

REFERENCES

- [1] A. F. Thomas, *Helv.*, **56**, 1800 (1973).
 [2] E. F. Lutz & G. M. Bailey, *J. Amer. chem. Soc.*, **86**, 3899 (1964).
 [3] P. Yates & P. Eaton, *J. Amer. chem. Soc.*, **82**, 4436 (1960).
 [4] G. I. Fray & R. Robinson, *J. Amer. chem. Soc.*, **83**, 249 (1961).
 [5] T. Inukai & T. Kojima, *J. Org. Chemistry*, **31**, 1121 (1966); T. Kojima & T. Inukai, *J. Org. Chemistry*, **35**, 1342 (1970); **36**, 924 (1971).
 [6] N. Trong Anh, *Tetrahedron*, **29**, 3259 (1973).
 [7] I. N. Nazarov, Yu. A. Titov & A. I. Kuznetsova, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **124**, 586 (1959); *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk* 1270 (1959).
 [8] R. B. Woodward, T. P. Kohman & G. C. Harris, *J. Amer. chem. Soc.*, **63**, 120 (1941).

15. Metall- π -Komplexe des 2,5-Diphenyl-1-silacyclopentadiens

von Walter Fink

Monsanto Research S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

(14. VIII. 73)

Summary. The preparation of 2,5-diphenyl-1-silacyclopentadienes and their reaction with iron carbonyls and π -cyclopentadienyl-dicarbonylcobalt yielding metal- π -silole complexes is described. Mass spectral data indicate the existence of an 'aromatic' silacyclopentadienyl species.

Tetraphenylsilole¹⁾ sind gegenüber Metallcarbonylen sehr reaktionsträge. Erst unter energiereichen Bedingungen (180–200°) setzen sie sich mit Fe(CO)₅ zu Tricarbonyl(2,3,4,5-tetraphenylsilol)eisen Komplexen um [1]; mit anderen Metallcarbonylen reagiert dieses Ringsystem nicht [2]. Reaktiver und daher geeigneter als diolefinische, cyclische Liganden in Metall- π -Komplexen sind 2,5-Diphenylsilole. Darüber wird nachfolgend berichtet.

Zur Darstellung von 1,1-Dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopentadien (**1a**) (durch Bromierung von 1,1-Dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopentan mit N-Bromsuccinimid zu *trans*-2,5-Dibrom-1,1-dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopentan und dessen Dehydrobromierung mit Kaliumacetat) wurde die bekannte Vorschrift [3] modifiziert; sie ist für grössere Ansätze ungeeignet²⁾. 1-Methyl-1,2,5-triphenyl-1-silacyclopenta-

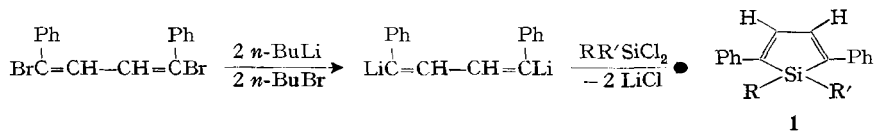
1) Für das Ringsystem der Silacyclopentadiene wird in der Literatur häufig die Bezeichnung «Silol» verwendet (vgl. [3]).

2) Bei Ansätzen von über 0,2 Mol (bezogen auf Silacyclopentan) liefert die Bromierung durch Zutropfen des Silacyclopentans zu einer siedenden Suspension von N-Bromsuccinimid in CCl₄ nur eine geringe Ausbeute (<10%) an *trans*-2,5-Dibrom-1,1-dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopentan. Es überwiegt die Reaktion zu 2,3,5-Tribrom-1,1-dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopentan [Smp. 143°, aus Cyclohexan. NMR. (CCl₄)³⁾: δ = 0,11 (s, 3H, Si—CH₃); 0,26 (s, 3H, Si—CH₃); 2,9–3,8 (m, 2H, —CH₂); 5,1–5,35 (m, 1H, —CH); 7,1–7,5 (m, 10H, —C₆H₅). C₁₈H₁₉Br₃Si (503,2) Ber. C 42,97 H 3,81 Br 47,64% Gef. 42,81 H 3,81 Br 47,74%]

und 2,3,4,5-Tetrabrom-1,1-dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopentan, deren Dehydrobromierung nicht zu **1a** führt.

3) In den ¹H-NMR. Spectren (60 MHz) sind die Daten wie folgt angegeben: δ = chem. Verschiebung in ppm (Multiplizität, Anzahl der Protonen, Zuordnung). Die δ -Werte sind auf Tetramethylsilan (δ = 0) bezogen.

dien (**1b**) und 1,1,2,5-Tetraphenyl-1-silacyclopentadien (**1c**), gelbgrüne, im UV.-Licht intensiv fluoreszierende, bisher unbekannte Verbindungen, werden durch die Umsetzung von 1,4-Dilithio-1,4-diphenylbutadien (aus 1,4-Dibrom-*trans,trans*-1,4-diphenylbutadien und zwei mol-Äquiv. *n*-Butyllithium [3]) mit Methylphenyldichlorsilan bzw. Diphenyldichlorsilan in Diäthyläther/THF nach



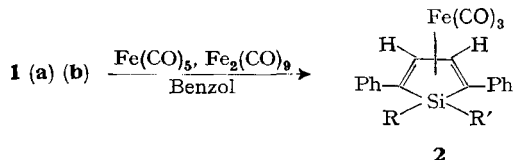
(a) R = R' = CH₃;

(b) R = CH₃, R' = Ph;

(c) R = R' = Ph.

erhalten.

Im Gegensatz zu 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylsilol, das mit Fe₂(CO)₉ nicht reagiert, setzt sich 1,1-Dimethyl-2,5-diphenylsilol **1a** mit diesem Eisen carbonyl bereits bei 60° in Benzol (bzw. mit Fe(CO)₅ bei 130–140°, Benzol) quantitativ zum luftstabilen, in orangen Nadeln kristallisierenden Tricarbonyl(silacyclopentadien)eisen-Komplex **2a** um.



a R = R' = CH₃;

b R = CH₃ (*endo*), R' = Ph;

c R = CH₃ (*exo*), R' = Ph.

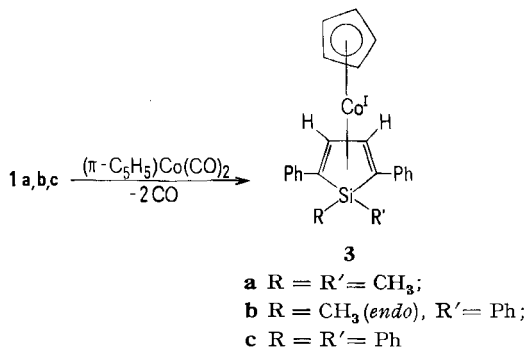
1-Methyl-1,2,5-triphenylsilol **1b** reagiert mit Eisenpentacarbonyl bei 150–160° (in Benzol) zu den *endo-exo* isomeren Tricarbonyleisen-Komplexen **2b** und **2c** (94/6), die als hellrote Kristalle isoliert werden.

Das ¹H-NMR.-Spektrum von **2a** zeigt neben dem Singulett für =CH (δ = 5,5 ppm) und dem Multiplett der Phenylprotonen (δ = 6,88–7,44 ppm) zwei Singulette (1:1) für die Protonen der an Silicium gebundenen Methylgruppen (δ = +0,11 und 0,96 ppm). Die Zuordnung der beiden Signale erfolgt unter Berücksichtigung der Interpretationen von Spektren strukturell ähnlicher Metall-Dien Komplexe mit gleichen Substituenten *Rezo* und *Reudo* [4]. Danach ist das Signal bei höherem Feld der *exo*-Methylgruppe zuzuordnen.

In den Spektren der Isomeren **2b** und **2c** findet sich für die Methylprotonen je ein scharfes Singulett. Die Absorption von **2b** (δ = 1,29 ppm) liegt bei bedeutend tieferem Feld als die in Komplex **2c** (δ = 0,25 ppm) oder im nicht komplex gebundenen **1b** (δ = 0,76 ppm). Die Methylgruppe in **2b** sollte daher die *endo*-, in **2c** die *exo*-Stellung einnehmen.

Die Komplexe **2a**, **b** und **c** zeigen im IR.-Spektrum die für Tricarbonyleisen-Komplexe typischen und sehr intensiven ν_{CO}-Banden im Bereich 1995–2080 cm⁻¹ (Hexan).

2,5-Diphenylsilole reagieren mit π -Cyclopentadienyldicarbonylcobalt(I), $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$, unter Verdrängung beider CO-Gruppen. So setzt sich **1a** mit $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ (im Überschuss) in Xylol bei 120–145° (22 Stad.) zu π -Cyclopentadienyl(1,1-dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopentadien)cobalt(I) (**3a**) um.



Der Komplex **3a**, burgunderfarbene, luftstabile Kristalle, sublimiert unter leichter Zersetzung bei 105–110°/0,1 Torr. Analog werden durch Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ mit **1b** bzw. **1c** die tiefrot gefärbten Cyclopentadienyl(silol)cobalt(I)-Komplexe **3b** und **3c** dargestellt. Die Bildung von **3b** scheint stereospezifisch zu sein; ein zweites Isomeres konnte bisher nicht nachgewiesen werden⁴⁾.

Das ¹H-NMR.-Spektrum von **3a** enthält neben den Singulett für =CH ($\delta = 5,62$ ppm) und $\text{-C}_5\text{H}_5$ ($\delta = 4,25$ ppm) sowie dem Multipllett der Phenylprotonen, die zwei scharfen Signale der Protonen der *exo*- und *endo*-ständigen Methylgruppen bei 0,01 und 1,21 ppm. Das Singulett der Methylgruppe ($\delta = 1,5$ ppm) des Silacyclopentadien-Liganden in Komplex **3b** liegt bei tieferem Feld als die Absorption der entsprechenden Methylgruppe im freien, nicht gebundenen 1-Methyl-1,2,5-triphenyl-1-silacyclopentadien (**1b**). **3b** ist demnach Cyclopentadienyl(1-*endo*-methyl-1,2,5-triphenyl-1-silacyclopentadien)cobalt(I).

Die Tricarbonyl(silol)eisen-Komplexe **2a**, **b** und **c** werden im Massenspektrum (70eV) überwiegend unter sukzessiver Abspaltung der CO-Gruppen fragmentiert: [**2a** ($L = \mathbf{1a}$) (*m/e* (%))]: $\text{LFe}(\text{CO})_3^+$ 402 (15); $\text{LFe}(\text{CO})_2^+$ 374 (27); $\text{LFe}(\text{CO})^+$ 346 (40); LFe^+ 318 (100); $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Si}^+$ 262 (31); $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Si}^+$ 247 (5). **2b** ($L = \mathbf{1b}$): $\text{LFe}(\text{CO})_3^+$ 464 (5); $\text{LFe}(\text{CO})_2^+$ 436 (7); $\text{LFe}(\text{CO})^+$ 408 (4); LFe^+ 380 (100); $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Si}^+$ 324 (13); $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Si}^+$ 309 (3)]. Anhaltspunkte für eine primäre radikalische Sprengung einer Si–R Bindung, gefolgt von einer schrittweisen CO-Eliminierung, sowie Unterschiede im Fragmentierungsverhalten des *endo-exo*-Isomerenpaares **2b**, **2c** die auf eine bevorzugte Abspaltung der *exo*-Gruppe hinweisen würden [5], finden sich nicht [**2c** ($L = \mathbf{1b}$):

⁴⁾ Anmerkung bei der Korrektur (14.1.1974).

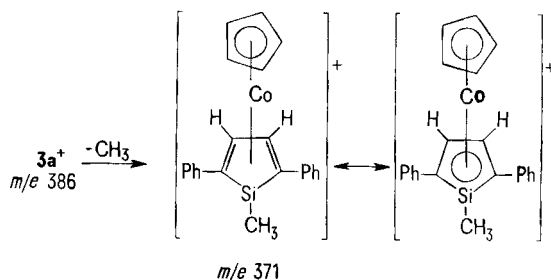
Aus einem grösseren Ansatz (10,8 mmol **1b**, 22 mmol $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ und 80 ml Xylol; Reaktionsbedingungen wie für **3b** angegeben) gelang inzwischen die Isolierung von Cyclopentadienyl(1-*exo*-methyl-1,3,5-triphenyl-1-silacyclopentadien)cobalt [Smp. 159°, aus Hexan; Ausbeute < 3%. -NMR. (0,1M in C_6D_6): $\delta = 0,18$ (s, 3H, Si-CH₃); 4,3 (s, 5H, C_5H_5); 5,8 (s, 2H, =CH); 6,89–7,50 (m, 15H, $\text{-C}_6\text{H}_5$). -MS: M^+ 448 (93); $M^+\text{-CH}_3$ 433 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{CoSi}$ (448,5) Ber. C 74,98 H 5,62 Co 13,14% Gef. C 75,12 H 5,81 Co 12,97%

$\text{LFe}(\text{CO})_3^+$ 464 (2); $\text{LFe}(\text{CO})_2^+$ 436 (5); $\text{LFe}(\text{CO})^+$ 408 (12); LFe^+ 380 (100); $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Si}^+$ 324 (9); $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Si}^+$ 309 (3)].

Ein völlig anderes Fragmentierungsbild zeigen die Cyclopentadienyl(2,5-diphenyl-1-silacyclopentadien)cobalt-Komplexe. **3a** und **3b** werden weitgehend unter Eliminierung einer CH_3 -Gruppe fragmentiert [**3a**: M^+ 386 (48); $M^+ - \text{CH}_3$ 371 (100). **3b**: M^+ 448 (91); $M^+ - \text{CH}_3$ 433 (100)], **3c** unter Abspaltung eines an Silicium gebundenen Phenylrestes [M^+ 510 (100); $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ 433 (49)].

Die im Massenspektrum bevorzugte Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Molekel-Ion **3a**⁺ (m/e 386) zum π -Cyclopentadienyl (1-methyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopentadien)cobalt-Ion (m/e 371) bzw. aus **3b** zur entsprechenden 1-Phenyl-



Verbindung, ist weit ausgeprägter als in den nicht komplex gebundenen Silacyclopentadienen **1a** [M^+ 262 (100); $M^+ - \text{CH}_3$ 247 (16)] und **1b** [M^+ 324 (100); $M^+ - \text{CH}_3$ 309 (12)]. Sie kann mit der Mesomerie des π -Cyclopentadienyl(1-methyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopentadien)cobalt-Ions und einer damit verbundenen Stabilisierung des Systems erklärt werden.

Herrn H. U. Kellenberger danke ich für seine experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

1,1-Dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopentadien (1a). 84,0 g (0,31 mol) 1,1-Dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopentadien [6] und 14 g N-Bromsuccinimid werden unter Zugabe von 0,2 g Dibenzoylperoxid in 500 ml CCl_4 zum Sieden erhitzt, die Heizung entfernt und weitere 100 g N-Bromsuccinimid (total 0,64 mol) in kleinen Portionen so zugegeben, dass das Gemisch leicht siedet. Nach beendeter Zugabe wird $\frac{1}{2}$ Std. gekocht, das Gemisch auf 0° gebracht und Succinimid abfiltriert. Nach dem völligen Abziehen des Lösungsmittels bei reduziertem Druck verbleiben 136 g eines kristallinen Rückstands, der zu 98% (NMR.) aus 2,5-Dibrom-1,1-dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopentadien besteht und ohne weitere Reinigung nach Vorschrift [3] zu **1a** weiterverarbeitet wird; Smp. 133° (Cyclohexan); Ausbeute 69–73%. – NMR. (CCl_4): $\delta = 0,51$ (s, 6H, Si– CH_3); 7,0–8,0 (m, 12H, =CH und – C_6H_5).

1-Methyl-1,2,5-triphenyl-1-silacyclopentadien (1b). Die Suspension von 8,9 g (24,5 mmol) 1,4-Dibrom-*trans,trans*-1,4-diphenylbutadien [3] in 150 ml trockenem Diäthyläther wird bei 0° (N_2 -Atmosphäre) mit 49 mmol *n*-Butyllithium (in Hexan) umgesetzt, anschliessend innert 30 Min. auf Raumtemp. gebracht und 4,7 g (24,5 mmol) Methylphenyldichlorsilan (in 50 ml THF) zuge tropft. Nach 18stdg. Rühren bei ca. 25° werden die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 200 ml Hexan versetzt und mit verd. HCl geschüttelt. Der nach dem Abtrennen der wässrigen Phase und dem Abziehen des Hexans verbleibende dunkelbraune, ölige Rückstand wird an Kieselgel (70–230 mesh) mit Cyclohexan chromatographiert; Smp. 99° (Hexan), Ausbeute 3,2 g (40,4%). – NMR. (CCl_4): $\delta = 0,76$ (s, 3H, Si– CH_3); 6,9–7,3 (m, 17H, =CH und – C_6H_5).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Si}$ (324,5) Ber. C 85,13 H 6,21% Gef. C 84,95 H 6,26%

1,1,2,5-Tetraphenyl-1-silacyclopentadien (1c). 4,2 g (11,5 mmol) 1,4-Dibrom-1,4-diphenylbutadien (in 175 ml Diäthyläther), 23 mmol *n*-Butyllithium und 2,9 g (11,5 mmol) Diphenyldichlorsilan (in 10 ml THF) werden wie für **1b** beschrieben umgesetzt. Nach 7stdg. Kochen wird der Ansatz mit verd. HCl hydrolysiert. Nach Abziehen des Äthers verbleibt ein kristalliner Rückstand, der an Kieselgel mit Cyclohexan chromatographiert wird; Smp. 164,5° (aus Hexan), Ausbeute 1,2 g (27%).

$C_{28}H_{22}Si$ (386,6) Ber. C 87,00 H 5,74% Gef. C 86,70 H 5,85%

1,1-Dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopentadien-tricarbonyleisen (2a). a) **1a** (1,3 g, 5 mmol) und $Fe_2(CO)_9$ (1,8 g, 5 mmol) werden in 30 ml Benzol unter N_2 während 20 Std. bei 60° geführt. Nach Filtration von wenig Ungelöstem und nach Abziehen der flüchtigen Anteile bei 0,5 Torr (25°) wird der Rückstand (1,9 g = 98% **2a** nach NMR.) aus wenig Hexan kristallisiert; Smp. 114°. – NMR. (0,1 M in C_6D_6): $\delta = +0,11$ (s, 3H, Si-CH₃); 0,96 (s, 3H, Si-CH₃); 5,50 (s, 2H, =CH); 6,88–7,44 (m, 10H, -C₆H₅).

$C_{21}H_{18}FeO_3Si$ (402,3) Ber. C 62,69 H 4,51 Fe 13,88% Gef. C 62,92 H 4,58 Fe 13,69%

b) Im evakuierten Bombenrohr werden 1,0 g (3,8 mmol) **1a**, 5 ml $Fe(CO)_5$ und 2 ml Benzol während 10 Std. auf 140° erhitzt und anschliessend wie unter a) aufgearbeitet. Ausbeute 1,4 g (91%) an **2a**.

1-endo-Methyl-1,2,5-triphenyl-1-silacyclopentadien-tricarbonyleisen (2b): 1,8 g (5,5 mmol) **1b**, 4 ml $Fe(CO)_5$ und 5 ml Benzol werden im evakuierten Bombenrohr während 10 Std. auf 160° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **2a** beschrieben. Die Kristallisation des Rückstands aus Hexan liefert **2b**, Smp. 128–129°. Ausbeute 2,3 g (89,9%). – NMR. (0,1 M in C_6D_6): $\delta = 1,29$ (s, 3H, Si-CH₃); 5,58 (s, 2H, =CH); 6,82–7,40 (m, 15H, -C₆H₅).

$C_{26}H_{20}FeO_3Si$ (464,4) Ber. C 67,16 H 4,33 Fe 12,01% Gef. C 67,24 H 4,22 Fe 11,92%

1-exo-Methyl-1,2,5-tridiphenyl-1-silacyclopentadien-tricarbonyleisen (2c). Das Filtrat von **2b** wird stark eingengt und die nach 3tägigem Stehen der Lösung sich abgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Erneute Rekristallisation aus Hexan liefert reines **2c** vom Smp. 135°. Die Ausbeute beträgt 4% (0,1 g). – NMR. (0,1 M in C_6D_6): $\delta = 0,25$ (s, 3H, Si-CH₃); 5,53 (s, 2H, =CH); 6,87–7,44 (m, 15H, -C₆H₅).

$C_{26}H_{20}FeO_3Si$ (464,4) Ber. C 67,16 H 4,33 Fe 12,01% Gef. C 67,22 H 4,38 Fe 11,85%

Cyclopentadienyl(1,1-dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopentadien)cobalt (3a). 1,0 g (3,8 mmol) **1a** werden unter N_2 mit 1,4 g (8 mmol) frisch destilliertem $(\pi-C_5H_5)Co(CO)_2$ [7] in 7 ml Xylol bei 120–140° während 22 Std. gerührt und anschliessend das Lösungsmittel und der Überschuss an Carbonyl bei 12 Torr abgezogen. Den kristallinen Rückstand (1,6 g) löst man in 60 ml Hexan und filtriert warm über eine Fritte. **3a** kristallisiert aus dem stark eingengten Filtrat; Smp. 135°, Ausbeute 1,29 g (87%). – NMR. (0,1 M in C_6D_6): $\delta = 0,01$ (s, 3H, Si-CH₃); 1,21 (s, 3H, Si-CH₃); 4,25 (s, 5H, C₅H₅); 5,62 (s, 2H, =CH); 6,95–7,40 (m, 10H, -C₆H₅).

$C_{23}H_{23}CoSi$ (386,5) Ber. C 71,48 H 6,00 Co 15,25% Gef. C 71,45 H 6,03 Co 15,20%

Cyclopentadienyl(1-endo-methyl-1,2,5-triphenyl-1-silacyclopentadien)cobalt (3b). 0,25 g (0,77 mmol) **1b**, 0,3 g (1,67 mmol) $(\pi-C_5H_5)Co(CO)_2$ und 6 ml Xylol werden 22 Std. unter N_2 am Rückfluss gekocht und wie für **3a** beschrieben aufgearbeitet; Smp. 167–168°, Ausbeute 0,29 g (86%). – NMR. (0,1 M in C_6D_6): $\delta = 1,5$ (s, 3H, Si-CH₃); 4,21 (s, 5H, C₅H₅); 5,61 (s, 2H, =CH); 6,89–7,79 (m, 15H, -C₆H₅).

$C_{28}H_{25}CoSi$ (448,5) Ber. C 74,98 H 5,62 Co 13,14% Gef. C 74,85 H 5,63 Co 13,07%

Cyclopentadienyl(1,1,2,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien)cobalt (3c). 0,16 g (0,42 mmol) **1c**, 0,18 g (1 mmol) $(\pi-C_5H_5)Co(CO)_2$ und 6 ml Xylol kocht man 22 Std. am Rückfluss, zieht anschliessend die flüchtigen Anteile bei 12 Torr ab und löst den Rückstand in Benzol. Nach Filtration über eine Fritte und Einengen der Lösung kristallisiert **3c** in glänzenden dunkelroten, fast schwarzen Kristallen; Smp. 220–222°, Ausbeute 0,17 g (81%).

$C_{33}H_{27}CoSi$ (510,6) Ber. C 77,62 H 5,33 Co 11,54% Gef. C 77,36 H 5,25 Co 12,05%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. C. Brunet, B. Resibois & J. Bertrand, Bull. Soc. chim. France 1969, 3424.
 [2] W. Fink, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [3] W. H. Atwell, D. R. Weyenberg & H. Gilman, J. org. Chemistry 32, 885 (1967).
 [4] I. U. Khand, P. L. Pauson & W. E. Watts, J. chem. Soc. C 1969, 2024.
 [5] J. Müller, G. E. Herberich & H. Müller, J. Organometal. Chemistry 55, 165 (1973).
 [6] D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer & A. E. Bey, J. org. Chemistry 30, 4096 (1965).
 [7] M. D. Rausch & R. A. Genetti, J. Amer. chem. Soc. 89, 5502 (1967); J. org. Chemistry 35, 3888 (1970).

16. Synthese von (\pm) Seychellen¹⁾

von György Fráter

Socar AG, Dübendorf

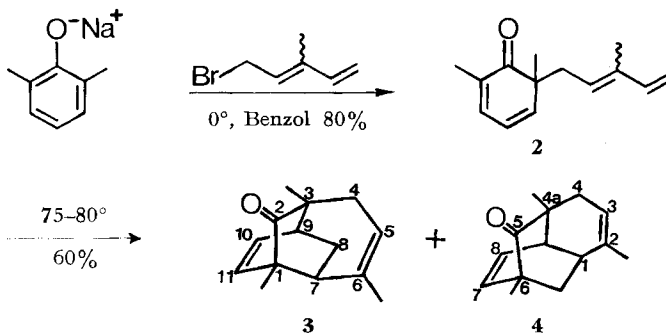
(13. XI. 73)

Summary. A four step synthesis of Seychellene (**1**) is described. Intramolecular *Diels-Alder* reaction of dienon **2** furnished the tricyclic ketones **3** and **4** in good yield. Hydrogenation of **3** gave **5** and **6**. The higher reactivity of **6** with methylolithium compared to **5** allowed the selective preparation of **8**, which, on subsequent acid-catalyzed rearrangement afforded Seychellen in 57,5% yield. In an analogous manner epi-Seychellene was synthesized *via* the intermediates **5** and **7**.

Der tricyclische Sesquiterpenkohlenwasserstoff Seychellen (**1**) ist ein Bestandteil des Patchouli-Öls und wurde zuerst von *Tsubaki et al.* [2] isoliert. Über seine Struktur und Stereochemie berichteten *Wolff & Ourisson* [3] [4]. In kurzer Folge, nach der Strukturaufklärung, wurden drei Synthesen dieses strukturell neuartigen Kohlenwasserstoffs ausgearbeitet [5]–[9]. In dieser Arbeit wird über eine neue Synthese von (\pm) Seychellen berichtet.

Wie bereits mitgeteilt [10], liefert die Reaktion von Natrium-2,6-dimethylphenolat mit *cis*- und *trans*-5-Brom-3-methyl-1,3-pentadien in Benzol bei 0–5° in ca. 80proz. Ausbeute **2** (Schema 1).

Schema 1



¹⁾ Teilweise vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweizerischen chemischen Gesellschaft am 14. 10. 1972 [1].