

**Elektrophile Substitution von Cymantrenen, 2. Mitt.<sup>1</sup>:**  
Darstellung und *Friedel—Crafts*-Acetylierung von Alkyl-  
cymantrenen

(7. Mitt. über Cymantrenderivate)

Von

**H. Egger und A. Nikiforov**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 16. Juli 1968)

Mono-, Di- und Trialkylcymantrene wurden der Acetylierung und Benzoylierung nach *Friedel* und *Crafts* unterworfen und die Isomerenverteilung bestimmt. Mit Ausnahme der anellierten Verbindungen **31** und **36** ist die  $\beta$ -Substitution mehr oder weniger stark begünstigt. In den meisten Fällen wurden die reinen Isomeren durch präpar. DC isoliert. Es werden die Einflüsse von Kettenlänge, Verzweigungsgrad und konformativer Beweglichkeit auf elektrophile Substitutionsreaktionen von Cymantrenen diskutiert. Im Benzylcymantren wird der Cyclopentadienylring leichter angegriffen als der Benzolring.

Mono-, di- and trialkyl cymantrenes have been acetylated and benzoylated according to *Friedel—Crafts* and the isomer distribution has been determined. Except for cyclic compounds, substitution at the  $\beta$ -position is more or less favoured. In most cases the pure isomers have been isolated by preparative thin layer chromatography. The effect of chain length, branching, and conformational mobility on the electrophilic substitution of cymantrenes is discussed. Benzyl cymantrene is attacked more easily in the cyclopentadienyl than in the phenyl ring.

*Einleitung*

Di- oder höhersubstituierte Cymantrene definierter Struktur sind bisher nur in geringer Zahl beschrieben. Über die Isomerenverteilung

<sup>1</sup> 1. Mitt.: H. Egger und A. Nikiforov, Mh. Chem. **99**, 2296 (1968); zugleich 6. Mitt. über Cymantrenderivate.

bei weiterer Substitution von Alkylcymantrenen sind — mit Ausnahme von Methylcymantren<sup>2</sup> — keine Daten verfügbar. Alkylcymantrene waren im Rahmen unserer Untersuchungen aus mehreren Gründen von Interesse: Zunächst schienen di- und höheralkylierte Verbindungen als einfache und leicht zugängliche Vergleichssubstanzen zur Korrelation stellungs-isomerer Cymantrene geeignet. Eventuell auftretende substitutions-abhängige Merkmale in den IR-Spektren sollten hier, in Analogie zu entsprechenden Ferrocenderivaten<sup>3</sup>, am ehesten erkennbar sein. In Ergänzung zu den in der vorstehenden Arbeit<sup>1</sup> beschriebenen desaktivierenden Substituenten Halogen und Acylamino- handelt es sich bei Alkylgruppen immer um aktivierende Substituenten. Die relativen Reaktivitäten der Ringpositionen („site reactivities“) von Alkylferrocenen waren schon Gegenstand mehrerer Untersuchungen<sup>4</sup>. In diesem Zusammenhang eignen sich Alkylgruppen besonders zu einem Studium von sterischen und konformativen Einflüssen auf die Reaktivität bei elektrophiler Substitution. Schließlich dienten uns Alkyl-acylcymantrene als Modells-substanzen für das Studium zweier Aspekte der NMR-Spektren von Cymantrenen, über die im Zusammenhang in Kürze berichtet werden soll: Einerseits die Anwendung und Abgrenzung des Geltungsbereiches eines Systems zur Vorausberechnung der Lage von Ringprotonensignalen, andererseits die Erscheinung der magnetischen Nichtäquivalenz in  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen di-substituierter Cymantrene.

In der 1. Mitt. dieser Reihe<sup>1</sup> wurde ein Überblick über die Methoden der Isomerentrennung und Konstitutionszuordnung bei Cyclopentadienyl-Metalloenen gegeben, daher sollen im folgenden wenige Hinweise genügen.

#### *Darstellung und Konstitutionszuordnung*

Alle Alkylcymantrene mit einer  $\alpha$ -Methylengruppe waren durch *Friedel—Crafts*-Reaktionen und anschließende *Clemmensen*-Reduktion zugänglich. Isopropylcymantren als einfachster Vertreter eines  $\alpha$ -verzweigten Derivates war aus Acetylcymantren durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid<sup>5</sup>, Dehydratisierung des Carbinols<sup>5</sup> und Hydrierung des entstandenen Isopropenylcymantrens mit Raney-Nickel zugänglich.

Dabei machten wir — ebenso wie bei anderen Hydrierungen an Cymantren-derivaten — die überraschende Beobachtung, daß Edelmetallkatalysatoren (wie Pd-Mohr, Pd/C oder PtO<sub>2</sub> nach *Adams*) von Cymantrenen anscheinend

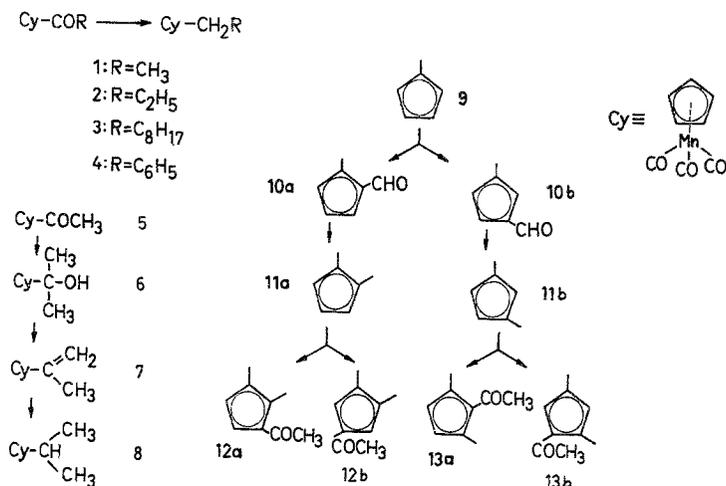
<sup>2</sup> K. Schlögl, H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **98**, 82 (1967).

<sup>3</sup> M. Rosenblum und R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5443 (1958).

<sup>4</sup> Übersicht: G. R. Knox, I. G. Morrison, P. L. Pauson, M. A. Sandhu und W. E. Watts, J. chem. Soc. [London] C **1967**, 1853.

<sup>5</sup> R. Riemschneider und H.-G. Kassahn, Chem. Ber. **92**, 3208 (1959).

weitgehend vergiftet werden, da mit ihnen auch bei Anwendung großer Mengen nur sehr geringe oder überhaupt keine  $H_2$ -Aufnahme erreicht werden konnte, während Raney-Ni (in Äthanol) sehr rasche Hydrierung ermöglichte. Diese Wirkung von Cymantrenderivaten dürfte mit dem Carbonylteil des Moleküls verknüpft sein, da solche Effekte bei Ferrocenen nicht bekannt sind. In diesem Zusammenhang sind die soeben mitgeteilten Versuche<sup>6</sup> über die Verwendung von Benzol-chromtricarbonylen als selektive homogene Hydrierkatalysatoren für Diensysteme von Interesse.



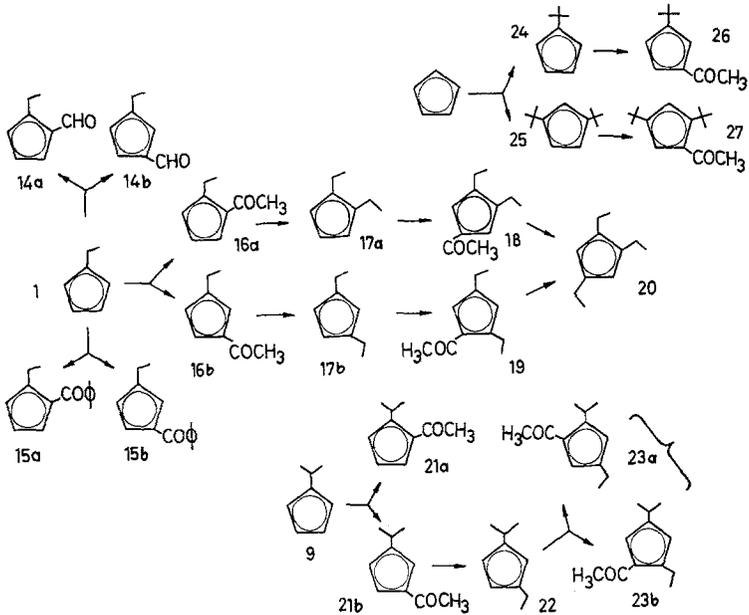
Die höheralkylierten Verbindungen erhielten wir auf den in den Formelschemata angegebenen Wegen jeweils durch *Clemmensen*-Reduktion der vorher in die Isomeren getrennten Acylderivate.

Die Isomerentrennung der Alkyl-acylcymantrene gelingt meist durch präpar. *DC* mehr oder weniger glatt. In einigen Fällen versagte jedoch diese Trennmethode (z. B. **23a/23b** oder **37a/37b**). Die Reinheit wurde gaschromatographisch und durch NMR-Spektroskopie überprüft. Es gibt auch einzelne Beispiele, wo wir gaschromatographisch keine Auftrennung erreichten, die *DC* aber keine Schwierigkeiten macht (z. B. **13a/13b**). Eine Trennung der isomeren Polyalkylcymantrene gelingt im *DC* nicht, im Gaschromatogramm (mit gepackten Säulen) häufig auch nicht.

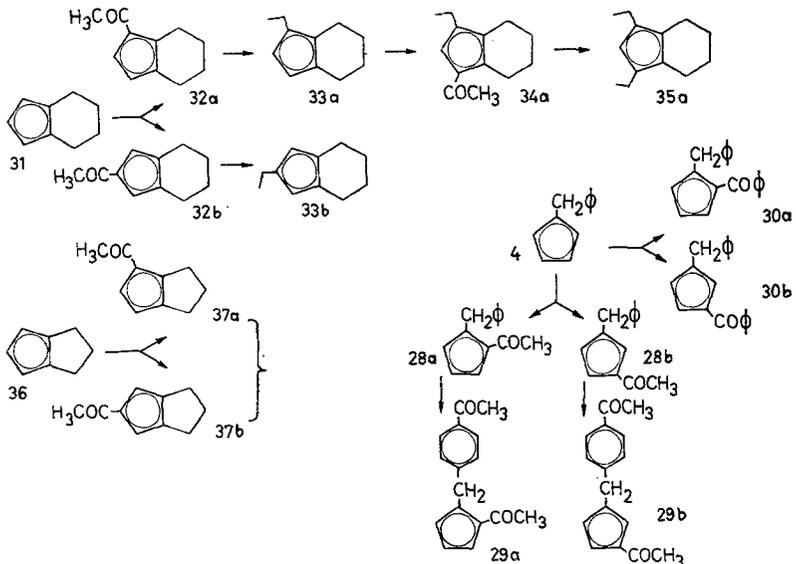
Die Regel über die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten von  $\alpha/\beta$ -Isomerenpaaren bei Alkyl-acylferrocenen<sup>3</sup> konnten wir auch an Cymantrenen ausnahmslos bestätigen: Stets wanderte die  $\alpha$ -Verbindung, bzw. bei höhersubstituierten die „ $\alpha$ -ähnliche“ schneller als das  $\beta$ -Isomere.

In allen Fällen, wo stellungsisomere Alkyl-acylcymantrene nebeneinander entstanden, war eine eindeutige Strukturzuordnung durch die

<sup>6</sup> M. Cais, E. N. Frankel und A. Rejoan, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 1919; E. N. Frankel, E. Selke und C. A. Glass, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 2446 (1968).



übereinstimmenden Befunde aus der chromatographischen Wanderungsgeschwindigkeit und den NMR-Spektren möglich (Tab. 3; Lage, Multiplizität und Kopplungskonstanten der Ringprotonensignale; Lage und



Nichtäquivalenzeffekte der Substituentenprotonensignale). Hingegen sind die Strukturen isomerer Polyalkylcymantrene häufig auf Grund der NMR-Spektren allein nicht sicher zuzuordnen. Da sie meist nur auf Kapillarsäulen gaschromatographisch glatt trennbar sind, muß also ihre Darstellung und Konstitutionsermittlung über die im allgemeinen leichter trennbaren Alkyl-acylcymantrene erfolgen. Die Hoffnung, brauchbare Korrelationen zwischen den IR-Spektren verschiedener Substitutionstypen zu finden, hat sich bisher nicht erfüllt. Die IR-Spektren von Isomeren konnten fast nur für reine Identifizierungszwecke herangezogen werden, wofür sie sich allerdings hervorragend eignen.

### Ergebnisse und Diskussion

In Tab. 1 ist die Isomerenverteilung bei der *Friedel—Crafts*-Acetylierung von 16 mono-, di- und trisubstituierten Cymantrenen zusammengestellt. Die Reaktion wurde jeweils unter standardisierten Bedingungen mit Acetylchlorid/ $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  durchgeführt (vgl. exper. Teil).

Es sei bemerkt, daß weder eine Abhängigkeit der Isomerenverteilung von der Reaktionsdauer noch eine gegenseitige Isomerisierung der Produkte unter den Reaktionsbedingungen festgestellt werden konnte, was für eine kinetische Kontrolle spricht. Daher scheint es gerechtfertigt, die Produktionsverhältnisse als Maßzahlen für die relativen Reaktivitäten der Ringpositionen zu verwenden<sup>4, 7</sup>. Bei disubstituierten Verbindungen ist der statistische Faktor 2 zu berücksichtigen.

Bei der Betrachtung der Isomerenanteile der Acetylierung von *Monoalkylcymantrenen* ergeben sich folgende Zusammenhänge: Beim Fortschreiten in der Reihe zunehmender  $\alpha$ -Verzweigung  $\text{Cy—CH}_3 \longrightarrow \text{Cy—CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{Cy—CH}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{Cy—C}(\text{CH}_3)_3$  fällt der Anteil an  $\alpha$ -Isomerem erwartungsgemäß stark ab. Bei *tert.*-Butylcymantren konnten wir kein  $\alpha$ -Isomeres mehr nachweisen. Eine bloße Verlängerung der Seitenkette ohne Verzweigung führt aber offensichtlich rasch zu einem „Grenzwert“ des Produkteverhältnisses  $\alpha/\beta$  von etwa 1 : 5. Ein Vergleich mit den verlässlichsten bei Ferrocenen erhaltenen Daten<sup>8</sup> läßt die erheblich raschere Verkleinerung des  $\alpha/\beta$ -Verhältnisses bei den Cymantrenen erkennen. Es ist aber zu berücksichtigen, daß die Werte bei den Ferrocenderivaten aus Acetylierungen mit Essigsäureanhydrid/Borfluorid-ätherat in Methylenchlorid stammen (zur Vermeidung einer Diacetylierung!), während wir Acetylchlorid mit  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  verwendeten (heterogen!). Man kann wohl allgemein aus den Daten auf einen großen

<sup>7</sup> M. Rosenblum, Chem. of the Iron Group Metallocenes, Part I, New York 1965.

<sup>8</sup> R. A. Benkeser, Y. Nagai und J. Hooz, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3742 (1964).

Tabelle 1. Relative Isomerenanteile bei *Friedel—Crafts*-Reaktionen von Alkylcymantrenen

-cymantren	Isomerenverhältnis $\alpha : \beta$ (%)	statist. korr.
a) <i>Acetylierung</i> :		
Methyl- (9)	1 : 1,5 (40/60)	
Äthyl- (1)	1 : 3,4 (22/78)	
Isopropyl- (8)	1 : 16 (6/94)	
t-Butyl- (24)	< 1 : 100	
n-Propyl- (2)	1 : 4,3 (19/81)	
n-Nonyl- (3)	1 : 5 (17/83)	
Benzyl- (4)	1 : 4,0 (20/80)	
$\alpha$ -Dimethyl- (11a)	1 : 1 (50/50) <b>12a/12b</b>	1 : 2
$\beta$ -Dimethyl- (11b)	1 : 7,7 (12/88) <b>13a/13b</b>	1 : 3,8
$\alpha$ -Diäthyl- (17a)	1 : 21 (4,5/95,5)	1 : 4,2
$\beta$ -Diäthyl- (17b)	1 : 17 (5,5/94,5)	1 : 8
$\beta$ -Di-tert. butyl- (25)	< 1 : 100	
$\beta$ -Äthyl-i-propyl- (22)	1 : 4 (20/80) <b>23a/23b</b>	
Tetramethylen- (31)	4,2 : 1 (81/19) <b>32a/32b</b>	2,1 : 1
1,2-Tetramethylen-3-äthyl- (33a)	1 : 26 (3,7/96,3)	
Trimethylen- (36)	5,8 : 1 (85/15) <b>37a/37b</b>	2,9 : 1
b) <i>Benzoylierung</i> :		
Methyl- (9)	1 : 1,6 (39/61)	
Äthyl- (1)	1 : 3,2 (24/76)	
Benzyl- (4)	~ 1 : 5	
c) <i>Aldehydsynthese nach Rieche—Gross</i> <sup>17</sup> :		
Methyl- (9)	1 : 1 (50/50)	
Äthyl- (1)	1 : 2,8 (27/73)	
<i>Acetylierung von Alkylferrocenen (Ac<sub>2</sub>O/BF<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sup>8</sup>:</i>		
Methyl-ferrocen	1 : 1,33	
Äthyl-ferrocen	1 : 2,24	
Isopropyl-ferrocen	1 : 4,14	
t-Butyl-ferrocen	1 : 12,7	

Raumbedarf am Reaktionszentrum bei der Acetylierung unter den genannten Bedingungen schließen. Die starke Erhöhung der Substitutionsgeschwindigkeit durch die Einführung von Alkylgruppen im Cymantren wurde durch kinetische Untersuchung von *Nesmeyanov* und Mitarbeitern<sup>9</sup> gezeigt (H/D-Austausch im sauren Medium).

Die Werte, die bei der Benzoylierung erhalten wurden (Tab. 1), unterscheiden sich von denen der Acetylierung sehr wenig. In formaler

<sup>9</sup> A. N. *Nesmeyanov*, D. N. *Kursanov*, V. N. *Setkina*, N. V. *Kislyakova*, N. S. *Kolobova*, I. B. *Zlotina* und K. N. *Anisimov*, Izv. Akad. Nauk SSR (Ser. Chim.) **1967**, 30; Chem. Abstr. **67**, 53, 201f. (1967)].

Analogie (Austausch einer Methylgruppe gegen Phenyl) verhält sich auch Benzylcymantren dem Äthylcymantren recht ähnlich. Am Benzylcymantren konnte außerdem — in einer Art intramolekularer Konkurrenzreaktion — die relative Reaktivität des Benzol- und des *CP*-Ringes verfolgt werden. Eine ähnliche Untersuchung hatten *Schlögl* und *Pelousek*<sup>10</sup> an Benzyl- und Thenylferrocen durchgeführt. Wir erhielten, bei Anwendung eines Überschusses an Acylierungsreagentien, überwiegend die diacetylierten Verbindungen, die durch ihre NMR-Spektren eindeutig als *p*/ $\alpha$ - bzw. *p*/ $\beta$ -Diacetyl- charakterisiert sind. Daneben lagen aber auch die im *CP*-Ring mono-acetylierten Produkte ( $\alpha/\beta = 1:4$ ) vor, so daß also zumindest in diesem Fall der *CP*-Ring des Cymantrens leichter als der Benzolring elektrophil angegriffen wird.

Schließlich konnten wir aus dem Reaktionsgemisch (durch präpar. *DC*) noch erhebliche Mengen Acetylcymantren isolieren, das durch elektrophilen Austausch der Benzylgruppe gegen Acetyl entstanden sein muß. Eine solche Entalkylierung wurde bei rein aliphatischen Resten nicht beobachtet, sie hängt wohl mit der erhöhten Stabilität des Benzylkations zusammen.

Die Produktverteilung bei der *Friedel—Crafts*-Acetylierung von *Dialkylcymantrenen* (Tab. 1) entspricht weitgehend den Erwartungen auf Grund der Ergebnisse an Monoalkylderivaten. Aus den beiden isomeren Dimethylcymantrenen **11a** und **11b** konnten wir alle vier möglichen Acetyl-dimethylcymantrene (**12a**, **12b**, **13a**, **13b**) in reiner Form isolieren; drei davon sind kristallin. Die schrittweise Acetylierung, Reduktion und neuerliche Acetylierung von Äthylcymantren bis zum Penta-äthylcymantren haben bereits *Nesmeyanov* und Mitarbeiter<sup>11</sup> beschrieben, ohne jedoch auf das Isomerenproblem einzugehen. Durch den direkten Identitätsbeweis des aus  $\alpha$ -Diäthyl- bzw.  $\beta$ -Diäthylcymantren erhaltenen 1,2,4-Triäthylcymantrens (**20**) stellten wir auch eine chem. Verknüpfung der beiden Reihen her. Wie aus der Tab. 1 zu entnehmen, verläuft die Weitersubstitution beider Diäthylcymantrene (**17a** und **17b**) bereits mit ziemlich hoher Selektivität (jeweils rund 95% eines Isomeren).  $\beta$ -Äthylisopropylcymantren reagiert ebenfalls in der erwarteten Weise zu einem 4:1-Gemisch aus **23a** und **23b**.

Aufschlußreiche Ergebnisse brachten die Acetylierungsversuche an Tetramethylcymantren (**31**) und Trimethylcymantren (**36**). Tetramethylcymantren kann als ein stark in seiner konformativen Beweglichkeit eingeschränktes Analogon zum  $\alpha$ -Diäthylcymantren (**17a**) betrachtet werden. Hierbei ergab sich mit einem Produktverhältnis  $\alpha/\beta$  von

<sup>10</sup> *K. Schlögl* und *H. Pelousek*, *Ann. Chem.* **651**, 1 (1962).

<sup>11</sup> *A. N. Nesmeyanov*, *K. N. Anisimov*, *N. E. Kolobova* und *I. B. Zlotina*, *Izv. Akad. Nauk SSR (Ser. Chim.)* **1964**, 1326; [*Chem. Abstr.* **61**, 12 024f. (1964)].

4,2 : 1 — statistisch wegen der zwei  $\alpha$ -Positionen um den Faktor 2 korrigiert — ein Reaktivitätsverhältnis von  $\alpha/\beta = 2,1 : 1$ . Es erhöht sich im konformativ noch starrerem Trimethylenecymantren auf 2,9 : 1. Bei der Substitution von 1,2-Tetramethylen-3-äthylcymantren (**33a**) drückt sich dieser Effekt darin aus, daß nur etwa 4% des Isomeren entstehen, in dem die Acetylgruppe neben der Äthylgruppe steht.

Mit diesen Beobachtungen konform gehende Ergebnisse hatten *Rinehart* und Mitarbeiter<sup>12</sup> an heteroannular überbrückten Ferrocenen erhalten. Auch hier erhielt man erheblich mehr  $\alpha$ -Isomeres als bei vergleichbaren offenkettigen Verbindungen. Nach den genannten Befunden scheint die mehrfach geäußerte Vermutung begründet<sup>7</sup>, daß aktivierende Gruppen, wie Alkyl, bei *CP*-Metallocenen die  $\alpha$ -Position zwar stärker aktivieren, aber die sterische Benachteiligung der  $\alpha$ -Stellung den Effekt in den meisten Fällen überkompensiert. Bei Substitutionen, deren (als Solvat!) angreifende Spezies geringeren Raumbedarf als die meist untersuchte *Friedel—Crafts*-Reaktion hat, tritt nach vorläufigen Ergebnissen ebenfalls die erwartete Umkehrung der Produktverhältnisse ein (z. B. bei der Merkurierung oder der intramolekularen Acylierung in Polyphosphorsäure<sup>13</sup>). Nähere Untersuchungen zu dieser Frage sind im Gange.

Für die gaschromatographischen Untersuchungen danken wir Herrn Ing. *H. Begutter* bestens. Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* sind wir für die wohlwollende Förderung der Arbeit zu Dank verpflichtet. Der eine von uns (*A. N.*) dankt dem Bundesministerium für Unterricht für die Gewährung eines Stipendiums.

### Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden am Heizmikroskop nach *Kofler* bestimmt. Die Siedepunktangaben bedeuten die Badtemperatur bei der Destillation im Kragenkolben. Zur Chromatographie dienten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach *Brockmann* (Säule) bzw. Kieselgel G (*DC*). Als Laufmittel verwendeten wir bei der *DC* Benzol, Hexan oder Mischungen der beiden. Alle Operationen wurden unter weitgehendem Lichtausschluß vorgenommen. Die Kernresonanzspektren wurden mit einem A-60 A NMR-Spektrometer der Fa. Varian, die IR-Spektren mit einem Spectrophotometer 237 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Alle NMR-Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel mit Tetramethylsilan als inneren Standard aufgenommen (Tab. 2). Für die IR-Aufnahmen verwendeten wir etwa 1proz. Lösungen der Substanzen.

Für die gaschromatographischen Untersuchungen stand ein Varian-Aerograph 1525 B zur Verfügung (FID; Säulen: Polyphenyläther auf Analab ABS 70—80, Innendurchmesser 2 mm, Länge 2 m. Nitrilsilikon gummi XE 60 auf ABS 70—80, Innendurchmesser 2 mm, Länge 1,5 m). Zur quantitativen

<sup>12</sup> *K. L. Rinehart, jr., D. E. Bublitz und D. H. Gustafson, J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 970 (1963).

<sup>13</sup> *H. Egger und A. Nikiforov, unveröffentlicht.*

Tabelle 2

Verbindung (Nr.)	Summenformel	Analyse ber. (gef.)		Sdp./0,05—0,005* (Schmp.)
n-Nonylcymantren (3)	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> MnO <sub>3</sub>	C 61,81 (61,62)	H 7,02 (7,20)	60—75°
Isopropylcymantren (8)	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> MnO <sub>3</sub>	C 53,67 (53,87)	H 4,51 (4,25)	120—122°/15
α-Methylcymantren- aldehyd (10a)	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> MnO <sub>4</sub>	C 48,80 (48,50)	H 2,87 (3,00)	70—80°
β-Methylcymantren- aldehyd (10b)	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> MnO <sub>4</sub>		(48,95) (3,10)	70—80°
α-Dimethylcymantren (11a)	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> MnO <sub>3</sub>	C 51,76 (51,53)	H 3,91 (3,72)	60—70°/1
β-Dimethylcymantren (11b)	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> MnO <sub>3</sub>		(51,83) (4,05)	60—70°/1
1-Acetyl-2,3-dimethyl- cymantren (12a)	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> MnO <sub>4</sub>	C 52,57 (52,27)	H 4,05 (3,88)	70—80° (Schmp. 59—61°)
1,2-Dimethyl-4-acetyl- cymantren (12b)	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> MnO <sub>4</sub>		(53,01) (4,04)	80—90° (Schmp. 76—78°)
1,3-Dimethyl-2-acetyl- cymantren (13a)	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> MnO <sub>4</sub>		(52,40) (4,20)	80—90°
1-Acetyl-2,4-dimethyl- cymantren (13b)	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> MnO <sub>4</sub>		(52,52) (4,32)	70—80° (Schmp. 77—78°)
α-Äthylcymantren- aldehyd (14a)	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> MnO <sub>4</sub>	C 50,79 (51,07)	H 3,49 (3,80)	70—80°
β-Äthylcymantren- aldehyd (14b)	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> MnO <sub>4</sub>		(51,15) (3,89)	80—90°
α-Äthyl-benzoyl- cymantren (15a)	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> MnO <sub>4</sub>	C 60,73 (60,40)	H 3,90 (3,62)	115—120° (Schmp. 51—52°)
β-Äthyl-benzoyl- cymantren (15b)	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> MnO <sub>4</sub>		(61,10) (4,16)	110—120°
α-Diäthylcymantren (17a)	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> MnO <sub>3</sub>	C 55,40 (55,67)	H 5,04 (5,17)	110—115°/15
β-Diäthylcymantren (17b)	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> MnO <sub>3</sub>		(55,32) (4,74)	110—115°/15
1,2-Diäthyl-4-acetyl- cymantren (18)	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> MnO <sub>4</sub>	C 55,63 (56,01)	H 5,00 (4,88)	80—90° (Schmp. 51—52°)
1-Acetyl-2,4-diäthyl- cymantren (19)	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> MnO <sub>4</sub>		(55,70) (4,95)	80—90°
1,2,4-Triäthyl- cymantren (20)	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> MnO <sub>3</sub>	C 58,34 (58,77)	H 5,95 (5,86)	50—60°
α-Isopropyl-acetyl- cymantren (21a)	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> MnO <sub>4</sub>	C 54,18 (54,47)	H 4,55 (4,70)	100—110°
β-Isopropyl-acetyl- cymantren (21b)	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> MnO <sub>4</sub>		(54,02) (4,34)	110—120°
β-Äthylisopropyl- cymantren (22)	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> MnO <sub>3</sub>	C 56,94 (57,24)	H 5,51 (5,81)	70—80°

Fortsetzung (Tabelle 2)

Verbindung (Nr.)	Summenformel	Analyse ber. (gef.)		Sdp./0,05—0,005* (Schmp.)
$\beta$ -Tert.-butyl-acetylcymantren (26)	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> MnO <sub>4</sub>	C 55,63 (55,96)	H 5,00 (5,25)	70—80°
1-Acetyl-2,4-di-tert-butylcymantren (27)	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> MnO <sub>4</sub>	C 60,34 (60,16)	H 4,67 (4,94)	(Schmp. 82—83°)
$\beta$ -Benzyl-acetylcymantren (28b)	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> MnO <sub>4</sub>	C 60,73 (60,60)	H 3,90 (3,87)	130—140°
$\alpha$ -(p-Acetylbenzyl)-acetylcymantren (29a)	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> MnO <sub>5</sub>	C 60,33 (60,52)	H 4,00 (4,25)	160—170°
$\beta$ -(p-Acetylbenzyl)-acetylcymantren (29b)	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> MnO <sub>5</sub>	(60,64)	(4,17)	170—180°
$\alpha$ -Benzyl-benzoylcymantren (30a)	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> MnO <sub>4</sub>	C 66,34 (66,70)	H 3,80 (3,82)	140—160° (Schmp. 130—32°)
$\beta$ -Benzyl-benzoylcymantren (30b)	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> MnO <sub>4</sub>	(66,20)	(3,97)	140—160°
Tetramethylen-cymantren (31)	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> MnO <sub>3</sub>	C 55,83 (55,47)	H 4,30 (4,09)	50—60°
1,2-Tetramethylen-3-acetylcym. (32a)	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> MnO <sub>4</sub>	C 56,02 (56,12)	H 4,36 (4,20)	90—100°
1,2-Tetramethylen-4-acetylcym. (32b)	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> MnO <sub>4</sub>	(55,87)	(4,01)	90—100° (Schmp. 58—61°)
1,2-Tetramethylen-3-äthylecm. (33a)	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> MnO <sub>3</sub>	C 58,76 (58,98)	H 5,28 (5,09)	80—90°
1,2-Tetramethylen-4-äthylecm. (33b)	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> MnO <sub>3</sub>	(58,74)	(5,12)	80—90°
1,2-Tetramethylen-3-acetyl-5-äthylecm. (34a)	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> MnO <sub>4</sub>	C 58,54 (58,43)	H 5,22 (5,30)	100—110°
1,2-Tetramethylen-3,5-diäthylecm. (35a)	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> MnO <sub>3</sub>	C 61,01 (61,27)	H 6,10 (5,95)	80—90°

\* Wenn kein anderer Druck angegeben ist.

Auswertung der Gaschromatogramme wurden die Peakflächen nach der Methode Höhe  $\times$  Halbwertsbreite berechnet (manchmal Kontrolle durch Ausschneiden und Wägen); da jeweils nur Stellungsisomere verglichen wurden, haben wir auf die Anwendung eines Korrekturfaktors (für FID) verzichtet.

#### Acetylierung von Alkylcymantrenen

Eine etwa 10proz. Lösung des Alkylcymantrens (1 Mol) in absol. CS<sub>2</sub> wurde mit 4 Mol Acetylchlorid und 3 Mol pulv. AlCl<sub>3</sub> versetzt und 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Nach der Zersetzung mit Wasser wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet, das Reaktionsprodukt (wenn möglich) durch präpar. DC in die Isomeren getrennt und zuletzt im Vak. destilliert. Die Ermittlung der Isomerenanteile erfolgte durch Gaschromatographie des Rohproduktes bzw. durch NMR-Analyse aus einer im Kragenkolben destillierten Probe des Reaktionsgemisches.

Tabelle 3. NMR-Daten

Verbindung	Ringprotonen	andere Signale
2	4,61	
3	4,61	
4	4,60	3,56 (S): CH <sub>2</sub>
6	4,90/4,61 (T/T)	1,49 (S): CH <sub>3</sub> , 1,68 (S): OH
7	4,92/4,68 (T/T)	1,92 (D): CH <sub>3</sub>
8	4,62 (M)	1,14 (D): CH <sub>3</sub> , 2,58 (M): CH
10a	5,32/4,81/4,75	2,25 (S): CH <sub>3</sub> , 9,82 (S): CHO
10b	5,38/5,31/4,77	2,05 (S): CH <sub>3</sub> , 9,65 (S): CHO
11a	4,51	1,93 (S): CH <sub>3</sub>
11b	4,45	1,92 (S): CH <sub>3</sub>
12a	5,19/4,63 (D/D)	2,22 (S): CH <sub>3</sub> , 1,96 (S): CH <sub>3</sub> , 2,28 (S): COCH <sub>3</sub>
12b	5,26 (S)	1,99 (S): 2 CH <sub>3</sub> , 2,28 (S): COCH <sub>3</sub>
13a	4,52 (S)	2,21 (S): 2 CH <sub>3</sub> , 2,45 (S): COCH <sub>3</sub>
13b	5,10/4,63 (D/D)	1,97 (S): CH <sub>3</sub> , 2,23 (S): CH <sub>3</sub> , 2,31 (S): COCH <sub>3</sub>
14a	5,37/4,80 (T 1/D 2)	1,22 (T): CH <sub>3</sub> , 2,6 (M): CH <sub>2</sub> *, 9,51 (S): CHO
14b	5,37/4,83 (M 2/T 1)	1,19 (T): CH <sub>3</sub> , 2,4 (M): CH <sub>2</sub> *, 9,60 (S): CHO
15a	5,14/4,86/4,63	1,16 (T): CH <sub>3</sub> , 2,8 (M): CH <sub>2</sub> *
15b	5,39/4,80 (D 2/T 1)	1,18 (T): CH <sub>3</sub> , 2,38 (M): CH <sub>2</sub> *
17a	4,62/4,43 (D 2/T 1)	1,13 (T): CH <sub>3</sub> , 2,29 (M): CH <sub>2</sub> *
17b	4,51	1,12 (T): CH <sub>3</sub> , 2,27 (Q): CH <sub>2</sub>
18	5,28 (S)	1,17 (T): CH <sub>3</sub> , 2,3 (M): CH <sub>2</sub> *, 2,27 (S): COCH <sub>3</sub>
19	5,15/4,70 (D/D)	1,16 (T): CH <sub>3</sub> , 2,3 und 2,7 (M): CH <sub>2</sub> *, 2,32 (S): COCH <sub>3</sub>
20	4,55 (S)	1,13 (T): CH <sub>3</sub> , 2,26 (M): CH <sub>2</sub> *
21a	5,32/4,83/4,60	1,17/1,19 (D): CH <sub>3</sub> * (2), 3,32 (M): CH, 2,33 (S): COCH <sub>3</sub>
21b	5,32/4,80 (2/1)	1,19 (D): CH <sub>3</sub> , 2,61 (M): CH, 2,29 (S): COCH <sub>3</sub>
22	4,55 (M)	1,12 (T): CH <sub>3</sub> , 2,29 (Q): CH <sub>2</sub> , 1,14 (D): CH <sub>3</sub> , 2,54 (M): CH
26	5,42/5,24/4,91	1,23 (S): t-Bu, 2,30 (S): COCH <sub>3</sub>
27	5,17/5,02 (D/D)	1,29 und 1,22 (S): 2 t-Bu, 2,32 (S): COCH <sub>3</sub>
28b	5,35/5,23/4,83	3,61 (S): CH <sub>2</sub> , 2,24 (S): COCH <sub>3</sub>
29a	5,34/4,69 (T 1/D 2)	4,07 (Q!): CH <sub>2</sub> *, 2,58 (S): C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COCH <sub>3</sub> , 2,33 (S): COCH <sub>3</sub>
29b	5,38/5,24/4,85	3,68 (S): CH <sub>2</sub> , 2,59 und 2,27 (S): 2 COCH <sub>3</sub>
30a	5,17/4,73/4,62	4,11 (Q!): CH <sub>2</sub> *
30b	5,37/4,85 (D 2/T 1)	3,63 (S): CH <sub>2</sub>
31	4,66/4,43 (T 1/D 2)	2,4 (M): 2 CH <sub>2</sub> , 1,7 (M): 2 CH <sub>2</sub>
32a	5,23/4,59 (D/D)	2,8 und 2,4 (M): 2 CH <sub>2</sub> , 1,7 (M): 2 CH <sub>2</sub> , 2,27 (S): COCH <sub>3</sub>
32b	5,16 (S)	2,5 (M): 2 CH <sub>2</sub> , 1,8 (M): 2 CH <sub>2</sub> , 2,27 (S): COCH <sub>3</sub>
33a	4,59/4,28 (D/D)	1,10 (T): CH <sub>3</sub> , 2,25 (Q): CH <sub>2</sub> -(CH <sub>3</sub> )
33b	4,35 (S)	1,11 (T): CH <sub>3</sub> , 2,26 (Q): CH <sub>2</sub> -(CH <sub>3</sub> )
34a	5,16 (S)	1,17 (T): CH <sub>3</sub> , 2,32 (Q): CH <sub>2</sub> -(CH <sub>3</sub> ), 2,28 (S): COCH <sub>3</sub> , 2,8 und 2,4 (M): 2 CH <sub>2</sub> , 1,8 (M): 2 CH <sub>2</sub>

\* Aufspaltung infolge magnetischer Nichtäquivalenz.

Fortsetzung (Tabelle 3)

Verbindung	Ringprotonen	andere Signale
35 a	4,58 (S)	1,11 (T): CH <sub>3</sub> , 2,22 (Q): CH <sub>2</sub> —(CH <sub>3</sub> ), 2,4 und 1,7 (M): 2 CH <sub>2</sub>
36	4,77/4,40 (T 1/D 2)	2,35 (M): 3 CH <sub>2</sub>

Die chem. Verschiebungen sind  $\delta$ -Werte in ppm. S = Singlett, D = Dublett, T = Triplett, Q = Quartett, M = höheres Multipllett; beigefügte Zahlen = Zahl der Protonen

#### Herstellung der Benzoylverbindungen

Die Lösung des Alkyleymantrens (1 Mol) in CS<sub>2</sub> wurde mit 3 Mol Benzoylchlorid und 3 Mol AlCl<sub>3</sub> 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und dann mit Wasser zersetzt. Die Bestimmung der Isomerenverteilung wurde in der rohen Reaktionsmischung vorgenommen. Zur Isolierung der Produkte haben wir die Lösung gründlich mit 10proz. NaOH gewaschen und durch präpar. DC mit nachfolgender Vak.-Dest. gereinigt. Dabei wurden noch vorhandenes Benzoylchlorid und Benzoesäure entfernt.

Völlig analog wurden *Propionyleymantren* und *Pelargonyleymantren* durch Umsetzung von Cymantren mit Propionylchlorid bzw. Nonylsäurechlorid hergestellt.

Bei der Reaktion von *Cymantren* mit *Pivaloylchlorid* unter den gleichen Bedingungen entsteht in hoher Ausbeute eine „Cymantren-Kohlenwasserstofffraktion“ (wandert bei der Chromatographie mit Hexan!), die nach der Destillation erstarrte. Es handelt sich im wesentlichen um ein Gemisch aus Mono- und  $\beta$ -Di-tert.-butyleymantren (24 und 25)\*, wie sich aus der Konstitutionsermittlung der Produkte ergab, die daraus durch *Friedel—Crafts*-Acetylierung entstehen. Die Auftrennung des Acetylierungsgemisches gelingt durch präpar. DC glatt. Schnellerwandernde Zone: 1-Acetyl-2,4-di-tert.-butyleymantren (27) vom Schmp. 82—83°. Langsamerwandernde Zone:  $\beta$ -Tert.-butyl-acetylcymantren (26). Die Konstitution beider Verbindungen folgt eindeutig aus den NMR- und IR-Spektren (Tab. 3).

#### Clemmensen-Reduktion von Acyleymantrenen

Das Keton wurde in Benzol gelöst (10—50 ml/g) und unter portionenweiser Zugabe von amalgam. Zinkstaub (5—10fache Gewichtsmenge) und einem Gemisch von konz. HCl und Methanol (1 : 1) am siedenden Wasserbad erhitzt. Wenn kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar war (DC!), wurde die Mischung in kaltes Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, getrocknet, abgedampft und der Rückstand mit Hexan über eine kurze Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Alkyleymantren im Vak. destilliert. Ausb. zwischen 60 und 90% d. Th.

\* Daß diese Reaktion unter Decarbonylierung des Reagens verläuft, charakterisiert Cymantren als Aromaten geringerer Reaktivität<sup>14</sup>.

<sup>14</sup> E. Rothstein und R. W. Saville, J. chem. Soc. [London] 1949, 1950; E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der org. Chemie, Weinheim 1962, S. 535.

Daneben entstanden bei einigen Ketonen, besonders bei hohen Ketonkonzentrationen in der organischen Phase, Produkte einer „Pinakolreduktion“ der allgemeinen Struktur  $Cy \cdot C(R)OH \cdot C(R)OH \cdot Cy$  (NMR, IR!). Solche Verbindungen sind bereits von *Cuingnet* und *Adalberon*<sup>15</sup> erhalten worden.

### Isopropylcymantren (9)

Cymantrenyl-dimethylcarbinol (6) und Isopropenylcymantren (7) wurden nach *Riemschneider* und *Kassahn*<sup>5</sup> dargestellt. Beide Verbindungen erhielten wir jedoch kristallin. **6** hatte nach der Destillation Schmp. 44–45°, **7** Schmp. 24–25°. 3,3 g Isopropenylcymantren (7) wurden mit Raney-Ni (etwa 10 g) in 30 ml Äthanol bei 50–60° unter Atmosphärendruck hydriert. Die H<sub>2</sub>-Aufnahme war nach 30 Min. beendet. Das Isopropylcymantren wurde nach üblicher Aufarbeitung durch Destillation gereinigt.

### $\alpha$ - und $\beta$ -Methylcymantren-aldehyd (10a, 10b)

Zur eisgekühlten Lösung von 5,5 g (25 mMol) Methylcymantren in 25 ml absol. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 5,0 g (38 mMol) AlCl<sub>3</sub> gegeben und dann 12 g (0,104 Mol) Cl<sub>2</sub>CH—O—CH<sub>3</sub><sup>16, 17</sup> unter Rühren zugetropft. Nach 20 Min. wurde die Kühlung entfernt und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen haben wir mit Eis zersetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die organische Phase wurde mit NaHCO<sub>3</sub> gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und abgedampft. Den Rückstand haben wir mit 50 ml Äthanol versetzt und mit 50 ml gesätt. NaHSO<sub>3</sub>-Lösung kräftig geschüttelt. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt und mit Benzol dreimal ausgeschüttelt. Die Benzolschicht wurde verworfen. Aus der wäbr. Lösung der Bisulfitverbindung wurden die Aldehyde durch vorsichtiges Ansäuern mit halbkonz. HCl in Freiheit gesetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erschöpfend extrahiert. Der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Extrakt wurde mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gründlich gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und abgedampft. Es verblieben 1,1 g eines gelben Öles (18% d. Th.), das laut DC praktisch nur mehr aus dem Aldehyd-Isomerenmisch bestand. Die Auftrennung erfolgte durch präpar. DC (Benzol). Man erhielt nach der Dest. gelbe Öle, die im Kühlschrank kristallisierten, bei Raumtemp. aber wieder schmolzen.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomeres entstehen im Verhältnis 1 : 1.

In gleicher Weise erhielten wir die *Äthylcymantren-aldehyde* **14a** und **14b** (29% Ausb. nach der Reinigung über die Bisulfitverbindung) im Mengenverhältnis  $\alpha/\beta = 1 : 2,8$  in reiner Form nach der Trennung durch DC.

<sup>15</sup> *E. Cuingnet* und *M. Adalberon*, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. Paris **257**, 461 (1963).

<sup>16</sup> *N. Tirosh*, *A. Modiano* und *M. Cais*, J. Organomet. Chem. **5**, 357 (1966).

<sup>17</sup> *A. Rieche*, *H. Gross* und *E. Höft*, Chem. Ber. **93**, 88 (1960).