man durch Destillation bei 60–63°C/250 mbar 16.0 g einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit, die zu 67% aus **1b**⁸⁾ bestand (GC). Daneben waren das Ausgangsmaterial **4b** zu 6% und weiterhydrierte Produkte zu 11 bzw. 2% enthalten (GC, NMR). Die spektroskopischen Daten von **1b** stimmen mit den beschriebenen Daten⁸⁾ einer auf anderem Wege hergestellten Probe von **1b** überein.

b) Eine Mischung aus 1.1 g (10 mmol) **4b** und 50 mg Katalysator B in 200 ml Pentan wurde mit 250 ml (11 mmol, 1.1 Äquiv.) Wasserstoff umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhielt man 0.5 g eines bei 90–91°C siedenden, farblosen Öls, das neben 7% **4b** und 29% weiterhydrierten Produkten zu 64% **1b** enthielt (GC, NMR).

2.3) (3-Methyl-1,4-pentadien-3-yl)acetat (1c) aus 4c: Eine Mischung aus 5.5 g (40 mmol) **4c** und 1.0 g Katalysator A in 200 ml Pentan wurde bei Raumtemp. mit 1070 ml (48 mmol, 1.2 Äquiv.) Wasserstoff hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt bei 68–70°C/75 mbar destilliert. Dabei erhielt man 4.3 g eines farblosen Öls, das zu 83% aus **1c** (entspricht 64% Ausb.) und zu 2% aus **4c** sowie zu 12 und 2% aus weiterhydrierten Produkten bestand (GC, NMR). – IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 2980, 2930, 1740, 1640, 1410, 1370, 1245, 1185, 1090, 1015, 990, 920. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ =

1.6 (s, 3H, C_qCH₃), 2.0 (s, 3H, CH₃CO), 4.9–6.3 (m, 6H, Vinyl-H). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 140 (1) [M⁺], 125 (1), 98 (33), 97 (19), 83 (67), 81 (43), 80 (95), 79 (100).

2.4) Trimethyl[(3-methyl-1,4-pentadien-3-yl)oxy]silan (1d) aus 4d: Eine Lösung von 32.1 g (191 mmol) **4d** in 600 ml Pentan wurde bei 0°C in Gegenwart von 1.6 g Katalysator A hydriert. Innerhalb von 6 h wurden 3430 ml (153 mmol, 0.8 Äquiv.) Wasserstoff aufgenommen. Man destillierte über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen und erhielt bei 64–70°C/90 mbar 27.7 g (85%) eines Gemischs, das noch zu 30% aus nicht hydriertem Ausgangsmaterial **4d** bestand (NMR). Daraufhin wurde erneut bei 0°C hydriert, wobei 1110 ml (50 mmol, insgesamt 1.06 Äquiv.) Wasserstoff aufgenommen wurden. Durch Destillation wurden bei 66–68°C/80 mbar 24.8 g (77%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die zu 21% **4d**, zu 65% **1d** und zu 14% weiterhydrierte Produkte enthielt (NMR; spektroskopische Daten: vgl. Versuch 4).

3) Weitere Versuche zur Darstellung von 1a

3.1) Aus Methylvinylketon mit Vinylolithium: Eine Lösung von 11.2 g (100 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in 40 ml Hexan wurde mit 15.6 ml (12.0 g, 103 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) versetzt. Nach Abkühlen der Suspension auf –68°C und Zugabe von 260 mmol einer *n*-Butyllithium-Lösung wurde zunächst für 2 min Ethen eingeleitet, wobei sich die Suspension auf –45°C erwärmte. Bei dieser Temp. wurde innerhalb von 55 min weiteres Ethen eingeleitet. Während anschließendem 50min. Rühren erwärmte man die Mischung auf –31°C. Nach Zugabe von 60 ml THF gab man bei –25°C 10.6 g (122 mmol) LiBr in 40 ml THF zu und rührte noch 30 min weiter. Dann tropfte man innerhalb von 40 min 25.5 ml (22.0 g, 314 mmol) 3-Buten-2-on zu. Es war eine heftige Reaktion zu beobachten, die die Suspension auf –5°C erwärmte. Bei Raumtemp. wurde schließlich mit 70 ml ges. NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wäbrige Phase ausgeethert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat engte man ein und fraktionierte über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen. Man erhielt nach einer Fraktion von TMEDA bei 48–55°C/100 mbar 1.6 g einer farblosen Flüssigkeit, die neben einem Anteil von 36% TMEDA zu 55% **1a** enthielt (GC, NMR; entspricht einer Ausb. von 9% für **1a**). Eine weitergehende Auftrennung des Gemischs gelang nicht.

Analoge Versuche mit Vinylbromid/Lithium bzw. Vinylbromid/Magnesium führten nicht zu erkennbarer Bildung von **1a**.

3.2) Aus Essigsäure-ethylester und Vinylmagnesiumhalogenid: Nach Boccaro und Maitte^{3a)} wird **1a** in ca. 15proz. Ausb. im Gemisch mit einem schwer abtrennbaren 1,4-Addukt (Ausb. ca. 30%) erhalten. – Das 1,4-Addukt wird bei der folgenden Arbeitsweise nicht beobachtet: Zu einer Suspension von 28.9 g (1.2 mol) Magnesium in 750 ml THF wurden innerhalb von 1.5 h bei –20°C 84.0 ml (127.4 g, 1.2 mol) Vinylbromid getropft, worauf 2 h bei 30°C gerührt wurde. Die braune Suspension wurde auf –20°C gekühlt und innerhalb von 1.5 h mit 59.0 ml (53.2 g, 0.6 mol) Essigsäure-ethylester versetzt. Nach 2 h bei 50°C wurde mit kalter ges. NH₄Cl-Lösung hydrolysiert, mit Diethylether extrahiert und die rote Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Durch Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen erhielt man bei 64–67°C/150 mbar 8.6 g (7%) **1a** frei von Nebenprodukten (GC, IR, NMR).

4) Trimethyl[(3-methyl-1,4-pentadien-3-yl)oxy]silan (1d): Eine Mischung von 6.5 g (59.6 mmol) **1a**, 7.0 ml (5.3 g, 33.1 mmol) Hexamethyldisilazan und 90 mg Tegopren 6974²²⁾ wurde 116 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend fraktioniert. Man erhielt bei 71–74°C/120 mbar 10.1 g (90%) **1d** als farblose Flüssigkeit. – IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 2960, 1640, 1410, 1370, 1250, 1050, 920, 860, 840. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 0.2 (s, 9H, SiCH₃),

1.5 (s, 3H, C_qCH₃), 5.1 [dd, *J* = 10/2 Hz, 2H, (*E*)-1-, -5-H], 5.2 [dd, *J* = 18/2 Hz, 2H, (*Z*)-1-, -5-H], 6.0 (dd, *J* = 10/18 Hz, 2H, 2-, 4-H). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 170 (8) [M⁺], 155 (73), 143 (24), 75 (88), 73 (100).

C₉H₁₈O_{Si} – CH₃ Ber. 155.0892 Gef. 155.0895 (MS)

5) Darstellung des Diens **1e** aus Valeriansäure und Vinylmagnesiumhalogeniden erfolgte nach der beschriebenen Methode⁶⁾. Das Produkt wurde dickschichtchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

6) 1,4-Pentadien-3-ol (**1f**) und dessen Abwandlung zu den Dienen **1g–i**

6.1) 1,4-Pentadien-3-ol (**1f**) wurde aus Ameisensäure-ethylester und Vinylmagnesiumbromid nach beschriebener Methode¹⁰⁾ dargestellt.

6.2) 3-Methoxy-1,4-pentadien (**1g**) aus **1f**: Entsprechend der Versuchsbeschreibung zur Synthese von **4b** wurden aus 3.36 g (40 mmol) **1f** 1.61 g (41%) **1g**¹¹⁾, Sdp. 80–82°C erhalten (Lit.^{11a)} Sdp. 84°C; Lit.^{11a–d)} Ausb. 31–52%, nach ähnlichen Verfahren dargestellt). Die IR-^{11c)} und NMR-Daten^{11d)} der Probe stimmen mit den beschriebenen Werten überein. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 97 (100) [M⁺ – H], 83 (7), 71 (31), 67 (81), 65 (19), 55 (17), 47 (74).

6.3) (1,4-Pentadien-3-yl)acetat (**1h**) wurde nach beschriebenem Verfahren^{11b,c)} aus **1f** dargestellt.

6.4) Triethyl[(1,4-pentadien-3-yl)oxy]silan (**1i**) ist käuflich¹²⁾ und wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

7) Versuche zur hydrocarbonylierenden Cyclisierung der Diene **1a–l**

Allgemeine Versuchsvorschrift: Die Diene **1a–l** wurden mit den jeweils angegebenen Lösungsmittel- und Katalysatormengen (<Co₂(CO)₈ bzw. [RhCl(COD)]₂> im Autoklaven (Berghof-Laborautoklav, 100 bzw. 250 ml, mit Teflon-Einsatz, Magnetrührer) vorgelegt und nach dreimaligem Aufgeben eines leichten CO-Überdrucks und Entspannen (bei den stark flüchtigen Substraten wird auf das wiederholte Entspannen verzichtet) unter den angegebenen Bedingungen umgesetzt (Druckangaben vor dem Aufheizen, Temp.-Messung im Außenmantel). Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes wurden kleine Mengen der Reaktionslösung über eine Flüssigprobenentnahme herausgedrückt und dünnschichtchromatographisch 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. 16 h) zersetzte sich das Katalysatorsystem oxidativ. Nach Einengen der Lösung (Rotationsverdampfer) und Filtrieren durch eine kurze Säule mit Al₂O₃ (**B** 2–3) unterwarf man das eingeeengte Eluat der jeweils angegebenen Aufarbeitung.

7.1) Cyclisierung von 3-Methyl-1,4-pentadien-3-ol (**1a**)

a) In Ethanol/Wasser/NEt₃: Eine Mischung aus 2.0 g **1a** (ca. 67proz., entspricht 13.7 mmol, vgl. Versuch 2.1), 2.0 ml Wasser, ca. 0.2 ml NEt₃ und 50 mg (0.10 mmol, 0.7 mol-%) [RhCl(COD)]₂ in 50 ml Ethanol wurde bei 120°C unter 30 bar CO-Druck behandelt. Nach 16stdg. Reaktionszeit war nur ein unvollständiger Umsatz zu erkennen [DC: Kieselgel; Hexan/Diethylether (1:1)], während nach weiteren 52 h kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen war. Die rote Reaktionsmischung ließ sich nach 16stdg. Stehen an der Luft und Chromatographie an Al₂O₃ [**B**, 2; Hexan/Diethylether (1:1)] in zwei Fraktionen mit 1.3 g bzw. 0.6 g Rohprodukt auftrennen. Nach Säulenchromatographie von 0.4 g der Hauptfraktion [Kieselgel; Hexan/Diethylether (1:1)] erhielt man unter teilweiser Zersetzung des Reaktionsprodukts 0.26 g (1.68 mmol) 2-(Ethoxy-

methyl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-on (**7b**) (entspricht einer Gesamtausbeute von 40%; eine gaschromatographische Gesamtausbeute-Bestimmung konnte nicht durchgeführt werden, da sich das Reaktionsprodukt auch unter diesen Bedingungen weitgehend zersetzt). Die zweite Fraktion enthält ein gesättigtes Keton vom Typ **8** [IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu}$ = 1740 cm⁻¹].

7b: IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2980 cm⁻¹, 2930, 2860, 1700, 1650, 1390, 1100. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.08 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 2.08 (s, 3H, C=CCH₃), 2.21–2.52 (m, 4H, Ring-Methylen-H), 3.40 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 4.00 (s, 2H, CH₂OEt). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 15.1 (q, *J* = 126 Hz, CH₂CH₃), 17.5 (q, *J* = 127 Hz, CCH₃), 31.9 (t, *J* = 132 Hz, COCH₂CH₂), 34.3 (t, *J* = 132 Hz, COCH₂CH₂), 60.9 (t, *J* = 142 Hz, CH₂O), 66.2 (t, *J* = 141 Hz, CH₃CH₂O), 137.0 (s, CH₃C=CCH₂O), 175.8 (s, CH₃C=CCH₂O), 208.2 (s, CO). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 155 (1) [M⁺ + H], 125 (78), 110 (100), 95 (18), 81 (21), 67 (42).

C₉H₁₄O₂ – C₂H₅ Ber. 125.06025 Gef. 125.06012 (MS)

c) In CH₃CN/Wasser/NEt₃: Durch Umsetzung einer Mischung aus 1.00 g **1a** (ca. 67proz., entspricht 6.80 mmol, vgl. Versuch 2.1), 4.3 ml Wasser, ca. 0.5 ml NEt₃ und 0.08 g (0.17 mmol, 2.5 mol-%) [RhCl(COD)]₂ in 70 ml CH₃CN bei 100°C unter 40 bar CO-Druck erhielt man nach 16 h 0.09 g eines Öls, das nicht weiter aufgetrennt wurde. Es enthielt als Hauptprodukt (Anteil 83% GC, entspricht einer Ausbeute von 10%) **5b**¹⁶⁾ [IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2980 cm⁻¹, 2920, 2870, 1735, 1695, 1650, 1440, 1390, 1370, 1240, 1040. – GC/MS (EI, 70 eV): *m/z* = 110 [M⁺], 95, 67]. Daneben sind mit einem Anteil von 8% (GC, entspricht einer Ausbeute von ca. 1%) 2,3-Dimethylcyclopentanon¹⁷⁾ (**6b**) enthalten (GC/MS); Gesamtausbeute an Cyclisierungsprodukten 11%.

7.2) Cyclisierung von 3-Ethenyl-1-hepten-3-ol (**1e**)

a) In CH₃CN/Wasser/NEt₃: Eine Lösung von 500 mg (3.60 mmol) **1e**, 1.5 ml Wasser und ca. 0.2 ml NEt₃ in 25 ml CH₃CN wurde in Gegenwart von 0.03 g (0.06 mmol, 1.6 mol-%) [RhCl(COD)]₂ 16 h unter 40 bar CO-Druck auf 100°C erhitzt. Die anfangs grüne, nach Stehen an der Luft rote Reaktionslösung ergab nach der üblichen Aufarbeitung 0.10 g (18%) 3-Butyl-2-methyl-2-cyclopenten-1-on¹⁵⁾ (**5a**), das anhand seiner beschriebenen¹⁵⁾ spektroskopischen Daten (IR, NMR, MS) identifiziert wurde.

b) In CH₃CN/Wasser, ohne NEt₃ erhält man bei 120 bzw. 160°C keine isolierbaren Carbonylierungs-Produkte.

c) In Ethanol/Wasser/NEt₃: Bei einer Umsetzung von 440 mg (3.10 mmol) **1e**, 1.0 ml Wasser, 0.2 ml NEt₃ und 15 mg (0.03 mmol, 1 mol-%) [RhCl(COD)]₂ in 25 ml Ethanol wurden nach 38 h bei 120°C unter 30 bar CO-Druck und entsprechender Aufarbeitung 440 mg eines Rohprodukts erhalten, aus dem sich durch Dickschichtchromatographie [Kieselgel; Hexan/Diethylether (1:1)] unter teilweiser Zersetzung 237 mg (39%) **7a** isolieren ließen. – IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2980 cm⁻¹, 2940, 2860, 1700, 1645, 1380, 1100. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 0.85–1.59 (m, 7H, CH₂CH₂CH₃), 1.09 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 2.24–2.55 (m, 6H, Ring-Methylen-H, =CCH₂ der Seitenkette), 3.40 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 4.01 (s, 2H, C=CCH₂O). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.8 (q, *J* = 125 Hz, CH₃[CH₂]₃), 15.2 (q, *J* = 126 Hz, CH₃CH₂O), 22.8 (t, *J* = 127 Hz, CH₂), 29.5 (t, *J* = 127 Hz, CH₂), 29.7 (t, *J* = 127 Hz, CH₂), 31.2 (t, *J* = 127 Hz, CH₂CH₂CO), 34.3 (t, *J* = 132 Hz, CH₂CH₂CO), 60.8 (t, *J* = 142 Hz, C=CCH₂O), 66.2 (t, *J* = 140 Hz, CH₃CH₂O), 136.8 (s, nBuC=CCO), 180.0 (s, nBuC=CCO), 208.6 (s, CO). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 197 (1) [M⁺ + H], 167 (15), 152 (19), 137 (3), 123 (44), 121 (85), 119 (100), 117 (19), 110 (59).

C₁₂H₂₀O₂ – C₂H₅ Ber. 167.10720 Gef. 167.10661 (MS)

7.3) Cyclisierung von 1,4-Pentadien-3-ol (1f)

a) In Ethanol/Wasser/ NEt_3 : Durch 16stdg. Erhitzen auf 120 °C unter 40 bar CO-Druck ließen sich aus 1.00 g (11.9 mmol) **1f**, 4.0 ml Wasser, 0.4 ml NEt_3 in 50 ml Ethanol in Gegenwart von 0.04 g (0.09 mmol, 0.8 mol-%) $[RhCl(COD)]_2$ nach entsprechender Aufarbeitung 0.39 g eines Öls erhalten, das zu 69% (GC, entspricht einer Gesamtausb. von 16%) aus 2-(Ethoxymethyl)-2-cyclopenten-1-on (**7c**) bestand.

b) In CH_3CN /Wasser/ NEt_3 : Ein analoger Ansatz, jedoch mit 50 ml CH_3CN als Lösungsmittel, ergab keine isolierbaren Carbonylierungs-Produkte.

7.4) Cyclisierung von 3-Methoxy-3-methyl-1,4-pentadien (1b)

a) In MeOH/Wasser/ NEt_3 : Eine Lösung von 1.50 g **1b** (67proz., entspricht 9.00 mmol, vgl. Versuch 2.2), 2.0 ml Wasser, ca. 0.2 ml NEt_3 und 0.04 g (0.08 mmol, 0.9 mol-%) $[RhCl(COD)]_2$ in 50 ml MeOH wurde 15 h unter 40 bar CO-Druck auf 120 °C erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 0.60 g eines Rohprodukts. Davon wurden 0.20 g dickschichtchromatographisch an Kieselgel [1. Entwicklung mit Hexan/Diethylether (1:1), 2. und 3. Entwicklung mit Hexan/Diethylether (5:1)] unter teilweiser Zersetzung gereinigt. Dabei ließen sich 0.12 g (entspricht einer Gesamtausb. von 29%) 2-(Methoxymethyl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-on¹⁸ (**7d**) gewinnen, das sich anhand seiner beschriebenen¹⁸ spektroskopischen Daten (IR, NMR, MS) identifizieren ließ.

b) In MeOH/Wasser, ohne NEt_3 : Unter den gleichen Bedingungen, aber ohne die Zugabe von NEt_3 wurden bei einem analogen Ansatz 0.06 g eines gelben, nicht identifizierten Öls erhalten [IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 1740\text{ cm}^{-1}$, 1700, 1650].

c) In MeOH, ohne Wasser oder NEt_3 wurde unter sonst gleichen Bedingungen keine Umsetzung beobachtet (DC).

d) In CH_3CN /Wasser, ohne NEt_3 wurden geringe Mengen eines Öls erhalten, dessen IR-Spektrum keine Carbonyl-Gruppen erkennen ließ.

e) Mit $Co_2(CO)_8$ in Ethanol/Wasser/ NEt_3 : Bei der Umsetzung von 1.50 g **1b** (67proz., entspricht 9.00 mmol, vgl. Versuch 2.2), 4.0 ml Wasser, ca. 0.4 ml NEt_3 und 0.40 g (1.15 mmol, 13 mol-%) $Co_2(CO)_8$ in 50 ml Ethanol (16 h bei 165 °C unter 50 bar CO-Druck) erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung 0.65 g eines aus mehreren Komponenten bestehenden Öls (GC, Sdp. 30–40 °C/250 mbar, Kugelrohr), das nach dem IR- und NMR-Spektrum keine Carbonylierungs-Produkte enthielt.

7.5) Cyclisierung von 3-Methoxy-1,4-pentadien (1g): Die Umsetzung von 0.64 g (6.50 mmol) **1g** in 50 ml Ethanol in Gegenwart von 4.0 ml Wasser, ca. 0.4 ml NEt_3 und 0.03 g (0.06 mmol, 0.9 mol-%) $[RhCl(COD)]_2$ bei 120 °C unter 40 bar CO-Druck ergab nach 20stdg. Reaktionszeit und entsprechender Aufarbeitung 0.40 g eines Produkts, das zu 66% (GC) aus 2-(Ethoxymethyl)-2-cyclopenten-1-on (**7c**) (entspricht 29% Ausb.) bestand. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit einer weiter unten beschriebenen Probe.

7.6) Versuche zur Cyclisierung von (3-Methyl-1,4-pentadien-3-yl)acetat (1c)

a) In CH_3CN /Wasser: Eine Lösung von 1.00 g **1c** (83proz., entspricht 5.90 mmol, vgl. Versuch 2.3) in 50 ml CH_3CN wurde nach Zusatz von 3.0 ml Wasser und 0.07 g (0.14 mmol, 2.4 mol-%) $[RhCl(COD)]_2$ 16 h unter 40 bar CO-Druck auf 120 °C erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man nur das Ausgangsmaterial zurück.

b) In Ethanol/Wasser/ NEt_3 : Eine Lösung von 600 mg **1c** (83proz., entspricht 3.60 mmol, vgl. Versuch 2.3), 3.0 ml Wasser, ca. 0.30 ml NEt_3 und 30.0 mg (0.06 mmol, 1.7 mol-%) $[RhCl(COD)]_2$ in 30 ml

Ethanol wurde 16 h bei 120 °C unter 40 bar CO-Druck gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man durch Destillation bei 70–90 °C/25 mbar (Kugelrohr) 140 mg eines Öls, das aus einer Vielzahl von Produkten bestand [GC, IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 2970\text{ cm}^{-1}$, 2920, 2860, 1740, 1700, 1650, 1620, 1180, 1030].

7.7) Versuche zur Cyclisierung von (1,4-Pentadien-3-yl)acetat (1h)

a) In Ethanol/Wasser, ohne NEt_3 : Eine Mischung aus 750 mg (5.90 mmol) **1h**, 4.0 ml Wasser und 40.0 mg (0.08 mmol, 1.4 mol-%) $[RhCl(COD)]_2$ in 50 ml Ethanol wurde unter 40 bar CO-Druck 18 h bei 120 °C behandelt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhielt man durch Destillation bei 75–85 °C/30 mbar (Kugelrohr) 245 mg eines Öls, das aus einer Vielzahl von nicht trennbaren Komponenten bestand (GC).

b) In Ethanol/Wasser/ NEt_3 : Ein analoger Ansatz, bei dem noch ca. 0.4 ml NEt_3 zugesetzt wurden, ergab durch Destillation bei 80–90 °C/20 mbar (Kugelrohr) 145 mg eines Öls, das ebenfalls aus mehreren Komponenten in jeweils geringen Anteilen bestand (GC).

7.8) Cyclisierung von Trimethyl[(3-methyl-1,4-pentadien-3-yl)oxy]silan (1d): Eine Lösung von 2.91 g (17.1 mmol) **1d** (65proz., aus Versuch 2.4), 0.03 g (0.06 mmol, 0.4 mol-%) $[RhCl(COD)]_2$ und 0.80 g (0.80 mol) NEt_3 in 50 ml Ethanol und 2.0 ml Wasser wurde unter 45 bar CO-Druck 24 h auf 120 °C erhitzt. Durch die übliche Aufarbeitung und Destillation (Kugelrohr) erhält man 0.80 g (46%) **7b** als farblose Flüssigkeit, die zu ca. 10% durch **8** [IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 1750\text{ cm}^{-1}$] verunreinigt war.

7.9) Cyclisierung von Triethyl[(1,4-pentadien-3-yl)oxy]silan (1i): Eine Lösung von 1.30 g (6.50 mmol) **1i**, 4.0 ml Wasser, ca. 0.4 ml NEt_3 und 0.03 g (0.06 mmol, 0.9 mol-%) $[RhCl(COD)]_2$ in 50 ml Ethanol wurde unter 40 bar CO-Druck 20 h auf 120 °C erhitzt. Die eingeeengte Reaktionsmischung wurde durch Filtration durch Al_2O_3 von festen Rückständen befreit und eingeeengt. Man erhielt 0.68 g eines Rohprodukts, von dem 0.30 g durch mehrmaliges Entwickeln auf Dickschichtchromatographieplatten [Kieselgel; Hexan/Diethylether (1:1)] 0.20 g reines 2-(Ethoxymethyl)-2-cyclopenten-1-on (**7c**) (entspricht einer Gesamtausb. von 50%) ergaben. – IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 2970\text{ cm}^{-1}$, 2960, 2860, 1700, 1640, 1380, 1260, 1120. – ¹H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.15$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 2.28–2.67 (m, 4H, Ring-Methylen-H), 3.47 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 4.02–4.10 (m, 2H, $CH_2OC_2H_5$), 7.47–7.57 (m, 1H, C=CH). – ¹³C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 15.1$ (q, $J = 126$ Hz, CH_2CH_3), 26.8 (t, $J = 132$ Hz, CH_2), 34.9 (t, $J = 133$ Hz, CH_2), 64.3 (t, $J = 142$ Hz, CH_2), 66.6 (t, $J = 141$ Hz, CH_2), 143.5 (s, CH=CCH₂), 159.6 (d, $J = 162$ Hz, CH=CCH₂), 208.6 (s, CO). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 140 (1) [M^+], 125 (1), 111 (86), 96 (100), 95 (55), 84 (39), 83 (40).

$C_8H_{12}O_2$ (140.2) Ber. C 68.55 H 8.63 Gef. C 68.55 H 8.72

7.10) Cyclisierung von 1,4-Pentadien (1k): Eine Lösung von 1.50 ml (1.00 g, 14.6 mmol) **1k**, 4.0 ml Wasser, 0.4 ml NEt_3 und 0.04 g (0.08 mmol, 0.5 mol-%) $[RhCl(COD)]_2$ in 50 ml MeOH wurde 16 h bei 120 °C unter 40 bar CO-Druck gerührt. Nach Filtration durch Al_2O_3 und Kugelrohrdestillation (Sdp. 65–80 °C/100 mbar) erhielt man 0.60 g eines Öls, das zu 38% (GC) aus 2-Methyl-2-cyclopenten-1-on²⁴ (**5c**) und zu 14% (GC) aus 2-Methylcyclopentan-1-on²⁵ (**6c**) bestand (entspricht einer Ausb. von 16 bzw. 6%). Die spektroskopischen Daten der nach dickschichtchromatographischer Reinigung erhaltenen Produkte [Kieselgel; Hexan/Diethylether (1:1)] stimmen mit den beschriebenen Daten überein.

7.11) Cyclisierung von 3-Methyl-1,4-pentadien (1l): Eine Mischung aus 1.00 g (12.0 mmol) **1l**, 2.0 ml Wasser, ca. 0.4 ml NEt_3 und 0.06 g (0.12 mmol, 1 mol-%) $[RhCl(COD)]_2$ in 30 ml MeOH wurde 70 h unter 40 bar CO-Druck auf 120 °C erhitzt. Nach Filtration durch

Al₂O₃ und Einengen der Reaktionslösung erhielt man 0.61 g rohes 2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-on (**5b**). Das Produkt ließ sich durch Dickschichtchromatographie [Kieselgel; Hexan/Diethylether (1:1)] in 26proz. Ausb. rein isolieren; die spektroskopischen Daten stimmen mit den beschriebenen¹⁶⁾ überein.

CAS-Registry-Nummern

1a: 918-86-5 / **1b**: 97147-16-5 / **1c**: 124177-30-6 / **1d**: 124177-31-7 / **1e**: 919-70-0 / **1f**: 922-65-6 / **1g**: 22623-79-6 / **1h**: 89898-06-6 / **1i**: 62418-65-9 / **1k**: 591-93-5 / **1l**: 1115-08-8 / **4a**: 3230-69-1 / **4b**: 124177-29-3 / **4c**: 35272-86-7 / **4d**: 118665-82-0 / **5a**: 5760-60-1 / **5b**: 1121-05-7 / **5c**: 1120-73-6 / **6b**: 14845-37-5 / **6c**: 1120-72-5 / **7a**: 124177-33-9 / **7b**: 124177-32-8 / **7c**: 124177-34-0 / **7d**: 100475-82-9

- ¹⁾ Teil 7: P. Eilbracht, G.-E. Hüttmann, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1053, voranstehtend.
- ²⁾ ^{2a)} P. Eilbracht, M. Acker, W. Totzauer, *Chem. Ber.* **116** (1983) 238. — ^{2b)} P. Eilbracht, E. Balß, M. Acker, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 1131. — ^{2c)} P. Eilbracht, E. Balß, M. Acker, *Chem. Ber.* **118** (1985) 825. — ^{2d)} P. Eilbracht, M. Acker, I. Hädrich, *Chem. Ber.* **121** (1988) 519. — ^{2e)} P. Eilbracht, M. Acker, B. Rosenstock, *Chem. Ber.* **122** (1989) 151. — ^{2f)} P. Eilbracht, M. Acker, G. Hüttmann, I. Winkels, *Chem. Ber.* **122** (1989) 159.
- ³⁾ ^{3a)} N. Boccara, P. Maitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 1448. — ^{3b)} G. H. Cheeseman, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2031.
- ⁴⁾ Fluka AG, Neu-Ulm, Bestell-Nr. 68543.
- ⁵⁾ ^{5a)} G. F. Hennion, D. J. Lieb, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 1289. — ^{5b)} J. Cymerman, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.* **1945**, 90.
- ⁶⁾ S. Watanabe, K. Suga, Y. Yamaguchi, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **22** (1972) 43.
- ⁷⁾ Th. Goldschmidt AG (Erf. D. Börner, G. Koerner, F. Spieker, M. Wiemann), DOS 2757936 (21. Sept. 1978) [*Chem. Abstr.* **90** (1979) 6531 d]. Wir danken Herrn Dr. G. Koerner für den Hinweis auf diese Silylierungs-Methode.

- ⁸⁾ L. K. Sydnes, T. H. Hemmingsen, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **39** (1985) 93.
- ⁹⁾ B. M. Gavrilov, E. N. Zvonkova, R. P. Evstigneeva, *Zh. Org. Khim.* **7** (1971) 1783 [*Chem. Abstr.* **76** (1971) 3345 w].
- ¹⁰⁾ ^{10a)} A. Rieche, H.-E. Seyfarth, *J. Prakt. Chem.* [4] **31** (1966) 7. — ^{10b)} H. E. Ramsden, J. R. Leebrick, S. D. Rosenberg, E. H. Miller, J. J. Walburn, A. E. Balint, R. Cserr, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 1602. — ^{10c)} I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, J. T. McCombie, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1945**, 84.
- ¹¹⁾ ^{11a)} H.-E. Seyfarth, I. Anger, A. Rieche, *J. Prakt. Chem.* **311** (1969) 147. — ^{11b)} P. Miginiac, *Ann. Chim. (Paris)* **7** (1962) 445. — ^{11c)} I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, J. T. McCombie, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1945**, 88. — ^{11d)} W. Kirmse, P. V. Chiem, P. G. Henning, *Tetrahedron* **41** (1985) 1441.
- ¹²⁾ Fluka AG, Neu-Ulm, Bestell-Nr. 90565.
- ¹³⁾ Aldrich-Chemie, Steinheim, Bestell-Nr. P 460-7.
- ¹⁴⁾ Aldrich-Chemie, Steinheim, Bestell-Nr. 26,898-4.
- ¹⁵⁾ R. M. Jacobson, G. P. Lahm, J. W. Clader, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 395.
- ¹⁶⁾ W. F. Berkowitz, A. A. Ozorio, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 3787.
- ¹⁷⁾ W. C. M. C. Kokke, F. A. Varkevissier, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1535.
- ¹⁸⁾ J. C. Caille, B. Tabyaoui, R. Guillard, F. D. Bellamy, *Synth. Commun.* **15** (1985) 669.
- ¹⁹⁾ ^{19a)} Esso Research and Engineering Co. (P. P. Klemchuk, Erf.), US-Pat. 2995607 (9. April 1959) [*Chem. Abstr.* **56** (1962) 1363 e]. — ^{19b)} S. Brewis, P. R. Hughes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 6.
- ²⁰⁾ ^{20a)} R. Noyori, I. Umeda, T. Ishigami, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 1542. — ^{20b)} L. Marko, M. A. Radhi, I. Ötvös, *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) 369. — ^{20c)} T. Kaneda, M. Yasumura, M. Hiraki, T. Imanaka, *Chem. Lett.* **1981**, 1763.
- ²¹⁾ ^{21a)} J. Andrieux, D. H. R. Barton, H. Patin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1977**, 359. — ^{21b)} B. W. Disanayaka, A. C. Weedon, *Synthesis* **1983**, 952.
- ²²⁾ Th. Goldschmidt AG, Essen.
- ²³⁾ ^{23a)} C. E. Castro, W. C. Kray, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2768. — ^{23b)} C. E. Castro, R. D. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4358.
- ²⁴⁾ J. Tsuji, M. Nisar, I. Shimizu, I. Minami, *Synthesis* **1984**, 1009.
- ²⁵⁾ J. J. Partridge, N. K. Chadha, M. R. Uskokovic, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 532.

[320/89]