

Magnetische Nichtäquivalenz von Methylenprotonen in Metallocenen*¹

Von

H. Egger und A. Nikiforov

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 10. September 1968)

In den NMR-Spektren von etwa 20 Cymantren- und Ferrocenderivaten wurde magnetische Nichtäquivalenz (*MNÄ*) von Methylenprotonen beobachtet. Im Gegensatz zu Ferrocenen, wo *MNÄ* bisher nur in α -disubstituierten Verbindungen gefunden wurde, tritt ein solcher Effekt bei Cymantrenen auch in einzelnen β -disubstituierten Derivaten auf. Durch Tieftemperatur-NMR-Spektren (bei -60°C) einiger Substanzen wurden weitere Hinweise auf Unterschiede in der konformativen Beweglichkeit von Ferrocenen und Cymantrenen gewonnen. Verbindungen mit C=O-Gruppen zeigen besonders starke *MNÄ*-Effekte. Die Möglichkeiten zur Anwendung der *MNÄ* auf Probleme bevorzugter Konformationen und zur Konstitutionszuordnung von Isomeren werden diskutiert.

Magnetic Non-Equivalence of Methylene Protons in Metallocenes (Cymantrenes, VIII.) Ferrocene Derivatives, XLIII.)

The NMR spectra of about 20 derivatives of cymantrene and ferrocene were found to show magnetic non-equivalence (*MNÄ*) of methylene protons. This phenomenon, in ferrocenes hitherto observed only in the spectra of α -disubstituted compounds, occurs in cymantrenes also in some β -disubstituted derivatives. Recording of low temperature NMR spectra (at -60°C) of several compounds provided additional information as to different con-

* Diese Arbeit zählen wir als 8. Mitt. über Cymantrenderivate und 43. Mitt. über Ferrocenderivate.

¹ 7. Mitt. über Cymantrenderivate: H. Egger und A. Nikiforov, Mh. Chem. **99**, 2311 (1968); 42. Mitt. über Ferrocenderivate: K. Bauer, H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 2186 (1968).

formational mobilities in ferrocenes and cymantrenes. Compounds containing C=O groups show particularly large differences in the chemical shifts of methylene protons. The possibilities of employing $MN\dot{A}$ for problems of preferred conformations and for structural assignments of isomers are discussed.

Einleitung

Die Erscheinung, daß sich gleichartige Kerne geminal gebundener Atome oder Atomgruppen bei der kernmagnetischen Resonanz in manchen Fällen nicht gleichwertig verhalten, hat in den letzten Jahren großes Interesse hervorgerufen und eine Fülle von Untersuchungen angeregt². „Magnetische Nichtäquivalenz“ ($MN\dot{A}$) bedeutet unterschiedliche chemische Verschiebung und verschiedene Kopplungskonstanten zu anderen Kernen. Kerne, die erstere Eigenschaft aufweisen, bezeichnet man auch als „anisochron“^{2b}. Die notwendige Bedingung hierfür ist, daß es sich um diastereotope Kerne handelt, also solche, die durch Symmetrioperationen nicht gegeneinander austauschbar sind. Diese reine Symmetriebedingung ist jedoch nicht hinreichend für das Auftreten einer experimentell nachweisbaren Ungleichwertigkeit. Im folgenden wird nur auf Differenzen der chemischen Verschiebung diastereotoper Protonen eingegangen. Die genannten Begriffe und Zusammenhänge wurden insbesondere von *Mislow* und *Raban*^{2b} klargelegt, nachdem man sie vorher in diesbezüglichen Publikationen nicht immer genügend beachtet hatte.

Die erste Beobachtung von $MN\dot{A}$ bei einem Metallocenderivat stammt von *Knox*, *Pauson* und *Tiers*³. Von den beiden Positionsisomeren **24a** und **24b** wurde dem Produkt, in dessen NMR-Spektrum die Methylengruppe ein AB -Quartett aufweist, die α -Struktur zugewiesen. In der Folge wurde über $MN\dot{A}$ bei einigen α -disubstituierten Dimethylaminomethyl-ferrocenen berichtet^{4, 5, 6}. *Moise* und *Tirouflet*⁷ haben in den beiden Diolen **25** und **26** (**26** als erstem Benzol-chromtricarboxylderivat) ebenfalls nichtäquivalente Methylenprotonen gefunden. Schließlich haben kürzlich *Rockett* und Mitarb.⁸

² Übersichten: a) *M. L. Martin* und *G. J. Martin*, Bull. Soc. Chim. France **1966**, 2117; b) *K. Mislow* und *M. Raban*, in: „Topics in Stereochemistry“ (editors: *N. L. Allinger* und *E. L. Eliel*), Vol. I, S. 1, Interscience 1967; c) *M. van Gorkom* und *G. E. Hall*, Quart. Rev. Chem. Soc. **22**, 14 (1968).

³ *G. R. Knox*, *P. L. Pauson* und *G. V. D. Tiers*, Chem. Ind. [London] **1959**, 1046.

⁴ *D. W. Slocum*, *B. W. Rockett* und *C. R. Hauser*, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1241 (1965).

⁵ *P. Smith*, *J. J. McLesky* und *D. W. Slocum*, J. Org. Chem. **30**, 4356 (1965).

⁶ *P. L. Pauson*, *M. A. Sandhu*, *W. E. Watts*, *R. C. Haley* und *G. R. Knox*, J. chem. Soc. [London] **C 1967**, 1851.

⁷ *C. Moise* und *J. Tirouflet*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. Paris **265**, 457 (1967).

⁸ *G. Marr*, *R. E. Moore* und *B. W. Rockett*, Tetrahedron Letters **1968**, 2521.

an einer größeren Zahl von sehr verschieden α -disubstituierten Ferrocenderivaten (überwiegend tertiäre Aminomethylverbindungen) die Größen der $MN\dot{A}$ -Effekte verglichen.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über die Eigenschaften stellungsisomerer Cymantrenderivate^{*, 1, 9, 10} haben wir $MN\dot{A}$ erstmals — jedoch nicht unerwartet — an Cymantrenen gefunden. Wir haben daraufhin versucht, an Hand geeignet erscheinender Modellsubstanzen Einblick in die Bedingungen für $MN\dot{A}$ -Effekte an Metallocenen zu gewinnen. Darüber soll im folgenden berichtet werden.

Allgemeines

Im Gegensatz zu allen bisherigen Befunden an Ferrocenen konnten wir bei Cymantrenen $MN\dot{A}$ auch an β -disubstituierten Derivaten nachweisen, weshalb wir in fast allen Fällen α - und β -Isomere verglichen. Dies ist aus präparativen Gründen bei Cymantrenen erheblich leichter möglich als bei Ferrocenen¹⁰. Die Variation der Reste R_1 und R_2 geht aus der Formelübersicht hervor. Aus Gründen der Zugänglichkeit handelt es sich in den meisten Fällen um Cymantrenderivate mit einer Äthylgruppe ($R_1 = \text{CH}_3$), was allerdings den Nachteil hat, daß beim Auftreten von $MN\dot{A}$ ein ABC_3 -System vorliegt, das nur mit Hilfe umfangreicher Rechnungen und bei sehr gut aufgelösten Spektren vollständig analysierbar ist. Da aber die genauen Werte der Kopplungskonstanten und der chemischen Verschiebungen für unser Problem nicht unbedingt erforderlich sind, begnügten wir uns in diesen Fällen mit der Abschätzung des Unterschiedes der chemischen Verschiebung von A und B ($\Delta \nu_{AB}$) durch einen Vergleich des AB -Teiles der Multipletts mit publizierten, vollständig analysierten Beispielen¹¹⁻¹³.

Über die Ursachen und insbesondere die Bedeutung verschiedener Faktoren für die $MN\dot{A}$ herrschen seit der Auffindung der ersten Beispiele Meinungsverschiedenheiten. Es ist jedoch inzwischen sichergestellt worden², daß sich der beobachtete Gesamteffekt aus einem von der Besetzung der Konformationszustände — und damit von der Temperatur — abhängigen und einem weitgehend temperaturunabhängigen Restanteil („intrinsic diastereomerism“) zusammensetzt, der von der inhärenten Diastereotopie der betrachteten geminalen Kerne herrührt. Man kann

* Cymantren \equiv Cyclopentadienyl-mangantricarbonyl.

⁹ H. Egger und H. Falk, Mh. Chem. **99**, 1056 (1968).

¹⁰ H. Egger und A. Nikiforov, Mh. Chem. **99**, 2296 (1968).

¹¹ W. L. Meyer, D. L. Davis, L. Foster, A. S. Levinson, V. L. Savin, D. C. Shew und R. F. Weddleton, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1573 (1965).

¹² M. L. Martin, R. Mantione und G. J. Martin, Tetrahedron Letters **1965**, 3185.

¹³ E. I. Snyder, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1155 (1966).

nämlich zeigen, daß auch bei sehr schneller Rotation und gleicher Besetzung aller Rotationszustände (also bei hohen Temperaturen) keine vollständige Nivellierung der Unterschiede in der „Umgebung“ diastereotoper Gruppen zu erwarten ist.

Um mit Hilfe der genannten Zusammenhänge einer Klärung des Einflusses von Konformerengleichgewichten näherzukommen, haben wir von einigen geeigneten Verbindungen die Temperaturabhängigkeit der Spektren studiert. Die Messung bei -60° (Temperaturintervall also ca. 90°) bewirkte in einigen Fällen eine starke Veränderung des in Frage kommenden Multipletts, womit zunächst allgemein die wesentliche Bedeutung von Konformerengleichgewichten für die $MN\dot{A}$ von Metallocenen gezeigt ist. Umfangreichere Messungen bei tiefen Temperaturen wurden durch die große Kristallisationstendenz vieler Substanzen verhindert, während eine Messung bei erhöhter Temperatur (über 100°) durch die in Lösung besonders leicht eintretende Bildung radikalischer Zersetzungsprodukte auf Schwierigkeiten stößt. Auf die jeweils auftretenden Temperatureffekte soll bei der Diskussion der einzelnen Verbindungen eingegangen werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß eine vollständige Interpretation aus dem vorliegenden Material gegenwärtig nicht möglich ist.

Das Lösungsmittel beeinflusst die Größe von $\Delta\nu_{AB}$ stark, doch in sehr unübersichtlicher Weise^{2a, 5}. Die Verschiebung von Konformationsgleichgewichten scheint zur Erklärung nicht auszureichen^{2a}. Bei α -disubstituierten Ferrocenen sind Beispiele bekannt⁸, wo die $MN\dot{A}$ nur in bestimmten Lösungsmitteln nachweisbar ist, in anderen aber nicht. Wir haben aus diesen Gründen die Lösungsmittelabhängigkeit nicht näher untersucht.

Diskussion der Ergebnisse

Ein erster Überblick über die Ergebnisse bei 38 von uns untersuchten Cymantren- und Ferrocenderivaten ergibt folgendes Bild (Tab. 1): Etwa die Hälfte der Substanzen weist in $CDCl_3$ -Lösung einen (bei 60 MHz) klar erkennbaren $MN\dot{A}$ -Effekt auf. Bei β -substituierten Cymantrenen fanden wir $MN\dot{A}$ nur dann, wenn der eine Substituent (R_2) eine Carbonylgruppe enthält, wie überhaupt die $C=O$ -Gruppe bei weitem den stärksten Effekt ausübt. Interessanterweise ist aber bei β -substituierten Ferrocenen auch eine $C=O$ -Gruppe nicht imstande, nachweisbare $MN\dot{A}$ hervorzurufen. Alle übrigen angeführten Gruppen R_2 haben vergleichsweise nur geringe Wirksamkeit.

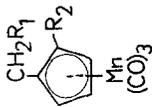
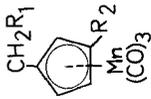
a) Verbindungen mit Carbonylgruppen

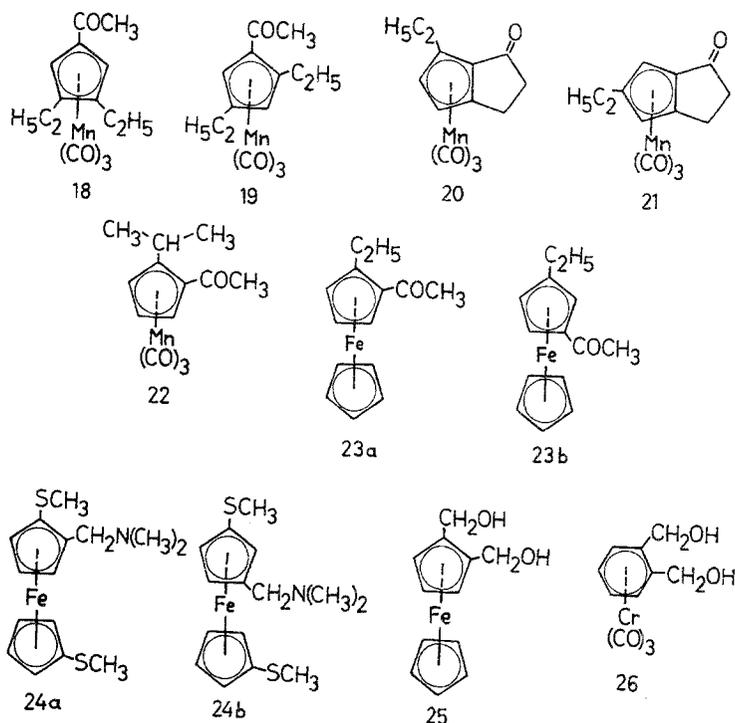
Als ein Ausgangspunkt für die Diskussion von Konformationseinflüssen kann die Modellsubstanz **20** dienen, die eine durch den ankondensierten Fünfring mit Sicherheit koplanar fixierte Ketogruppe enthält.

Tabelle 1. Formelübersicht

Verbindung	R ₁	R ₂	MNÄ	(Abb.)*	Verbindung	R ₁	R ₂	MNÄ	(Abb.)*
1a	CH ₃	CH ₃	—		1b	CH ₃	CH ₃	—	
2a	CH ₃	C ₂ H ₅	+	(6)	2b	CH ₃	C ₂ H ₅	—	
3a	CH ₃	CH ₂ Ph	—		3b	CH ₃	CH ₂ Ph	—	
4a	CH ₃	CH=CH ₂	+	(3a)	4b	CH ₃	CH=CH ₂	—	
5k	CH ₃	CHOHCH ₃	—		5b	CH ₃	CHOHCH ₃	—	
5l	ψ-endo		—	(6)	6b	CH ₃	Cl	—	
7a	ψ-exo	CHO	+	(2a)	7b	CH ₃	CHO	+	(3a)
8a	CH ₃	COCH ₃	+	(5)	8b	CH ₃	COCH ₃	+	(6)
9a	CH ₃	COPh	+	(2a)	9b	CH ₃	COPh	+	(3a)
12a	Ph	CH ₃	—		10b	CH ₃	COCl	+	(6)
14a	Ph	COPh	+	(Δν = 29,4 Hz)	11b	CH ₃	COOCH ₃	+	(3a)
15a	C ₆ H ₄ -p-Ac	COCH ₃	+	(Δν = 36,3 Hz)	12b	Ph	CH ₃	—	
16a	OH	CH ₃	—		13b	Ph	COCH ₃	—	
17a	OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	+	(Δν = 8,4 Hz)	14b	Ph	COPh	—	
18			+	(6)	15b	C ₆ H ₄ -p-Ac	COCH ₃	—	
20			+	(4)	16b	OH	CH ₃	—	
22			+	(Δν ≈ 1 Hz)	17b	OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	—	
23a			+	(1a)	19			+	(6)
					21			+	(3a)
					23b				

* + bedeutet: Im 60 MHz NMR-Spektrum sichtbare Aufspaltung infolge magnetischer Nichtäquivalenz. In () Abbildung des entsprechenden Multiplettyps. —: Kein sicher nachweisbarer Effekt.





Dies ist bei acyclischen Cymantrenketonen im allgemeinen nicht der Fall. So konnte durch Dipolmomentmessungen gezeigt werden¹⁴, daß bei Acetylcymantrenen — unabhängig von weiteren Substituenten — eine Konformation geringsten Energieinhaltes mit der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe annähernd senkrecht zur CP -Ringebene (Sauerstoff „*exo*“) vorliegt, was auf Dipolwechselwirkungskräfte zurückzuführen ist.

20 zeigt für die CH_2 -Protonen der Äthylgruppe den Typus „zweier gegeneinander verschobener Quartetts“ (Abb. 4; Aufspaltung auf der Seite höherer Feldstärke ca. 2,5 Hz, im Teil niedrigerer Feldstärke ca. 4 Hz). Das Spektrum bleibt bei Abkühlung auf -60° unverändert. Dies kann bedeuten, daß die Rotation der Äthylgruppe entweder schon bei Raumtemperatur weitgehend gehemmt ist oder daß das Temperaturintervall von 90° infolge einer sehr niedrigen Rotationsbarriere keinen Effekt erkennen läßt. Bei α -Äthyl-acetylcymantren (8a) und α -Äthyl-benzoylcymantren (9a) findet man eine wesentlich stärkere Aufspaltung; das CH_2 -Multipllett von 8a (Abb. 5) zeigt bei einer Abkühlung auf -26° (bei tieferer Temp. tritt Kristallisation ein!) keine Veränderung. Auch

¹⁴ H. Falk und G. Haller, *Mh. Chem.* **98**, 2290 (1967).

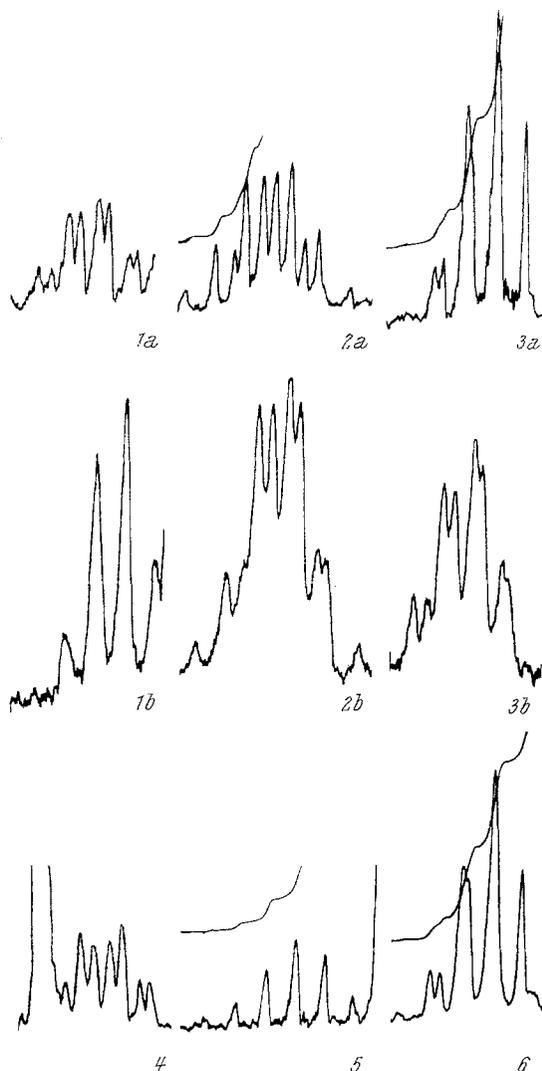


Abb. 1 bis 6. Methylenmultipletts in den NMR-Spektren von Metallocenen. Obere Reihe (*Raumtemperatur*): Abb. 1a: **23a**, Abb. 2a: **7a**, Abb. 3a: **7b**. Mittlere Reihe (-60°C): Abb. 1b: **23a**, Abb. 2b: **7a**, Abb. 3b: **7b**. Untere Reihe (*Raumtemperatur*): Abb. 4: **20**, Abb. 5: **8a**, Abb. 6: **10b**

im Spektrum des α -Äthyl-cymantrenaldehyds (**7a**) wird das Methylenmultiplett bei der Abkühlung (-60°) nicht wesentlich verändert (Abb. 2a, b).

Demgegenüber verhält sich ein entsprechendes Ferrocenderivat (α -Äthyl-acetylferrocen, **23a**) wesentlich anders (Abb. 1a, b). Bereits bei

Raumtemperatur ist der $MN\ddot{A}$ -Effekt viel geringer als bei **8a** (Aufspaltung zu einem „doppelten Quartett“ mit 2 bis 3,5 Hz), bei -60° wird daraus ein gewöhnliches Quartett; es ist also keine $MN\ddot{A}$ mehr nachweisbar. Wir wollen dieses Verhalten vorläufig nur als weiteren Hinweis auf die verschiedenen konformativen Verhältnisse bei Cymantrenen und Ferrocenen ansehen, ohne daraus Schlüsse auf spezielle bevorzugte Konformationen zu ziehen.

β -Disubstituierte Cymantrenderivate zeigen bei Raumtemperatur in ziemlich geringem Ausmaß $MN\ddot{A}$ (Abb. 3a und 6); es tritt nur im „low-field“-Teil des CH_2 -Multipletts eine Aufspaltung von durchschnittlich 1—2 Hz ein, was einem $\Delta \nu_{AB}$ von einigen wenigen Hz entspricht¹¹⁻¹³. Sehr interessant ist das Verhalten von β -Äthyl-cymantrenaldehyd (**7b**) bei tiefen Temperaturen im Vergleich zum α -Isomeren. Temperaturerniedrigung bewirkt nämlich beim β -Isomeren eine wesentliche Verstärkung des $MN\ddot{A}$ -Effektes, so daß bei -60° α - und β -Äthyl-cymantrenaldehyd sehr ähnliche Multipletts haben (Abb. 2b, 3b). Dieses Verhalten könnte darauf zurückzuführen sein, daß im β -Derivat erst bei tiefen Temperaturen eine starke Rotationsbehinderung der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe auftritt, wie sie im α -Isomeren schon bei normaler Temperatur vorhanden ist. Im β -Äthyl-acetyl-ferrocen (**23b**) konnte weder bei Zimmertemperatur noch bei -60° mit Sicherheit $MN\ddot{A}$ nachgewiesen werden. Auch bei β -Acyl-benzylcymantrenen (**13b**, **14b**, **15b**) findet sich im Gegensatz zu den analogen β -Acyl-äthyl-cymantrenen (**8b**, **9b**) keine $MN\ddot{A}$ der Methylenprotonen. Da der sperrige Phenylrest der Benzylgruppe in einer „*exoiden*“ Konformation vorliegen dürfte, werden die Methylen-H-Atome in diesen Verbindungen in eine „*endo*“-Konformation gezwungen, in der das Zentralatom diese beiden Protonen von magnetischen Umgebungseinflüssen aus der β -Position abschirmt. Die α -Acyl-benzyl-derivate **14a** und **15a** liefern erwartungsgemäß AB -Quartetts für die CH_2 -Gruppe mit $\Delta \nu_{AB} = 29,4$ bzw. $36,3$ Hz.

Die beiden trisubstituierten Verbindungen **18** und **19** verhalten sich ganz so wie die disubstituierten **8b** und **8a**. Schließlich ist noch α -Isopropyl-acetylcymantren (**22**) zu erwähnen, das eine Aufspaltung des CH_3 -Dubletts um ca. 1 Hz infolge $MN\ddot{A}$ der geminalen Dimethylgruppierung zeigt, wie sie am entsprechenden Ferrocenderivat schon früher beobachtet wurde¹⁵. Beim β -Isomeren ist keine Aufspaltung nachweisbar.

b) Carbonylfreie Verbindungen

Die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in den Vinylverbindungen **4a** und **4b** erweist sich für die Ausbildung von $MN\ddot{A}$ als praktisch unwirksam,

¹⁵ Y. Nagai, J. Hooz und R. A. Benkeser, Bull. Chem. Soc. Jap. **37**, 53 (1964).

woraus die Wichtigkeit des Anisotropiefaktors der C=O-Doppelbindung hervorgeht. Zum gleichen Schluß führt das Verschwinden des Effekts beim Übergang von α -Äthyl-benzoylcymantren (**9a**) zu α -Äthyl-benzylcymantren (**3a**).

Einen interessanten Vergleich erlauben die beiden diastereomeren Carbinole **5k** und **5l**, die wie bereits bekannte analoge Ferrocenderivate¹⁶ als „ ψ -endo“ und „ ψ -exo“ zu bezeichnen sind. Während die ψ -endo-Verbindung **5k** kaum $MN\dot{A}$ zeigt, macht sich ein solcher Effekt beim exo-Isomeren **5l** sehr deutlich bemerkbar (low-field-Aufspaltung ca. 3 Hz). An Hand von Modellbetrachtungen ist ein solches Verhalten unter der Annahme plausibel, daß die Methylgruppe des Äthylrestes (infolge Dipolwechselwirkung¹⁴) in einer mehr zum Zentralatom orientierten Position ein Potentialminimum besitzt, wodurch die Methylen-H-Atome „exo“ zu stehen kämen. So ist im „ ψ -exo“-Carbinol **5l** eine stärkere Beeinflussung durch die exo-OH-Gruppe zu erwarten.

Die Verbindung **17a** mit zwei Äthergruppen in α -Position übertrifft mit einem Unterschied in der chemischen Verschiebung $\Delta \nu_{AB}$ von 8,4 Hz die analoge Verbindung ohne Äther-sauerstoffatome, das α -Di-äthylcymantren (**2a**) ($\Delta \nu_{AB} < 4$ Hz), erwartungsgemäß deutlich. Die Tatsache, daß in α -Methyl-äthylcymantren (**1a**) keine $MN\dot{A}$ nachweisbar ist, für einen merklichen Effekt also zwei Äthylgruppen nebeneinander stehen müssen, spricht deutlich für die Notwendigkeit einer Rotationsbehinderung durch genügend große Gruppen^{3, 6}, wenn dies auch nicht der allein bestimmende Faktor ist.

Die Ergebnisse erlauben zwar noch keineswegs in allen Einzelfällen eine Zurückführung der komplexen Gesamterscheinung der $MN\dot{A}$ an Metallocenen auf ihre verschiedenen Faktoren. Dazu wären vor allem wesentlich umfangreichere Messungen der Temperaturabhängigkeit nötig. Es dürfte auf Grund der bisherigen Ergebnisse zusammen mit den bereits bekannten Daten anderer Autoren die Abschätzung leichter sein, ob und in welchem Maße an Metallocenderivaten $MN\dot{A}$ -Effekte zu erwarten sind; dies kann für Zwecke der Konstitutionsbestimmung von Isomeren¹⁰ mitunter von großem Wert sein. Andererseits lieferte die vorliegende Untersuchung Beiträge zu einem besseren Verständnis gewisser Unterschiede im Verhalten von Ferrocen- und Cymantrenderivaten als zwei charakteristischen Typen von Metallocenen.

Wir danken Herrn Dr. W. Silhan für die Messung der Tieftemperatur-spektren, Frl. H. Jager und Frl. H. Martinek für die Aufnahme der übrigen NMR-Spektren. Herrn Prof. Dr. K. Schlögl danken wir für sein stetes förderndes Interesse. Herr Dr. H. Falk hat durch zahlreiche hilfreiche Diskussionen wesentliche Beiträge geliefert, wofür wir auch an

¹⁶ E. A. Hill und J. H. Richards, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4216 (1961).

dieser Stelle bestens danken. Der eine von uns (A. N.) ist dem Bundesministerium für Unterricht für die Gewährung eines Stipendiums zu besonderem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter weitgehendem Lichtausschluß vorgenommen. Die Siedepunktangaben bedeuten die Badtemperatur bei der Destillation im Kragenkolben. Zur Chromatographie dienten Al_2O_3 nach Brockmann (Säule) bzw. Kieselgel G (DC). Die NMR-Spektren wurden auf einem Varian A-60 A Spektrometer (mit variabler Temperatureinrichtung, V 6040) in CDCl_3 als Lösungsmittel mit Tetramethylsilan als inneren Standard aufgenommen. Der Großteil der untersuchten Substanzen wurde bereits in anderem Zusammenhang beschrieben^{1, 10}.

Die Äthylverbindungen **1a** und **1b** sowie die Benzylderivate **3a**, **3b**, **12a** und **12b** waren durch Clemmensen-Reduktion (in der früher beschriebenen Ausführungsform¹) der entsprechenden Acetyl- bzw. Benzoylderivate zugänglich.

Die Carbinole **16a** und **16b** wurden durch Reduktion der Methylester mit LiAlH_4 hergestellt.

α -(1-Hydroxyäthyl)-äthylcymantrene (**5k** und **5l**)

72 mg (0,25 mMol) α -Äthyl-acetylcymantren (**8a**)¹⁰ wurden in 1 ml Äthanol gelöst, mit 40 mg (1 mMol) NaBH_4 versetzt und $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Dann haben wir mit 10proz. H_2SO_4 zersetzt, mit CH_2Cl_2 extrahiert, neutral gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Der Abdampfrückstand wurde durch präpar. DC (Benzol) in die beiden Diastereomeren (ψ -endo und ψ -exo) **5k** und **5l** getrennt und die Komponenten im Vak. destilliert. Es wurden je 28 mg **5k** und **5l** (78% d. Th.) erhalten. **5k** (ψ -endo) ist das schneller wandernde Isomere; es kristallisierte nach der Destillation.

Analog wurde das β -Isomere **5b** aus β -Äthyl-acetylcymantren (**8b**)¹⁰ erhalten. Die OH-Bande aller 3 genannten Carbinole liegt im IR-Spektrum um 3610 cm^{-1} (CCl_4).

Vinyl-äthylcymantrene (**4a** und **4b**)

Die Wasserabspaltung aus den Carbinolen **5k**, **5l** und **5b** führten wir nach der Vorschrift von Nesmejanov und Mitarb.¹⁷ aus. **5k** und **5l** lieferten dasselbe einheitliche α -Vinyl-äthyleymantren (**4a**); **5b** ergab **4b**. Die C=C-Valenzschwingung liegt im IR-Spektrum bei 1630 (**4a**) bzw. 1635 cm^{-1} (**4b**).

Di-(methoxymethyl)-cymantrene (**17a** und **17b**)

Di-(chlormethyl)-cymantren (Isomerengemisch) wurde nach Nesmejanov und Mitarb.¹⁸ durch frakt. Destillation des Reaktionsproduktes der Chlormethylierung von Cymantren mit Chlormethyl-methyläther/ SnCl_4 angerei-

¹⁷ A. N. Nesmejanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und I. B. Zlotina, Dokl. Akad. Nauk SSSR **154**, 391 (1964).

¹⁸ A. N. Nesmejanov, K. N. Anisimov und Z. P. Valueva, Dokl. Akad. Nauk SSSR **157**, 622 (1964).

Tabelle 2

Verbindung (Nr.)	Summenformel	Analyse	Sdp., 0,01 °C
α -Methyl-äthylcymantren (1a)	C ₁₁ H ₁₁ MnO ₃	Ber. C 53,67/H 4,51 Gef. C 53,47/H 4,68	110—120 (2 Torr)
β -Methyl-äthylcymantren (1b)	C ₁₁ H ₁₁ MnO ₃	Gef. C 53,90/H 4,34	60—70
α -Benzyl-äthylcymantren (3a)	C ₁₇ H ₁₅ MnO ₃	Ber. C 63,36/H 4,69 Gef. C 63,60/H 4,72	120—125
β -Benzyl-äthylcymantren (3b)	C ₁₇ H ₁₅ MnO ₃	Gef. C 63,68/H 5,02	110—120
α -Vinyl-äthylcymantren (4a)	C ₁₂ H ₁₁ MnO ₃	Ber. C 55,83/H 4,30 Gef. C 55,51/H 4,45	80—100
β -Vinyl-äthylcymantren (4b)	C ₁₂ H ₁₁ MnO ₃	Gef. C 56,08/H 4,08	90—100
ψ -endo- α -(1-Hydroxyäthyl)-äthyley. (5k)	C ₁₂ H ₁₃ MnO ₄	Ber. C 52,19/H 4,74 Gef. C 52,50/H 4,94	85—90
ψ -exo- α -(1-Hydroxyäthyl)-äthyley. (5l)	C ₁₂ H ₁₃ MnO ₄	Gef. C 52,05/H 4,62	Schmp. 47—48°
β -(1-Hydroxyäthyl)-äthylcymantren (5b)	C ₁₂ H ₁₃ MnO ₄	Gef. C 52,14/H 4,44	85—90
α -Benzyl-methylcymantren (12a)	C ₁₆ H ₁₃ MnO ₃	Ber. C 62,35/H 4,25 Gef. C 62,60/H 4,01	100—110
β -Benzyl-methylcymantren (12b)	C ₁₆ H ₁₃ MnO ₃	Gef. C 62,40/H 4,15	90—100
α -(Hydroxymethyl)-methylcymantren (16a)	C ₁₀ H ₉ MnO ₄	Ber. C 48,40/H 3,66 Gef. C 48,62/H 3,86	90—100
β -(Hydroxymethyl)-methylcymantren (16b)	C ₁₀ H ₉ MnO ₄	Gef. C 48,73/H 3,40	90—100
α -Di-(methoxymethyl)-cymantren (17a)	C ₁₂ H ₁₃ MnO ₅	Ber. C 49,33/H 4,48 Gef. C 49,13/H 4,27	75—85
β -Di-(methoxymethyl)-cymantren (17b)	C ₁₂ H ₁₃ MnO ₅	Gef. C 49,35/H 4,42	85—95
1,2- α -Ketotrimethylen-5-äthylcymantren (20)	C ₁₃ H ₁₁ MnO ₄	Ber. C 54,56/H 3,88 Gef. C 54,36/H 3,60	110—120
1,2- α -Ketotrimethylen-4-äthylcymantren (21)	C ₁₃ H ₁₁ MnO ₄	Gef. C 54,65/H 3,92	Schmp. 51—52° 110—120

chert. 1 g des Produktes wurde mit einer Lösung von 0,3 g Na in 25 ml absol. Methanol 1 Stde. gekocht, das Methanol im Vak. entfernt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Petroläther (*PÄ*) extrahiert. Der Extrakt wurde mit 5proz. HCl und gesätt. NaHCO₃-Lösung gewaschen und über eine Al₂O₃-Säule (10 · 1,5 cm) von noch vorhandenen Anteilen an Mono-methoxymethylcymantren (schnellerwandernd) abgetrennt. Durch präpar. *DC* (Benzol) erhielt man neben dem β -Isomeren **17b** in wesentlich geringerer Menge aus einer schnellerwandernden Zone das α -Isomere **17a**. Die Identifizierung erfolgte (nach Vak.-Dest.) auf Grund der charakteristischen NMR-Spektren.

Cyclische Ketone 20 und 21

1,1 g (4 mMol) β -Äthyl-cymantrenaldehyd¹ wurden mit 2,3 g (22 mMol) Malonsäure in 5 ml Pyridin mit 6 Tropfen Piperidin 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen und Abdampfen des Pyridins im Vak. wurde in 50 ml 5proz. NaOH aufgenommen und mit Äther extrahiert. Die wäbr. Schicht wurde filtriert und nach dem Ansäuern (verd. HCl) erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt lieferte nach dem Trocknen einen festen Rückstand, von dem eine Probe aus Äther/*PÄ* umkristallisiert wurde: 3-(β -Äthylcymantrenyl)-acrylsäure, Schmp. 138—140°. Der Hauptanteil wurde in 25 ml Äthanol mit etwa 5 g Raney-Ni bei Raumtemp. und Atmosphärendruck hydriert. Nach 30 Min. war keine H₂-Aufnahme mehr festzustellen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 0,58 g 3-(β -Äthylcymantrenyl)-propionsäure, die direkt der Cyclisierung mit Polyphosphorsäure¹⁹ unterworfen wurde (2 Stdn. bei 100°). Das dunkelrote Reaktionsgemisch wurde dann in 200 ml Wasser aufgenommen und mit Äther extrahiert. Waschen des Extraktes mit ges. NaHCO₃-Lösung, Trocknen über MgSO₄ und Abdampfen des Äthers ergab 0,54 g eines gelben Öles, aus dem durch präpar. *DC* (Benzol) glatt die beiden isomeren Ketone **20** und **21** isoliert werden konnten. Das schnellerwandernde Produkt **20** überwiegt laut gaschromatographischer Analyse im Verhältnis 1,6 : 1. Gesamtausb. der Cyclisierung 55% d. Th.

¹⁹ T. H. Coffield, K. G. Ihrman und W. Burns, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4209 (1960).