

Selektive Monohydrierung gekreuzt konjugierter Cyclohexadienone mit Eisencarbonylen und Wasser

Peter Eilbracht* und Rüdiger Jelitte

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

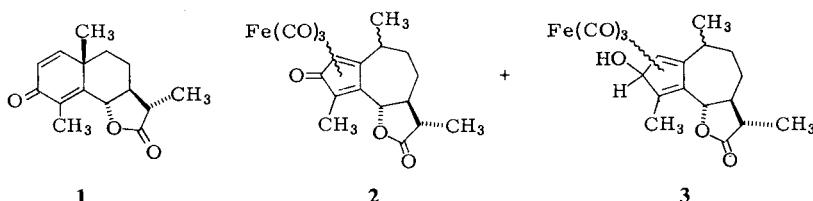
Eingegangen am 22. April 1982

Die gekreuzt konjugierten Cyclohexadienonsysteme **1**, **4a,b** und **8** werden mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Gegenwart von Wasser unter milden Bedingungen selektiv monohydriert, als Tricarbonyleisen-dienol-Komplexe **11**, **5a,b** und **9** abgefangen und damit vor der Weiterhydrierung geschützt. – Der Mechanismus der Hydrierung und ihr stereochemischer Verlauf wird aufgrund von Deuterierungsversuchen über verschiedene Metallhydride formuliert. Eine früher von anderen Autoren am Santonin (**1**) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ beschriebene Gerüstumlagerung tritt nach den vorliegenden Untersuchungen nicht ein.

Selective Monohydrogenation of Cross Conjugated Cyclohexadienones with Iron Carbonyls and Water

The cross conjugated cyclohexadienone systems **1**, **4a,b** and **8** are under mild conditions selectively monohydrogenated with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ and water, trapped as iron tricarbonyl dienol complexes **11**, **5a,b** and **9** and therefore protected against further hydrogenation. – Based on deuterium labelling experiments the mechanism and stereochemistry of this hydrogenation is interpreted via various metal hydrides. A skeletal rearrangement of santonin (**1**) with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ described earlier by other authors does not occur according to these investigations.

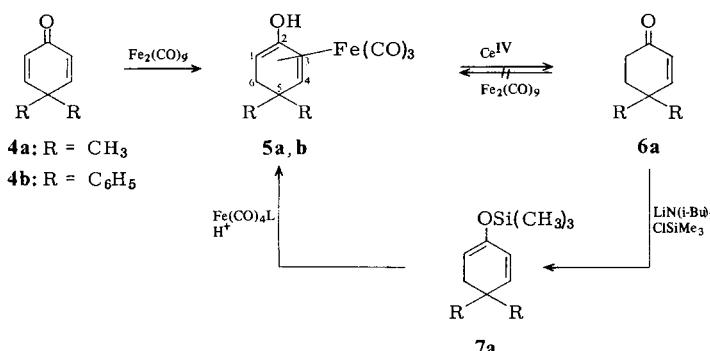
Nach Untersuchungen von Alper und Mitarb. lässt sich Santonin (**1**) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in siedendem Dioxan in seinen Tricarbonyleisen-Komplex überführen¹⁾, während unter der Einwirkung von Nonacarbonyldieisen in absol. Benzol bei 40 °C eine Gerüstumlagerung eintritt²⁾. Hierbei wird der Cyclohexadienonring von **1** zum Fünfring verengt, während der gesättigte Sechsring zum Siebenring erweitert wird. Als Reaktionsprodukte dieser Umwandlung wurden (in <1- bzw. 14proz. Ausbeute) die Tricarbonyleisen-Komplexe **2** und **3** beschrieben. Das Cyclopentadienolsystem **3** wurde als Hydrierungsprodukt des primär gebildeten Cyclopentadienon-Komplexes **2** interpretiert²⁾.



Eine derartige Gerüstumlagerung kommt bestimmten photochemischen Umwandlungen des Cyclohexadienion-Systems nahe³⁾ und unterscheidet sich von den säurekatalysierten Dienon-Phenol-Umlagerungen, die zur Aromatisierung des Systems führen⁴⁾. Somit könnte diese Umwandlung ein weiteres interessantes Beispiel für die Fähigkeit von Übergangsmetallsystemen zur Einleitung neuartiger oder sonst nur photochemisch erreichbarer Reaktionen⁵⁾ darstellen. Gleichzeitig bietet sie einen Ansatzpunkt zur metallinduzierten Umwandlung von Kohlenstoffgerüsten unter Spaltung nichtgespannter CC-Einfachbindungen⁶⁾. Da die oben beschriebene Umwandlung offensichtlich auf einen Einzelfall beschränkt ist und mechanistische Aussagen mit dem vorliegenden Material nicht gemacht werden konnten²⁾, haben wir die Verallgemeinerungsfähigkeit des Reaktionsprinzips an einfacheren Systemen mit der Cyclohexa-2,5-dienon-Einheit geprüft. Hierzu wurde das Verhalten der Cyclohexa-2,5-dienone **4a** und **4b** sowie des 6-Methylbicyclo[4.4.0]deca-1,4-dien-3-ons (**8**) gegenüber Eisencarbonylen untersucht und mit dem des Santonins (**1**) verglichen. Die metallorganische Chemie dieser Systeme war bisher offenbar nicht eingehend studiert worden. Lediglich der Tricarbonyleisen-Komplex des gekreuzt konjuguierten Cyclohexadienons **4a** war bisher beschrieben worden¹⁾. Anhaltspunkte für metallinduzierte Gerüstumlagerungen an diesen Systemen gibt es jedoch nicht.

Umsetzungen des 4,4-Dimethyl- und 4,4-Diphenylcyclohexa-2,5-dienons **4a** und **4b** mit Eisencarbonylen

4,4-Dimethylcyclohexa-2,5-dien-1-on (**4a**)⁷⁾ lässt sich nach unseren Untersuchungen weder mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in absol. Decalin (140°C) noch mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in absol. Benzol (45 bzw. 80°C) zu metallorganischen Produkten umsetzen. Dagegen kann in Benzol/THF (5:1) unter Zugabe geringer Mengen Wasser mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei 45°C der Tricarbonyleisen-cyclohexadienol-Komplex **5a** bei mittleren Umsätzen (ca. 50%) in hoher Selektivität (> 90%, bezogen auf Umsatz) erhalten werden. Ohne THF bzw. ohne die Zugabe von Wasser wird die Bildung des Dienolkomplexes **5a** weitgehend zurückgedrängt. Die Konstitution des Reaktionsproduktes ergibt sich aus den IR-, NMR- und massenspektroskopischen Daten sowie der Elementaranalyse (vgl. Tab. 1). Weiterhin wurde die Verbindung **5a** zur Absicherung auch auf unabhängigem Wege aus **4a** dargestellt. Da dies durch direktes Auffangen des allenfalls in ge-



ringen Anteilen vorliegenden Enols der Verbindung **6a** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ nicht möglich war, wurde zunächst der Trimethylsilylether **7a** analog bekannten Vorschriften⁸⁾ dargestellt und dieser dann unter Komplexierung und nachfolgender Hydrolyse in den Tricarbonyleisen-Komplex **5a** übergeführt.

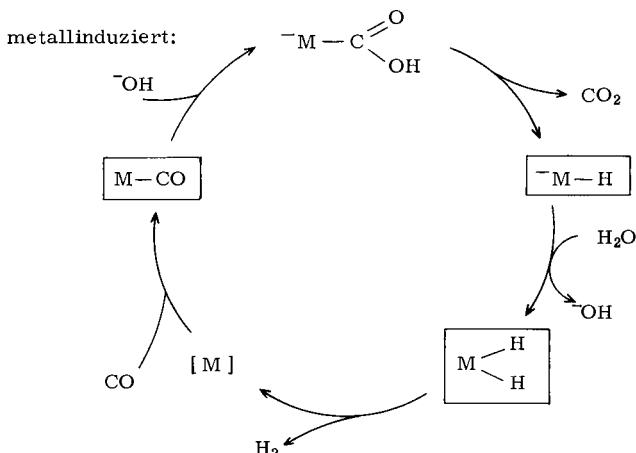
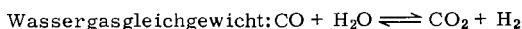
Der Dienkomplex **5a** wird bei den oben genannten Umsetzungen als einziges Reaktionsprodukt beobachtet. Auch bei zusätzlicher Zugabe von Säuren ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ oder AlCl_3) kann keine Gerüstumlagerung zu Cyclopentadiensystemen, wie dies analog den Befunden am Santonin²⁾ zu erwarten wäre, nachgewiesen werden. Somit tritt bei der Umsetzung des Cyclohexadienons **4a** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ausschließlich eine unter milden Bedingungen verlaufende Hydrierung ein. Sie bleibt auf der ersten Stufe stehen, da das resultierende Cyclohexadienolsystem durch die gleichzeitig eintretende Komplexierung mit $\text{Fe}(\text{CO})_3$ vor der Weiterreduktion geschützt ist. Bei der oxidativen Freisetzung des organischen Liganden aus **5a** tritt erwartungsgemäß gleichzeitige Tautomerisierung zum Cyclohexenon **6a** ein. Analog wird auch 4,4-Diphenylcyclohexa-2,5-dienon (**4b**)⁹⁾ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Wasser in den Dienolkomplex **5b** übergeführt.

Mechanismus und Stereochemie der Hydrierung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Wasser

Aus der Beobachtung, daß sich das Cyclohexenon **6a** unter den Reaktionsbedingungen bei gleichzeitiger Enolisierung nicht in den Dienol-Komplex **5a** überführen läßt, ist abzuleiten, daß die Hydrierung nicht über den freien Liganden des Reaktionsprodukts verläuft sondern innerhalb eines vorgebildeten Eisencarbonyl-Komplexes abläuft, der auch nach der Reduktion erhalten bleibt.

Der Wasserstoff für die Hydrierung stammt aus dem zugegebenen Wasser und nicht aus dem Lösungsmittel. Dies konnte durch Zugabe von $[\text{D}_6]\text{THF}$ bzw. D_2O belegt werden. Nur im letzten Fall wird Deuterium in das Reaktionsprodukt eingebaut, und zwar nur in die 6-Position des Liganden. An C-1 kann kein Deuterium nachgewiesen werden. Damit scheidet eine Wasserstoff-

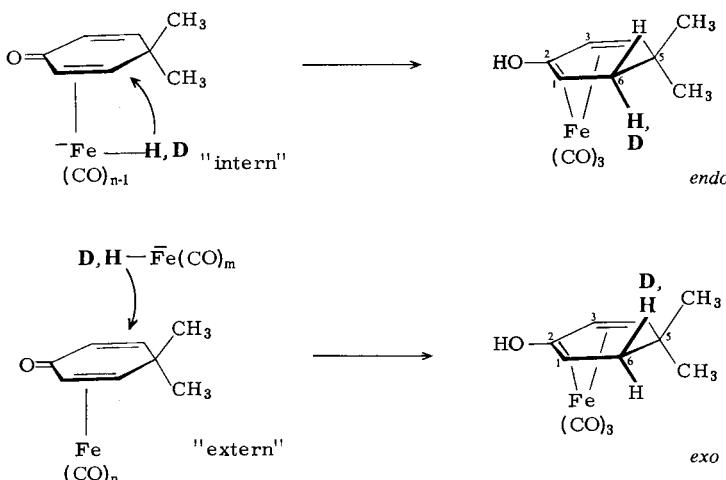
Schema 1: Vereinfachte Darstellung der metallinduzierten Wassergasgleichgewichtsbeeinflussung



addition an die CC-Doppelbindung des Cyclohexadienions **4a** aus. Vielmehr ist eine 1,4-Addition an das α,β -ungesättigte Keton anzunehmen. Ein weiteres Deuteriumatom wäre dementsprechend in der Hydroxylgruppe des Komplexes **5a** zu erwarten. Diese Funktion ist jedoch recht acid (die Verbindung **5a** ist schon in verdünnter Natronlauge löslich) und kann durch schnellen Isotopenaustausch (bei der chromatographischen Aufarbeitung, vgl. exp. Teil) mit H_2O bzw. D_2O umgewandelt werden.

Hydrierungen mit Kohlenmonoxid und Wasser unter dem Einfluß von Übergangsmetallkomplexen sind seit der Butanolsynthese von Reppe und Mitarb.¹⁰⁾ bekannt. Der Mechanismus der metallinduzierten Beeinflussung des Wassergasgleichgewichtes¹¹⁾ und präparative Anwendungen¹²⁾ werden in jüngster Zeit zunehmend untersucht. Im vorliegenden Fall scheidet Wasserstoff als Reaktionspartner aus. Reaktionsführung mit Wasserstoff in wasserfreiem Medium führt nicht zur Hydrierung des Cyclohexadienons **4a**. Daher müssen Metallhydride als Wasserstoffüberträger angenommen werden. Sie werden bei der Umsetzung von Metalcarbonylen mit Wasser (in Gegenwart von Basen) gebildet¹³⁾ und bei der metalkatalysierten Beeinflussung des Wassergasgleichgewichts als Zwischenstufen formuliert (vgl. Schema 1).

Im vorliegenden Fall muß die Beteiligung unterschiedlicher Metallhydride diskutiert werden. Aus den oben beschriebenen Deuterierungsversuchen ist nämlich eine pH-Abhängigkeit der Stereochemie des Deuteriumeinbaus zu erkennen. In neutralem Medium wird Deuterium bevorzugt (2:1) in die *endo*-6-Position des Dienol-Komplexes **5a** eingebaut, während bei der Umsetzung in alkalischerem Medium das Deuteriumatom sich vorwiegend in der *exo*-6-Position (4:1) befindet (NMR-spektroskopische Zuordnung nach Lit.¹⁴⁾). In saurem Medium wird keine Veränderung gegenüber der Reaktion im Neutralen beobachtet.

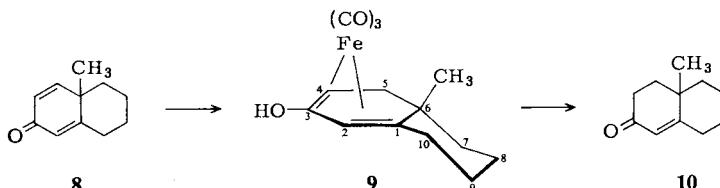


Dieser Gegensatz kann mit einer pH-abhängigen Konkurrenz der Metallhydrid-Bildung aus verschiedenen Carbonyl-Liganden gedeutet werden. Im Neutralen überwiegt der nucleophile Angriff von H_2O bzw. OH^- auf einen CO-Liganden eines vorgebildeten Eisencarbonyl-Komplexes des Dienons **4a**. Der Wasserstoff des hierdurch gebildeten Hydrids wird dann „intern“ in die *endo*-Position eingebaut. Im alkalischen Medium wird verstärkt auch Eisenhydrid aus $Fe_2(CO)_9$ oder einem seiner Zerfallsprodukte gebildet, das dann aufgrund einer höheren Stationärkonzentration den Primärkomplex von **4a** sofort nach seiner Bildung durch „externe“ Wasserstoffanlagerung von der *exo*-Seite her abfängt.

Zur vollständigen Klärung dieses Sachverhalts könnten entsprechende Untersuchungen mit Tetracarbonyl- oder Tricarbonyleisen-Komplexen der Cyclohexadienone **4** dienen. Entgegen den Beobachtungen von Alper und Mitarb.¹⁾ konnte jedoch bei keiner der oben beschriebenen Umsetzungen ein Eisencarbonyl-Komplex der unveränderten Dienone **4** isoliert werden.

Monohydrierung des Hexalons **8** und des Santonins **1** mit Eisencarbonylen und Wasser

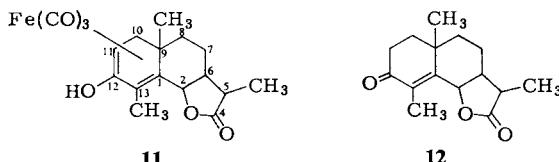
Da die Untersuchungen an monocyclischen Cyclohexadienonen **4** keine Hinweise für eine metallinduzierte Gerüstumlagerung analog den am Santonin **1** beschriebenen Befunden²⁾ ergaben, wurde auch das bicyclische Dienon **8**¹⁵⁾ mit Eisencarbonylen unter verschiedenen Bedingungen umgesetzt. Wiederum war mit Fe(CO)₅ oder Fe₂(CO)₉ in Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln kein Komplex des unveränderten oder umgelagerten Cyclohexadienons zu erhalten. In Benzol/THF (5:1) läßt sich mit Fe₂(CO)₉ unter Zugabe von H₂O die Bildung des Dienol-Komplexes **9** erreichen. Die Strukturzuordnung ergibt sich aus den spektroskopischen und analytischen Daten des Produkts (vgl. Tab. 1). Durch oxidative Freisetzung des organischen Liganden wird unter gleichzeitiger Tautomerisierung ausschließlich das α,β -ungesättigte Keton **10**¹⁶⁾ gebildet.



Nach den vorliegenden Daten ist anzunehmen, daß **9** als Gemisch zweier isomerer Eisen-tricarbonyl-Komplexe anfällt, die sich durch die Stellung der Tricarbonyleisen-Einheit auf den beiden verschiedenen Seiten des bicyclischen Liganden unterscheiden. Das Verhältnis der Isomeren kann durch die Reaktionsbedingungen gesteuert werden. Unter milden Bedingungen (vgl. exp. Teil) überwiegt (8:1) das Isomere mit der Tricarbonyleisen-Einheit auf der Seite der Methylgruppe des Cyclohexadienolsystems in **9**, während unter drastischeren Bedingungen das Isomere mit der Tricarbonyleisen-Einheit auf der Seite des angegliederten Cyclohexanringes in **9** bis auf einen 30proz. Anteil zunimmt (NMR-spektroskopische Zuordnung der Stellung der Methylgruppen analog ähnlichen Systemen aus der Cyclopentadienreihe⁶⁾).

Somit ist gezeigt, daß auch beim unsymmetrisch substituierten, bicyclischen Cyclohexadienon-System **8** metallinduziert keine Gerüstumlagerung sondern Monohydrierung eintritt, und zwar selektiv an der weniger substituierten Doppelbindung.

Auch Santonin (**1**) wird nach unseren Befunden mit Eisencarbonylen nicht unter Gerüstumlagerung, sondern ebenfalls nur unter Monohydrierung umgewandelt und in den Dienol-Komplex **11** übergeführt. Die spektroskopisch und analytisch belegte



Strukturzuordnung (vgl. Tab. 1) läßt sich durch Vergleiche mit den analogen Komplexen **5** und **9** sowie durch die oxidative Freisetzung des α,β -ungesättigten Ketons **12**¹⁷⁾ untermauern.

Die spektroskopischen Daten des von uns isolierten Reaktionsprodukts **11** stimmen weitgehend mit den von Alper und Mitarb. für **3** berichteten Daten²⁾ überein; es ist somit anzunehmen, daß die Autoren das gleiche Produkt in Händen hatten. Für weitere Produkte, etwa entsprechend dem nichthydrierten Umlagerungsprodukt **2**, gibt es nach unseren Untersuchungen weder beim Santonin (**1**) noch bei den beiden anderen Cyclohexadienonen **4** und **8** Hinweise.

Nach unseren Befunden kann also nicht auf eine durch Eisencarbonyle herbeigeführte Gerüstumlagerung an Cyclohexadienonen geschlossen werden. Vielmehr tritt in allen hier untersuchten Fällen eine selektive Monohydrierung unter milden Bedingungen ein. Diese erfolgt metallinduziert aus Kohlenmonoxid und Wasser und führt zu Dienol-Komplexen. Damit eröffnet sich ein neuer Zugang zu dieser Substanzklasse und gleichzeitig die Möglichkeit einer gezielten Monohydrierung von gekreuzt-konjugierten Dienonen. Weitergehende Untersuchungen werden zeigen müssen, wieweit dieses Reaktionsprinzip auszuweiten ist und ob unter geänderten Reaktionsbedingungen nicht doch Gerüstumlagerungsreaktionen unter der Einwirkung von Übergangsmetall-systemen zu erreichen sind.

Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerterweise durch Sachbeihilfen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* sowie Chemikalienspenden der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Reinststickstoff oder Argon durchgeführt. – Ausgangsmaterialien: **4a, b** und **8** wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt, Santonin (**1**) der Firma Sigma, München, wurde im Hochvakuum getrocknet. – Säulenchromatographische Trennungen: Aluminiumoxid der Firmen Woelm, Eschwege und Macherey, Nagel & Co., Düren, (B = basisch, I – IV = Aktivitätsstufen) und Kieselgel 60 (70–230 mesh) der Firma Merck, Darmstadt. – Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktsapparatur der Firma Büchi, Flawil, und Heiztischmikroskop der Firma Reichert, Wien, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 125 Infrarot-Gitterspektrometer. – NMR-Spektren: Varian A 60 A und XL 100 sowie Bruker WM 300 NMR-Spektrometer (TMS als innerer Standard bei $\delta = 0.0$). – MS: Varian-MAT 311a (mit Datensystem SS 100), Direkteinlaß, EI = Elektronenstoßionisation 70 eV und FI = Feldionisation (Molmassen bezogen auf ^{56}Fe).

1. *Umsetzung des Cyclohexadienons **4a** mit Eisencarbonylen:* Eine Mischung von 0.59 g (4.8 mmol) **4a** und 5.0 g (13.7 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wird unter Stickstoff jeweils unter den in Tab. 2 angegebenen Bedingungen umgesetzt. Anschließend filtriert man das Reaktionsgemisch über eine kurze Säule mit Silicagel und wäscht mit Ether nach. Die so erhaltene Lösung wird i. Vak. eingengeht und der Rückstand mit Hexan/Ether (5 : 1) an Kieselgel chromatographiert. Die nach dem vorlaufenden $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ gewonnene Fraktion enthält den Tricarbonyleisen-Komplex **5a** (farblose Nadeln vom Schmp. 74–75 °C). Eine weitere mit Ether eluierbare Fraktion liefert das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial **4a** zurück. (Analytische und spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.)

Tab. 1. Analytische und spektroskopische Daten der Verbindungen **5a**, **b**, **9** und **11**

Summenformel (Molmasse) C,H-Analyse	NMR-Spektren (Lösungsmittel): δ (ppm)	UV-Spektrum (Lösungsmittel) λ _{max} (log ε) (nm)	IR-Spektrum (Lösungsmittel) ν _{CO} (cm ⁻¹)	Massenspektrum (Hauptfragmente) m/e (rel. Int.)
5a: Tricarbonyl[1,2,3,4-η-(2-hydroxy-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexadien)]eisen C ₁₁ H ₁₂ FeO ₄ (264,1) Ber. C 50,24 H 4,56 Gef. C 50,18 H 4,58	¹ H-NMR (CDCl ₃) 0,97 (s, 3H, <i>exo</i> -CH ₃), 1,60 und 1,68 (je ein dd, 14,5 und 3,0 Hz, <i>exo</i> -6-H und <i>endo</i> -6-H), 2,43 (d, 6,5 Hz, 1H, 4-H), 3,27 (≈q, 2,0 und 3,0 Hz, 1H, 1-H), 4,28 (s, 1H, OH, Deuteriumtausch mit D ₂ O), 5,24 (dd, 6,5 und 2,0 Hz, 1H, 3-H) ¹³ C-NMR (CDCl ₃) 211,5 (s, CO), 136,1 (s, C-2), 68,9 und 64,1 (je d, C-1 und C-3), 54,4 (d, C-4), 42,8 (t, C-6), 35,1 (q, <i>endo</i> -CH ₃), 34,1 (s, C-5), 30,8 (q, <i>exo</i> -CH ₃)	(n-Hexan) 217 (4,1), 279 s (3,4)	(KBr) 264 (M ⁺ , 4), 2050 1960	264 (M ⁺ , 4), 236 (21), 208 (8), 192 (8), 180 (3), 164 (10)
5b: Tricarbonyl[1,2,3,4-η-(2-hydroxy-5,5-diphenyl-1,3-cyclohexadien)]eisen C ₂₁ H ₁₆ FeO ₄ (388,2) Ber. C 64,97 H 4,15 Gef. C 64,84 H 4,18	¹ H-NMR ([D ₄]Aceton) 2,42 (dd, 3,0 und 15,5 Hz, 1H, <i>exo</i> -6-H), 2,90 (s, 1H, OH), 3,09 (dd, 3,0 und 15,5 Hz, 1H, <i>endo</i> - 6-H), 3,17 (d, 6,7 Hz, 1H, 4-H), 3,71 (≈q, 1H, 1-H), 5,19 (dd, 2,5 und 6,7 Hz, 1H, 3-H), 6,92 – 7,35 (m, 10H, C ₆ H ₅) ¹³ C-NMR ([D ₄]Aceton) 212,4 (s, CO), 140,6 (s, C-2), 126 bis 129 (Phenyl-C), 68,3 und 61,4 (je d, C-1 und C-3), 55,7 (s, C-5), 45,5 (t, C-6)	(Dioxan) 234 s (4,4), 275 s (3,7), 284 s (3,6)	(KBr) 388 (M ⁺ , aus FI), 2050 1990 1970 1960	388 (M ⁺ , aus FI), 360 (5), 332 (45), 304 (35), 248 (11), 226 (100)

Tab. 1 (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse) C,H-Analyse	NMR-Spektren (Lösungsmittel): δ (ppm)	UV-Spektrum (Lösungsmittel) λ _{max} (log ε) (nm)	IR-Spektrum (Lösungsmittel) ν _{CO} (cm ⁻¹)	Massenspektrum (Hauptfragmente) m/e (rel. Int.)
9: Tricarbonyl[1,2,3,4-η-(3-hydroxy-6- <i>endo</i> -methylbicyclo[4.4.0]deca-1,3-dien)]eisen $C_{14}H_{16}FeO_4$ (304.1) Ber. C 55.29 H 5.30 Gef. C 55.35 H 5.32	¹ H-NMR (CDCl ₃) 1.08 (s, 3H, CH ₃), 1.24 – 1.28 (m, 4H, CH ₂), 1.54 – 1.61 (m, 3H, CH ₂), 1.74 – 1.82 (m, 2H, CH ₂), 2.10 – 2.21 (m, 1H, <i>endo</i> -5-H), 3.17 (\approx q, 1H, 4-H), 4.20 (s, 1H, OH, Deuteriumaustausch mit D ₂ O), 5.17 (d, 1.8 Hz, 1H, 2-H) ¹³ C-NMR (CDCl ₃) 212.1 (s, CO), 135.5 (s, C-3), 78.1 (s, C-6), 73.2 (d, C-2), 52.5 (d, C-4), 46.2 und 40.4 (t, CH ₂), 36.6 (s, C-1), 33.0 (t, CH ₂), 29.5 (q, CH ₃), 27.1 und 22.7 (t, CH ₂)	(n-Hexan) 229 (4.2), 284 s (3.5)	2045 1960	304 (M ⁺ , 6), 276 (32), 248 (17), 232 (17), 218 (48), 204 (100), 200 (88), 164 (16)
11: Tricarbonyl[1,11,12,13-η-(12-hydroxy-5,9,13-trimethyl-3-oxatricyclo[7.4.0.0 ⁶]trideca-11,13-dien-4-on)]eisen $C_{18}H_{20}FeO_6$ (388.2) Ber. C 55.69 H 5.19 Gef. C 55.60 H 5.19	¹ H-NMR ([D ₆]Aceton) 1.12 (s, 3H, 9-CH ₃), 1.18 (d, 7.0 Hz, 3H, 5-CH ₃), 1.48 – 1.92 (m, 7H, aliphat, CH), 2.29 (s, 3 H, 13-CH ₃), 2.44 (m, 1 H, <i>endo</i> -10-H), 2.84 (s, breit, 1H, OH), 3.30 (t, 3.0 Hz, 1H, 11-H), 4.62 (d, 10.5 Hz, 1H, 2-H) ¹³ C-NMR ([D ₆]Aceton) 206.3 (s, CO), 178.3 (s, C-4), 134.6 (s, C-12), 84.7 und 78.1 (je s, C-1 und C-13), 82.5 (d, C-11), 54.4 und 50.5 (je d, C-2 und C-5), 47.6 (t, C-10), 41.2, 40.7 und 40.4 (Multiplex, nicht aufgelöst, aliphat. C), 30.8 (s, C-9, gemessen in CD ₃ CN), 25.1 (t, CH ₂), 13.9 und 12.8 (je q, 5- und 9-CH ₃)	(Dioxan) 227 (4.2), 288 s (3.4)	(KBr) 2050, 1967, 1964, 1949	388 (M ⁺ , 4), 360 (17), 332 (21), 304 (62), 288 (14), 248 (100)

* Für das im Gemisch ebenfalls vorhandene Isomere mit der Fe(CO)₃-Einheit auf der entgegengesetzten Seite der Methylgruppe können zugeordnet werden: δ = 0.96 (s, CH₃), 3.25 (\approx q, 4-H), 5.11 (d, 1.8 Hz, 2-H).

Tab. 2. Umsetzungen von **4a** mit Eisencarbonylen

Lösungsmittel	Zusätze	Temp. (°C)	Reaktions- zeit (h)	Ausbeuten 5a	Ausbeuten 4a
a) absol. Decalin*)	—	140	48	—	quant.
b) absol. Benzol	—	45	7	Spuren	95
c) absol. Benzol	—	80	6	Spuren	95
d) Benzol/THF (5:1)	H ₂ O	45	12	42	51
e) Benzol/THF (5:1)	H ₂ O/NaOH**)	45	18	66	30
f) Benzol/THF (5:1)	H ₂ O/CF ₃ CO ₂ H	45	6	34	52
g) Benzol	AlCl ₃ **)	45	14	7	84
h) THF	H ₂ O/NaOH**) C ₂ -Atm.	45	10	42	47
i) Benzol/THF (5:1)	H ₂ O/NaOH**) C ₂ -Atm.	45	18	12	78
j) absol. Benzol	H ₂ (10 atm) C ₂ (2 atm)	130	20	—	quant.
k) Benzol	H ₂ O/CO (2 atm)	150	20	11	85

*) Bei Versuch a) wurde Fe(CO)₅ (3.0 g, 13.5 mmol) statt Fe₂(CO)₉ eingesetzt.

**) Bei den Versuchen mit NaOH wurde vor der Aufarbeitung mit verd. Salzsäure neutralisiert, beim Versuch mit AlCl₃ wurde vor der Aufarbeitung hydrolysiert.

2. Monohydrierung des Dienons **4b zum Tricarbonyleisen-Komplex **5b**:** Eine Mischung von 1.17 g (4.76 mmol) **4b** und 5.00 g (13.74 mmol) Fe₂(CO)₉ wird unter den in Versuch 1e) aufgeführten Bedingungen (s. Tab. 2) umgesetzt und aufgearbeitet. Man isoliert aus der ersten gelben Fraktion 0.42 g (23%) **5b** als gelbe Kristalle vom Schmp. 160–162 °C. Mit Ether kann in einer weiteren Fraktion 68% des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden. (Analytische und spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.)

3. Unabhängige Synthese des Cyclohexadienol-Komplexes **5a über den Silylether **7a**:** a) *Synthese des Silylethers **7a**:* Zu einer Lösung von Lithiumdiisobutylaminid [hergestellt durch Umsetzung von 6.4 g (49.4 mmol) frisch destilliertem Diisobutylamin in 100 ml absol. THF mit 37.5 ml einer 1.3 M Butyllithium-Lösung (50.5 mmol) in Hexan bei –25 °C] werden langsam 5.58 g (45.0 mmol) **6a** in 10 ml absol. THF bei –25 °C zugetropft. Nach 30 min. Rühren tropft man 10.3 g (94.0 mmol) frisch destilliertes Trimethylsilylchlorid zu, röhrt 1 h bei –25 °C und 4 h bei Raumtemp. Anschließend versetzt man mit 200 ml Pentan und wäscht die organische Phase dreimal mit 150 ml gesättigter, auf 5 °C gekühlter Natriumcarbonatlösung. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, i. Vak. eingeeengt und der Rückstand destilliert. Durch anschließende Chromatographie des Rohprodukts an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) lassen sich 4.8 g (58%) **7a** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 84 °C/15 Torr ($n_D^{20} = 1.4529$) gewinnen. C₁₁H₂₀Si: Ber. 196.12814, Gef. (MS) 196.1281; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.59 (≈ d, 1.5 Hz, 2H, 3-H, 4-H), 4.82 (m, 1H, 1-H), 2.12 (d, 5.0 Hz, 2H, CH₂), 1.02 (s, 6H, C(CH₃)₂), 0.20 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

b) *Komplexbildung und Hydrolyse zu **5a**:* Zu einer Lösung von Tetracarbonyl(η^2 -cyclohexen)eisen in Cyclohexen [hergestellt durch Bestrahlen von 13.15 g (66.9 mmol) Fe(CO)₅ in 60 ml Cyclohexen bei –65 °C, 2 h unter Stickstoff, 500-W-Quecksilberhochdrucklampe (TQ 718, Original Hanau) und anschließendes Filtrieren von den abgeschiedenen Feststoffen bei –70 °C] werden unter Stickstoff bei –70 °C 0.78 g (4.0 mmol) **7a** in 10 ml absol. Hexan gegeben. Unter Rühren lässt man das Gemisch langsam auf Raumtemp. kommen und 5 h stehen. Nach Filtrieren von abgeschiedenem Fe₂(CO)₉ engt man das Filtrat ein und chromatographiert mit Hexan/Ether

(10:1) an Kieselgel. Aus dem Eluat der ersten gelben Fraktion lassen sich 0.33 g (32%) **5a** gewinnen (NMR, IR).

4. Versuche mit deuterierten Reagenzien: a) *mit [D₈]Tetrahydrofuran:* Die in Versuch 1d) beschriebene Umsetzung (s. Tab. 2) von **4a** mit Fe₂(CO)₉ wird in 10 ml absol. Benzol und 1 ml [D₈]THF durchgeführt. Im Reaktionsprodukt **5a** lässt sich kein Deuteriumeinbau nachweisen (NMR, MS).

b) *Mit D₂O:* Die in Versuch 1d) beschriebene Umsetzung von **4a** mit Fe₂(CO)₉ wird in 20 ml absol. Benzol, 4 ml absol. THF und 0.5 ml D₂O ausgeführt. Das Reaktionsprodukt **5a** fällt als monodeuteriertes Produkt (MS) mit Deuterium in *exo*-C-6- oder *endo*-C-6-Position im Verhältnis 3:7 an [¹H-NMR (CDCl₃) zeigt breite Singulets bei δ = 1.58 (*exo*-6-H) und 1.66 (*endo*-6-H) mit einem Integralanteil für 0.7 und 0.3 Protonen. Hieraus ergibt sich das umgekehrte Verhältnis für die Deuteriumatome. Das Signal bei 3.27 für das C-1-Proton vereinfacht sich ebenfalls zu einem breiten Singulett].

c) *Mit D₂O/NaOD:* Die in Versuch 1e) beschriebene Umsetzung von **4a** mit Fe₂(CO)₉ wird in 20 ml absol. Benzol und 4 ml absol. THF mit 1 ml D₂O und 5 Tropfen 40proz. NaOD/D₂O-Lösung vorgenommen und entsprechend aufgearbeitet. Wie im vorangehenden Versuch wird **5a** als monodeuteriertes Produkt erhalten. Das *exo/endo*-Verhältnis der Deuteriumatome lässt sich in analoger Weise mit 4:1 ermitteln.

d) *Mit D₂O/CF₃CO₂D:* Eine Umsetzung analog zu Versuch 1f) mit D₂O und CF₃CO₂D liefert das gleiche Deuterierungsprodukt wie das in 4b) isolierte.

5. Monohydrierung von **8 zu **9**:** Eine Mischung von 0.77 g (4.76 mmol) **8** und 5.00 g (13.7 mmol) Fe₂(CO)₉ wird jeweils unter den in Tab. 3 angegebenen Bedingungen umgesetzt. Aufgearbeitet wird analog Versuch 1). Aus der durch Chromatographie gewonnenen ersten gelben Fraktion gewinnt man den Tricarbonyleisen-Komplex **9** als gelbe Kristalle vom Schmp. 86–87°C. Mit Ether lässt sich in einer weiteren Fraktion das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial zurückgewinnen (vgl. Tab. 1).

Tab. 3. Umsetzungen von **8** mit Eisencarbonylen

Lösungsmittel	Zusätze	Temp. (°C)	Reaktions- zeit (h)	Ausbeuten 9 *)	Ausbeuten 8
a) <i>n</i> -Heptan**)	—	105	48	Spuren	90
b) Benzol	—	45	24	Spuren	90
c) Benzol/THF (5:1)	H ₂ O	45	16	29	56
d) Benzol/THF (5:1)	H ₂ O/NaOH	45	18	17	74
e) THF	H ₂ O	45	16	6	81

*) Bei den Versuchen c)–e) fällt das *exo*-Methyl-Isomere in unterschiedlichen Mengen an:
c) 8:1, d) 4:1 und e) 2:1 (*endo*:*exo*).

**) Mit Fe(CO)₅ (3.0 g 13.5 mmol).

6. Monohydrierung des Santonins (1): Eine Mischung von 1.17 g (4.76 mmol) Santonin und 5.00 g (13.7 mmol) Fe₂(CO)₉ in 25 ml Benzol/THF (5:1) und 1 ml H₂O wird 18 h bei 45°C gerührt. Anschließend filtriert man das Reaktionsgemisch über eine kurze Säule mit Kieselgel, engt die so erhaltene Lösung ein und chromatographiert den Rückstand mit Ether an Kieselgel. Nach einem Vorlauf von Fe₃(CO)₁₂ lassen sich aus dem Eluat einer schwachgelben Zone 0.63 g (34%)

11 als farblose Kristalle vom Schmp. 198°C gewinnen. Mit Ether/Methanol (1:1) können 0.69 g (59%) nicht umgesetztes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden (vgl. Tab. 1).

Bei analogen Versuchen in Benzol ohne den Zusatz von Wasser (Reaktionstemperaturen 45 bzw. 80°C) lassen sich jeweils nur geringe Mengen des Komplexes 11 isolieren. Andere metallorganischen Produkte fallen auch hier nicht an.

7. Oxidative Freisetzung der organischen Liganden aus 5a, 9 und 11: Eine Lösung von jeweils 1 mmol der Komplexe 5a, 9 und 11 in 20 ml Aceton/H₂O (4:1) wird mit 2 mmol Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ bei Raumtemp. behandelt. Nach 12 h wird das Aceton i. Vak. abgezogen der Rückstand mit 20 ml H₂O versetzt und zweimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte filtert man über eine kurze Säule mit Al₂O₃ (B II-III). Aus dem Filtrat lassen sich in jeweils ca. 80proz. Ausbeute die Ketone 6a, 10 und 12 isolieren (NMR, MS).

- 1) H. Alper und J. T. Edward, *J. Organomet. Chem.* **16**, 342 (1969).
- 2) H. Alper und E. C.-H. Keung, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2144 (1972).
- 3) 3a) H. E. Zimmerman und R. J. Pasteris, *J. Org. Chem.* **45**, 4876 (1980); dort frühere Literatur. –
3b) T. Matsuura, Y. Sata, K. Ogura und M. Mori, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4627.
- 4) A. J. Waring, J. H. Zaidi und J. W. Pilkington, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 1454; dort frühere Literatur.
- 5) J. Halpern in „Organic Syntheses via Metal Carbonyls“ (I. Wender und P. Pino, Herausg.), Vol. **2**, S. 705, Wiley, New York 1977.
- 6) P. Eilbracht und P. Dahler, *Chem. Ber.* **113**, 542 (1980).
- 7) G. Legler und B. Quiring, *Tetrahedron* **23**, 2683 (1967).
- 8) G. M. Rubottom und J. M. Gruber, *J. Org. Chem.* **42**, 1051 (1972).
- 9) 9a) H. E. Zimmerman, K. K. Hancock und G. C. Liche, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4892 (1968). –
9b) R. E. Zipkui, N. R. Natale, J. M. Taffer und R. O. Hutchins, *Synthesis* **1980**, 1035.
- 10) N. von Kutepow und H. Kindler, *Angew. Chem.* **72**, 802 (1960).
- 11) P. C. Ford, *Accounts Chem. Res.* **14**, 31 (1981), dort frühere Literatur.
- 12) K. Murata und A. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 2089 (1981), dort frühere Literatur.
- 13) W. Hieber, W. Beck und G. Braun, *Angew. Chem.* **72**, 795 (1960).
- 14) T. H. Whitesides und J. P. Neilan, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 63 (1975).
- 15) D. Walker, *Chem. Rev.* **67**, 153 (1967).
- 16) R. Robinson, E. C. du Feu, F. J. McQuillin, *J. Chem. Soc.* **1937**, 53.
- 17) J. J. Sims, V. K. Honwad und L. H. Selman, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 87.

[125/82]