

Selektive Reduktion von Cyclohexadienonen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Wasser

Peter Eilbracht*, *) und Rüdiger Jelitte¹⁾

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Petersenstr. 2, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 18. Mai 1984

Die unter ungewöhnlich milden Bedingungen verlaufende selektive Monohydrierung gekreuzt konjugierter 2,5-Cyclohexadien-1-one **1** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Wasser zu den Cyclohexadienol-Komplexen **2** wird auf verschiedene verwandte Verbindungen übertragen. Die Regioselektivität der Reaktion wird an unterschiedlich substituierten Derivaten geprüft. Es wird ein Mechanismus diskutiert, der die beobachteten Regioselektivitäten und die pH-Abhängigkeit der Stereochemie erklärt.

Selective Reduction of Cyclohexadienones with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ and Water

Selective monohydrogenation of cross conjugated 2,5-cyclohexadien-1-ones **1** with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ and water forming under unusually mild conditions the cyclohexadienol complexes **2** is applied to various related compounds. The regioselectivity of this reaction is tested with differently substituted derivatives. A mechanism explaining the observed regioselectivities and the pH dependence of the stereochemistry is discussed.

Die gekreuzt konjugierten 2,5-Cyclohexadien-1-one **1a** und **b** mit Alkyl- und Arylgruppen in 4-Position lassen sich mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Wasser unter ungewöhnlich milden Bedingungen (45°C) in die Tricarbonylisen-Komplexe **2a** und **b** von Cyclohexadienolen überführen²⁾. Die ebenfalls denkbare Aromatisierung unter Abspaltung eines der Substituenten in 4-Stellung zu den Benzolderivaten **4** war unter diesen Bedingungen nicht beobachtet worden.

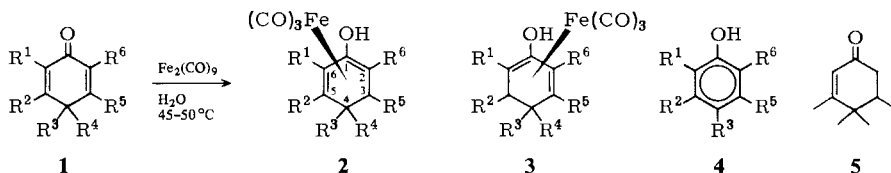
Die Reaktion bleibt auf der ersten Stufe der Hydrierung stehen, da die resultierenden Dienolkomplexe **2** vor der Weiterreaktion geschützt sind. Die hierdurch erreichbare selektive Monohydrierung gelingt auch bei symmetrischen Substraten des Typs **1**, während normalerweise derartige Verbindungen als nicht partiell hydrierbar angesehen werden³⁾. Daher sind solche Hydrierungen nur selten beschrieben worden⁴⁾.

Um die Anwendungsmöglichkeiten dieses Reaktionsprinzips zur gezielten Monohydrierung von Systemen mit einer 2,5-Cyclohexadien-1-on-Einheit und anderen gekreuzt konjugierten π -Systemen zu erproben, haben wir in der vorliegenden Arbeit verschiedene substituierte Cyclohexadienone des Typs **1** und verwandte Verbindungen in entsprechender Weise umgesetzt.

*) Neue Adresse: Fachgebiet Organische/Metallorganische Chemie (Fb 6) Universität-Gesamthochschule Duisburg, Lotharstr. 65, D-4100 Duisburg.

Abwandlungen im Substrat

Die unsymmetrisch substituierten 2,5-Cyclohexadien-1-one **1c** und **d** mit Methylsubstituenten in 2- und 3-Position werden ausschließlich an der weniger substituierten CC-Doppelbindung des gekreuzt konjugierten π -Systems angegriffen und liefern unter Monohydrierung die Dienol-Komplexe **2c** und **d** in 87- bzw. 59proz. Ausbeute (bezogen auf Umsatz). Die ebenfalls denkbaren Isomeren des Typs **3** oder Aromatisierungsprodukte des Typs **4** können nicht beobachtet werden. Die Orientierung der Hydrierung entspricht der Regioselektivität, die auch bei der homogenen und heterogenen Hydrierung derartiger Systeme beobachtet worden ist⁵⁾. Tragen beide Doppelbindungen des Cyclohexadienon-Systems eine Methylgruppe, so gehen die Ausbeuten drastisch zurück. So liefert die Tetramethylverbindung **1e** den entsprechenden Dienolkomplex **2e** in nur 9proz. Ausbeute (bezogen auf Umsatz). Daneben wird jedoch auch das freigesetzte Monohydrierungsprodukt 3,4,4,5-Tetramethyl-2-cyclohexen-1-on (**5**) in 10proz. Ausbeute isoliert.



1	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	% Ausb. ^{a)} 2	% Ausb. 3	% Ausb. ^{a)} 4
a ²⁾	H	H	CH_3	CH_3	H	H	86	—	—
b ²⁾	H	H	C_6H_5	C_6H_5	H	H	72	—	—
c	CH_3	H	CH_3	CH_3	H	H	87	—	—
d	H	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	59	—	—
e	H	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	H	9	—	—
f	H	H	CH_3	C_6H_5	H	H	37 ^{b)}	—	—
g	H	H	CH_3	OCH_3	H	H	18	—	35
h	H	H	CH_3	CCl_3	H	H	0	—	57
i	H	H	$(\text{R}^3 + \text{R}^4 = =\text{O})$		H	H	0	—	100

a) Bezogen auf Umsatz, — b) *exo/endo*-Phenyl = 2 : 1.

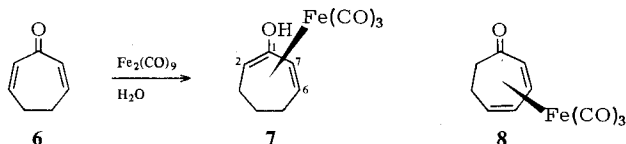
Die Variationsmöglichkeiten der Substituenten in 4-Position erstrecken sich nach früheren Untersuchungen²⁾ auf Alkyl- und Aryl-Gruppen. Unsymmetrisch substituierte Derivate wie das Methyl-Phenyl-System **1f** lassen eine merkliche Stereoselektivität der Komplexbildung der diastereotopen Dien-Seiten erkennen. Das isolierte Reaktionsprodukt **2f** fällt als 2:1-Gemisch der *exo*- und *endo*-Phenyl-Isomeren an.

Bei verschiedenen anderen Substituenten in 4-Position wird die Hydrierung von einer Aromatisierung zu den Benzolsystemen **4** begleitet bzw. die Bildung der Dienolkomplexe **2** ganz zurückgedrängt. So liefert 4-Methoxy-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-on (**1g**) unter analogen Bedingungen neben dem Dienolkomplex **2g** unter Abspaltung der Methoxygruppe überwiegend (2:1) *p*-Cresol (**4g**). Mit 4-Methyl-4-(trichlormethyl)-2,5-cyclohexadien-1-on (**1h**) läßt sich kein Dienolkomplex des Typs **2** erhalten. Es wird unter Abspaltung der Trichlormethylgruppe ausschließlich das Aro-

matisierungsprodukt *p*-Cresol gebildet. Aromatisierungen dieser Art werden auch bei der heterogen katalysierten Hydrierung derartiger Systeme beobachtet⁶⁾.

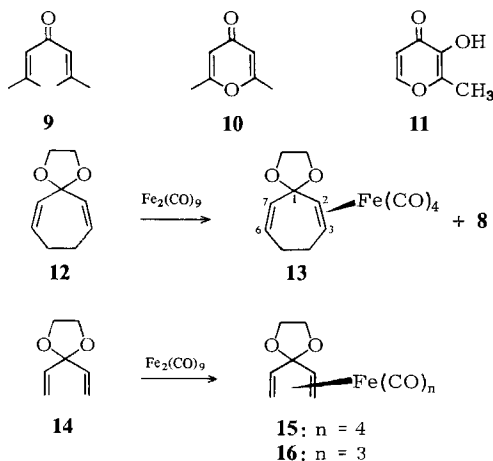
Die Monohydrierung des hier untersuchten Typs läßt sich nicht auf chinoiden Systeme übertragen. *p*-Benzochinon (**1i**) liefert unter den beschriebenen Bedingungen quantitativ Hydrochinon (**4i**). Ein analoger Versuch mit D_2O zeigt, daß kein Deuterium in den aromatischen Kern des Reaktionsprodukts eingebaut wird. Die Hydrierung des *p*-Benzochinons wird auch bei der Hydrochinon-Synthese nach *Reppe*⁷⁾ aus Acetylen mit Pentacarbonylisen, Kohlenmonoxid und Wasser angenommen⁸⁾. Unseres Wissens ist jedoch bisher nicht beschrieben, daß die Hydrierung des Chinonsystems über die metallinduzierte Wassergasreaktion unter derartig milden Bedingungen ablaufen kann.

Bei anderen Ringgrößen ist die selektive Monohydrierung ebenfalls zu erreichen. Allerdings gehen die Ausbeuten hier deutlich zurück. Das 2,6-Cycloheptadien-1-on (**6**) wird nur in mäßigen Ausbeuten (11%) zum Dienolkomplex **7** hydriert. Daneben erhält man geringe Anteile an Tricarbonylisen-Komplex **8** des unter Doppelbindungsverschiebung entstandenen 2,4-Cycloheptadien-1-ons.



Offenkettige gekreuzt konjugierte Dienone reagieren unter den genannten Bedingungen nicht unter Hydrierung. Bei der Umsetzung des Phorons (**9**) läßt sich lediglich die Komplexbildung des α,β -ungesättigten Ketons zu einem labilen η^4 -Komplex beobachten. Ähnliche Systeme werden als reaktive Ausgangskomplexe zur Herstellung von Dienkomplexen unter milden Bedingungen verwendet⁹⁾.

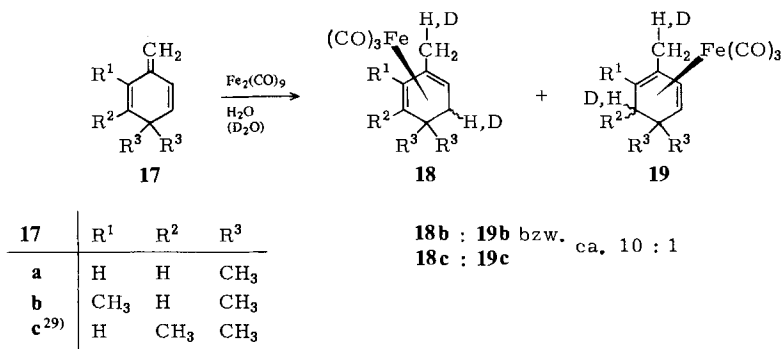
γ -Pyrone, bei denen das Strukturelement gekreuzt konjugierter Dienone in einen Heteroaroma-ten eingebaut ist, lassen sich ebenfalls nicht im oben beschriebenen Sinne umsetzen. Mit 2,6-Dimethyl- γ -pyron (**10**) läßt sich ebenso wie mit Maltol (**11**) keine Hydrierung bei der Behandlung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Wasser beobachten.



Ersetzt man die Carbonylfunktion des gekreuzt konjugierten Dienons durch eine Acetalfunktion, so tritt, wie bei den Systemen **12** und **14** beobachtet, lediglich Komplexbildung des Diensystems ein. Neben den Tricarbonylisen-Komplexen **8** und **16** werden die Tetracarbonylisen-Kom-

plexe **13** und **15** der unveränderten Ausgangsmaterialien isoliert. Hydrierungsprodukte werden allenfalls in untergeordnetem Maße gebildet. Bei der Umsetzung des Acetals **12** ließ sich massenspektroskopisch ein labiles Hydrierungsprodukt nachweisen, das jedoch nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die Umsetzung des Acetals **14** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Gegenwart von Wasser zum η^2 -Komplex führt, während in Abwesenheit von Wasser unter vollständiger Komplexbildung des nichtkonjugierten Diensystems ausschließlich der η^4 -Komplex **16** ausgebildet wird.

Bei Austausch der Carbonylgruppe des gekreuzt konjugierten Dienons gegen eine CC-Doppelbindung kann die Monohydrierung ebenfalls erreicht werden. Gekreuzt konjugierte Triene des Typs **17** lassen sich durch Einwirkung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Wasser unter selektiver Monohydrierung und Komplexbildung der resultierenden Dien-Einheit in die Cyclohexadien-Komplexe **18** bzw. **19** überführen. Bei substituierten Vertretern des Typs **17** zeigt sich eine vergleichbare, jedoch abgeschwächte Regioselektivität der Monohydrierung wie bei den Cyclohexadienonen **1**.



Analoge Versuche mit D_2O ergaben, daß Deuterium im Sinne einer 1,4-Addition ausschließlich in die exocyclische Methylengruppe und in die 1- bzw. 5-Position des gekreuzt konjugierten Systems **17** eingebaut wird. Bei Cyclohexadienonen des Typs **1** war lediglich der Einbau von Deuterium in die Ring-Position nachgewiesen worden²⁾, da die OH- bzw. OD-Gruppierung in den Tricarbonylisen-Komplexen des Typs **2** unter den Bedingungen der Aufarbeitung (Chromatographie an Kieselgel) H/D-Austausch erfährt.

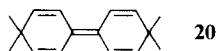
Die hier beschriebene, unter milden Bedingungen verlaufende Monohydrierung der Triene vom Typ **17** eignet sich gut zur weitgehend isomerenfreien Herstellung von Cyclohexadien-Komplexen mit bestimmten Substitutionsmustern. Bei anderen Methoden treten dagegen häufig (unter den Bedingungen der Komplexbildung) Verschiebungen der Doppelbindungen ein, was zu Produktgemischen führt¹⁰⁾.

Abwandlungen der Metallcarbonyle und Diskussion

Wie schon bei früheren Untersuchungen²⁾ lassen sich auch in den vorliegenden Beispielen bei Verwendung der zwei- bis dreifachen molaren Menge an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ Umsätze um 50% erreichen. Durch kontinuierliche Zugabe von weiterem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ können die Umsätze und Ausbeuten erheblich gesteigert werden.

Andere Metallcarbonyle sind offensichtlich nicht für die selektive Monohydrierung geeignet. So reagieren Rhodium- bzw. Cobaltcarbonyle und Wasserstoff bzw. Wasser sowohl mit α,β -ungesättigten Ketonen¹¹⁾ als auch mit gekreuzt konjugierten Ketonen¹²⁾ unter Hydrierung der CC-Doppelbindungen.

Mit Derivaten des Hexacabonylmolybdäns tritt keine Hydrierung ein. Vielmehr bewirkt dieses Metallcarbonyl ohne Beteiligung von Wasser eine reduktive Kupplung der Carbonylgruppe von **1a** zum Kohlenwasserstoff **20**. Das gleiche Reaktionsprodukt war bereits von Lüttke und Mitarbb.¹³⁾ in besseren Ausbeuten nach der Methode von McMurry¹⁴⁾ gewonnen worden. Reduktive Kupplungen dieses Typs sind auch mit anderen Metallcarbonylen beobachtet worden¹⁵⁾.



Weitergehende Versuche zum effektiveren Einsatz der Eisencarbonyle erbrachten bisher keine Verbesserung der Umsätze und Ausbeuten. Sie geben jedoch Hinweise auf den Reaktionsverlauf der Monohydrierung.

Setzt man $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Wasser unter Bestrahlung mit dem Cyclohexadienon **1a** um, so wird zwar ebenfalls der Komplex **2a** gebildet, doch ist diese Umsetzung wenig selektiv und liefert das Monohydrierungsprodukt nur in geringen Ausbeuten neben verschiedenen, nicht identifizierten Reaktionsprodukten.

Die mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Wasser beobachtete Monohydrierung erfordert, wie bereits diskutiert²⁾, die metallinduzierte Beeinflussung der Wassergasreaktion. Das dabei gebildete CO_2 kann als BaCO_3 -Fällung nachgewiesen werden. Als Wasserstoffquelle kann molekularer Wasserstoff ausgeschlossen werden²⁾. Es müssen statt dessen verschiedene Eisencarbonylhydride als angreifendes Agens in Betracht gezogen werden.

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Wasser bilden ein-, zwei- und dreikernige Hydridkomplexe, z. B. $[\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $[\text{H}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ oder $[\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ bzw. die entsprechenden Metallate¹⁶⁾. Kontrollexperimente zeigten, daß $[\text{HFe}(\text{CO})_4]\text{Na}$ unter vollständiger Hydrierung der CC-Doppelbindungen von **1a** und Ausbildung des 4,4-Dimethyl-1-cyclohexanons (73%) reagiert. Das Monohydrierungsprodukt oder sein Tricarbonyleisen-Komplex konnten unter den Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden.

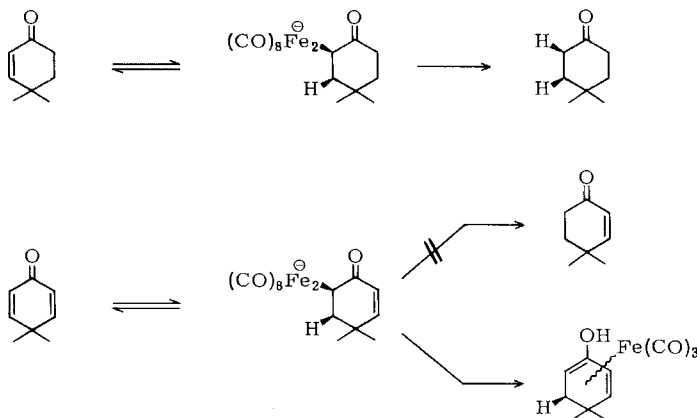
Das dreikernige Metallat $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]\text{Na}$, das unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen zusammen mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in großen Mengen anfällt (und dessen Bildung vermutlich auch für den relativ hohen Bedarf an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei den hier beschriebenen Umsetzungen verantwortlich ist), erwies sich in einem weiteren Kontrollversuch als unter den Reaktionsbedingungen inert, das organische Substrat **1a** konnte vollständig zurückgewonnen werden.

Während also ein- und dreikernige Hydridspezies als Wasserstoffüberträger für die selektive Monohydrierung nicht in Frage kommen dürften, ist die Umsetzung von $[\text{HFe}_2(\text{CO})_8]\text{Na}$ mit α,β -ungesättigten Ketonen bereits eingehend untersucht^{16b)}. Dieses Hydrid wird auch als aktive Spezies bei der selektiven CC-Doppelbindungshydrierung von α,β -ungesättigten Ketonen angesehen¹⁷⁾ und entsteht unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen^{16e)}.

Dabei erwies sich die zweikernige Spezies als mindestens 26mal reaktiver als $[\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_4]]^{16b)}$. $[\text{HFe}_2(\text{CO})_8]\text{Na}$ addiert sich in einem schnellen, reversiblen Schritt assoziativ an die CC-Doppelbindung des Substrats. Hierdurch wird die hohe Regioselektivität der Hydrierung ermöglicht. Es

schließt sich eine langsamere Abreaktion zum Hydrierungsprodukt an. Beim 4,4-Dimethyl-2-cyclohexen-1-on als Substrat wird Deuterium in die 2- und 3-Position eingebaut (vgl. Schema 1)^{16b)}.

Schema 1. Reaktionswege der Hydrierung von Cyclohexenonen und Cyclohexadienonen mit $[\text{HFe}_2(\text{CO})_8]^-$

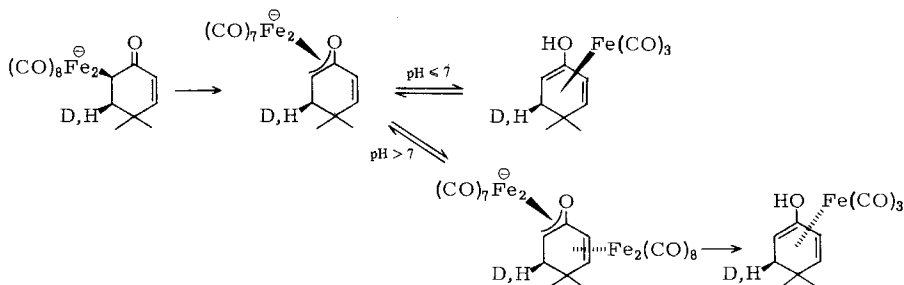


Dieser Mechanismus kann nicht unverändert auf die hier untersuchte Monohydrierung gekreuzt konjugierter Dienone übertragen werden, denn a) ist die Bildung des freien 4,4-Dimethyl-2-cyclohexen-1-ons durch Monohydrierung von **1a** nach früheren Untersuchungen auszuschließen, und b) legt der bei den Trienen vom Typ **17** festgestellte Ort des Deuterium-Einbaus eindeutig eine 1,4-Addition für die Monohydrierung nahe. Weiterhin mußte c) bei verschiedenen pH-Werten ein sterisch unterschiedlicher Einbau von Wasserstoff bzw. Deuterium in die *exo*- bzw. *endo*-Position bezüglich der komplexierenden Tricarbonylisen-Einheit festgestellt werden²⁾. Hieraus war bereits gefolgert worden, daß bei niedrigen pH-Werten (≤ 7) die komplexierende und die den Wasserstoff liefernde Eisencarbonylspezies identisch sind, also das *endo*-Deuterium-Produkt gebildet wird, während bei höheren pH-Werten (> 7) bevorzugt der Wasserstoff in die *exo*-Position eingebaut wird und demnach nicht von der im Endprodukt eingebauten komplexierenden Einheit stammen kann. Wir hatten dies durch die Beteiligung verschiedener Metallhydriedspezies bei verschiedenen pH-Werten begründet²⁾.

Nach den vorliegenden Befunden ist es jedoch plausibler, diese Differenzierung der Stereochemie der Monohydrierung durch unterschiedliche Weiterreaktionen eines gemeinsamen Primärprodukts bei verschiedenen pH-Werten zu begründen. Danach reagiert im Fall der gekreuzt konjugierten Cyclohexadienone vom Typ **1** das primär gebildete Metallalkyl nicht unter Hydrogenolyse zum freien Monohydrierungsprodukt, sondern unter CO-Abspaltung zu einem η^3 -Komplex (vgl. Schema 2), der dann im sauren oder neutralen Medium schnell ein Proton aufnehmen und zum Tricarbonylisen-Komplex vom Typ **2** weiterreagieren kann. Im alkalischen Medium ist dagegen die Protonierung am Sauerstoff durch die hohe Acidität dieser Einheit (das Rohprodukt **2** ist beispielsweise in verdünnter NaOH löslich²⁾) verlangsamt. Der anionische η^3 -Komplex kann währenddessen von der Rückseite durch eine weitere Metallocarbonylspezies komplexiert werden. Hierdurch wird dieses System basischer und kann nun unter Protonierung zu einem stereoisomeren Komplex abreaktieren, bei dem die nachträglich eingetretene Metallocarbonylspezies die endgültige Komplexierung im Produkt übernimmt. Hierdurch nehmen der neu eingebaute Wasserstoff und die Metallocarbonyl-Einheit eine *anti*-Stellung ein. Entsprechend dieser Interpretation er-

wies sich nach Kontrollexperimenten die durch den ersten Reaktionsschritt bestimmte Regioselektivität der Monohydrierung als pH-unabhängig.

Schema 2. pH-Abhängigkeit der Stereochemie des Wasserstoff-Einbaus und der Komplexbildung im Monohydrierungsprodukt



In gleichem Sinn kann auch die deutlich geringere Regioselektivität bei den Trienen vom Typ 17 erklärt werden: die hierbei entstehenden anionischen η^3 -Komplexe dürften deutlich basischer sein und im wässrigen Medium in jedem Fall schnell ein Proton aufnehmen. Hierdurch kann im basischen Medium kein deutlich bevorzugter Einbau von Deuterium in *exo*-Stellung erreicht werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ei 123/4–5) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten durch Sachbeihilfen und ein Fonds-Stipendium (für R. J.), der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für die zur Verfügung gestellten Metallcarbonyle.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden unter N_2 oder Argon durchgeführt. – Die säulenchromatographischen Trennungen erfolgten an Aluminiumoxid der Firmen Woelm, Eschwege, und Macherey, Nagel & Co., Düren (B = basisch, S = sauer, I–IV = Aktivitätsstufen), und an Kieselgel 60 (70–230 mesh) der Firma Merck, Darmstadt. – Schmelzpunkte: Nicht korrigiert, Tottoli-Schmelzpunktsapparatur der Firma Büchi, Flawil. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 125 Infrarotgitterspektrometer. – NMR-Spektren: Bruker WM 300 und Varian EM 360 NMR-Spektrometer (TMS als innerer Standard bei $\delta = 0.0$ ppm). – Massenspektren: Varian-MAT 311 a (mit Datensystem SS 100), EI = Elektronenstoßionisation bei 70 eV, FI = Feldionisation und CI = chemische Ionisation mit Isobutan bei 70 eV. – Die Elementaranalysen wurden im Elementaranalytischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt durchgeführt.

1) Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der 2,5-Cyclohexadien-1-one 1c–i mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Wasser

Eine Lösung von 5.0 mmol 1c–i in 40 ml Benzol/THF (5:1) und 0.5 ml H_2O wurde bei 45–50°C mit 5.0 g (13.7 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt und 20 h unter Argon gerührt. Freigesetztes CO_2 läßt sich als Bariumcarbonat fällen. Nach beendeter Reaktion filtrierte man die dunkelgrüne Reaktionsmischung durch eine kurze Säule mit Kieselgel, wusch mit Ether nach und zog das Lösungsmittel sowie $\text{Fe}(\text{CO})_5$ i. Vak. in eine Kühlfalle ab. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit Hexan/Ether (5:1) chromatographiert. Die bei den Umsetzungen erhaltenen Reaktionsprodukte sind im Folgenden einzeln beschrieben.

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **2c–f**, **7**, **15**, **16**, [D₂]-**18a** und **b** sowie [D₂]-**19b**

Nr.	¹ H-NMR-Spektren (Lösungsmittel) δ (ppm)	IR-Spektren (Lösungsm.) ν̃ (cm ⁻¹)	Massenspektren (Hauptfragm.) m/e (rel. Int.)	UV-Spektren (Lösungsm.) λ _{max} nm (lg ε)
2c	(C ₆ D ₆): 0.72 (s; 3 H, <i>exo</i> -4-CH ₃), 0.94 (s; 3 H, <i>endo</i> -4-CH ₃), 1.35 (m; 2 H, <i>exo</i> - und <i>endo</i> -3-H), 1.87 (s; 3 H, 6-CH ₃), 2.21 (s; 1 H, 5-H), 2.55 (s, br.; 1 H, 2-H), 3.48 (s, br.; 1 H, OH)	(CHCl ₃) 3250 2050 1960	278 (M ⁺ , ⁵⁶ Fe, 5%), 250 (42), 222 (20), 206 (25), 178 (100), 160 (38), 56 (57)	(Dioxan) 222 (4.30), 284 (3.42) sh
2d^{a)}	(C ₆ D ₆): 0.68 (s; 3 H, <i>exo</i> -4-CH ₃), 0.82 (s; 3 H, <i>endo</i> -4-CH ₃), 1.23 (s; 3 H, 5-CH ₃), 1.45 (m; 1 H, <i>exo</i> -3-H), 1.49 (m; 1 H, <i>endo</i> -3-H), 2.76 (≈ q, 1 H, 2-H), 3.18 (s, br.; 1 H, OH), 4.53 (d, J = 2 Hz; 1 H, 6-H)	(KBr) 3250 2040 1960	278 (M ⁺ , ⁵⁶ Fe, 8%), 250 (39), 222 (22), 206 (30), 178 (100), 56 (55)	(<i>n</i> -Hexan) 225 (4.17), 283 (3.64) sh
2e^{b)}	(CDCl ₃): 0.74 (s; 3 H, <i>exo</i> -4-CH ₃), 0.85 (s; 3 H, <i>endo</i> -4-CH ₃), 0.86 (d, J = 7 Hz; 3 H, <i>endo</i> - oder <i>exo</i> -3-CH ₃), 1.50 (s; 3 H, 5-CH ₃), 1.81 (m; 1 H, 3-H), 3.08 (≈ t; 1 H, 2-H), 3.95 (s, br.; 1 H, OH), 5.17 (d, J = 1.5 Hz; 1 H, 6-H)	(CHCl ₃) 3610 2040 1960	292 (M ⁺ , ⁵⁶ Fe, 2%), 264 (23), 236 (8), 220 (9), 208 (5), 192 (100), 178 (31), 56 (24)	(<i>n</i> -Hexan) 226, 285 sh
2f	(aus dem 2:1-Gemisch zugeordnet) (CDCl ₃): <i>exo</i> -Phenyl-Isomeres: 1.36 (s; 3 H, <i>endo</i> -4-CH ₃), 1.98 (dd, J = 15/3 Hz; 1 H, <i>exo</i> -3-H), 2.43 (dd, J = 15/3 Hz; 1 H, <i>endo</i> -3-H), 2.67 (d, J = 6.5 Hz; 1 H, 5-H), 3.41 (≈ q; 1 H, 2-H), 4.38 (s, br.; 1 H, OH), 5.19 (dd, J = 6.5/2.3 Hz; 1 H, 6-H), 7.28 (m; 5 H, <i>exo</i> -4-C ₆ H ₅) <i>endo</i> -Phenyl-Isomeres: 1.32 (s; 3 H, <i>exo</i> -4-CH ₃), 2.18 (≈ q; 2 H, <i>exo</i> - und <i>endo</i> -3-H), 2.94 (d, J = 6.5 Hz; 1 H, 5-H), 3.31 (≈ q; 1 H, 2-H), 4.42 (s, br.; 1 H, OH), 5.36 (dd, J = 6.5/2.4 Hz; 1 H, 6-H), 7.15 (m; 5 H, <i>endo</i> -4-C ₆ H ₅)	Isomerengemisch: (CHCl ₃) 3250 2050 1965	326 (M ⁺ , ⁵⁶ Fe, 2%), 298 (15), 270 (21), 242 (27), 226 (5), 186 (8), 164 (100), 56 (45)	(<i>n</i> -Hexan) 279 sh
7	(C ₆ D ₆): 0.80–1.70 (m; 6 H, CH ₂), 2.28 (≈ t; 1 H, 6-H), 2.96 (≈ d; 1 H, 2-H), 3.57 (s, br.; 1 H, OH), 4.60 (dd, J = 0.9/10 Hz; 1 H, 7-H)	(CHCl ₃) 3250 2060 1965	250 (M ⁺ , ⁵⁶ Fe, 7%), 222 (55), 194 (30), 192 (14), 166 (35), 164 (100), 148 (90), 56 (78)	(Dioxan) 225, 287 sh, 306 sh

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	^1H -NMR-Spektren (Lösungsmittel) δ (ppm)	IR-Spektren (Lösungsm.) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Massenspektren (Hauptfragm.) m/e (rel. Int.)	UV-Spektren (Lösungsm.) λ_{max} nm (lg ϵ)
15	(C_6D_6): 2.16 (dd, $J = 8.5/1.5$ Hz; 1 H, 1-H), 2.43 (dd, $J = 12/1.5$ Hz; 1 H, 1-H), 3.26 (dd, $J = 12/8.5$ Hz; 1 H, 2-H), 3.40 (m; 4 H, CH_2), 4.95 (dd, $J = 10.5/2$ Hz; 1 H, 5-H), 5.34 (dd, $J = 17/2$ Hz; 1 H, 5-H), 5.81 (dd, $J = 17/10.5$ Hz; 1 H, 4-H)	(CHCl_3) 2080 2005 1973	266 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, ^{56}Fe , 9%), 238 (14), 210 (48), 182 (57), 164 (14), 138 (100), 56 (72), FI: 294 (M^+)	(n -Hexan) 246 (3.99)
16	(CDCl_3): 0.72 (dd, 12/2 Hz; 2 H, 1-H, 5-H), 1.57 (dd, $J = 8.5/2$ Hz; 2 H, 1-H, 5-H), 3.55 (dd, $J = 12/8.5$ Hz; 2 H, 2-H, 4-H), 3.96 (t, $J = 6.5$ Hz; 2 H, CH_2), 4.19 (t, $J = 6.5$ Hz; 2 H, CH_2)	(CHCl_3) 2042 1980 1975	266 (M^+ , ^{56}Fe , 8%), 238 (15), 210 (40), 182 (75), 138 (100), 56 (63)	(n -Hexan) 270 (3.67), 360 (2.37) sh
[D ₂]-18a	(CDCl_3): 0.93 (s; 3 H, <i>exo</i> -5- CH_3), 1.00 (s; 3 H, <i>endo</i> -5- CH_3), 1.63 (m; 1 H, 6-H), 2.07 (m; 2 H, 2- CH_2D), 2.71 (d, $J = 6.5$ Hz; 1 H, 4-H), 3.07 (\approx q; 1 H, 1-H), 5.35 (dd, $J = 1.5/6.5$ Hz; 1 H, 3-H)		264 ($\text{M}^+ + 2$, 1%), 236 (7), 235 (9), 208 (2), 207 (4), 164 (40), 163 (95), 162 (65), 56 (100)	
[D ₂]-18b	(im Gemisch 10:1 mit [D ₂]-19b, CDCl_3): 0.91 (s; 3 H, <i>exo</i> -5- CH_3), 0.99 (s; 3 H, <i>endo</i> -5- CH_3), 1.58 (d, $J = 3$ Hz; 6-H), 2.07 (\approx dd; 2 H, 2- CH_2D), 2.10 (s; 3 H, 3- CH_3), 2.68 (s; 1 H, 4-H), 2.91 (m; 1 H, 1-H)		[D ₂]-18b + [D ₂]-19b (Isomerenmischung), 278 ($\text{M}^+ + 2$, 2%), 250 (22), 249 (8), 222 (8), 221 (4), 206 (6), 205 (10), 178 (92), 177 (100), 176 (40)	
[D ₂]-19b	(im Gemisch 1:10 mit [D ₂]-18b, CDCl_3): 0.92 (s; 3 H, <i>endo</i> -5- CH_3), 1.04 (s; 3 H, <i>endo</i> -5- CH_3), 1.50 (d, $J = 15$ Hz; <i>exo</i> -6-H), 1.55 (s; 3 H, 1- CH_3), 1.78 (d, $J = 15$ Hz; <i>endo</i> -6-H), ca. 2.1 (2- CH_2D), 2.62 (d, $J = 6.5$ Hz; 1 H, 4-H), 5.08 (d, $J = 6.5$ Hz; 1 H, 3-H)			

a) ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 22.0$ (q), 28.3 (q), 31.5 (q), 36.2 (s), 45.7 (t), 52.9 (d), 74.3 (s), 74.9 (d), 134.9 (s) und 212.0 (s). – b) Bei diesem Produkt fällt nur ein Stereoisomeres an. Die *endo*- bzw. *exo*-Stellung der 3-Methylgruppe kann jedoch nicht mit Sicherheit zugeordnet werden.

a) *Umsetzung von 1c*¹⁸⁾: Nach der vorlaufenden grünen Zone von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ erhielt man aus einer zweiten leicht gelben Fraktion 48% (87%, bez. auf Umsatz) *Tricarbonyl*[1,2:5,6- η -(4,4,6-trimethyl-1,5-cyclohexadien-1-ol)]eisen (**2c**) als schwach gelbes Öl, das beim Trocknen zu einer luftempfindlichen kristallinen Masse erstarrte. Eine dritte mit Ether eluierte Fraktion enthielt 46% des Ausgangsmaterials **1c**.

Bei einer analogen Umsetzung mit der vierfachen Menge an $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (20.0 g, 55 mmol) ließen sich bei entsprechender Aufarbeitung 84% **2c** gewinnen. Ausgangsmaterial konnte bei dieser Umsetzung nicht zurückgewonnen werden. – Spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.

2c: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FeO}_4$ (278.1) Ber. C 51.83 H 5.07

Gef. C 51.95 H 5.18 Molmasse 278 (M^+ , ^{56}Fe)

b) *Umsetzung von 1d*¹⁸⁾: Durch analoge Aufarbeitung wie in 1a) wurden 35% (59%, bez. auf Umsatz) *Tricarbonyl*[1,2:5,6- η -(4,4,5-trimethyl-1,5-cyclohexadien-1-ol)]eisen (**2d**) als schwachgelbe, stark luftempfindliche Kristallmasse gewonnen. Daneben ließen sich 41% des Ausgangsmaterials **1d** zurückgewinnen.

Eine analoge Umsetzung von **1d** mit 2 N NaOH statt H_2O lieferte ebenfalls nur das Produkt **2d** und nicht das Isomere **3d**. – Spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.

2d: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FeO}_4$ (278.1) Ber. C 51.83 H 5.07

Gef. C 51.67 H 5.06 Molmasse 278 (M^+ , ^{56}Fe)

c) *Umsetzung von 1e*^{18,19)}: Analoge Aufarbeitung wie in 1a) ergaben 7% (9%, bez. auf Umsatz) *Tricarbonyl*[1,2:5,6- η -(3,4,4,5-tetramethyl-1,5-cyclohexadien-1-ol)]eisen (**2e**) als schwachgelbe, luftempfindliche Kristalle. Daneben ließen sich 25% des Ausgangsmaterials **1e** zurückgewinnen und 10% 3,4,4,5-Tetramethyl-2-cyclohexen-1-on (**5**)¹⁴⁾ (NMR-spektroskopisch identifiziert) isolieren. – Spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.

2e: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{FeO}_4$ Ber. 292.0391 Gef. 292.0391 (MS)

d) *Umsetzung von 1f*²⁰⁾: Analoge Aufarbeitung wie in 1a) ergaben neben 55% des Ausgangsmaterials **1f** 17% (37%, bez. auf Umsatz) *Tricarbonyl*[1,2:5,6- η -(4-methyl-4-phenyl-1,5-cyclohexadien-1-ol)]eisen (**2f**) als farblose Kristalle vom Schmp. 87°C. Das Reaktionsprodukt setzt sich aus einem Stereoisomerengemisch zusammen, in dem das *exo*-Phenyl-Isomere mit 2:1 (NMR-spektroskopisch) überwiegt. – Spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.

2f: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{FeO}_4$ (326.1) Ber. C 58.93 H 4.33

Gef. C 58.83 H 4.33 Molmasse 326 (M^+ , ^{56}Fe)

e) *Umsetzung von 1g*²¹⁾: Analoge Aufarbeitung wie in 1a) ergab neben 15% **1g** ein 2:1-Gemisch (NMR-spektroskopisch) aus *p*-Cresol (30%; 35%, bez. auf Umsatz) und *Tricarbonyl*[1,2:5,6- η -(4-methoxy-4-methyl-1,5-cyclohexadien-1-ol)]eisen (**2g**) (15%; 18%, bez. auf Umsatz). Eine Reinisolierung von **2g** durch Trennung der beiden Reaktionsprodukte ließ sich nicht erreichen.

2g: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.10 (s; 3 H, 4- CH_3), 1.70 (m; 2 H, *exo*- und *endo*-3-H), 2.45 (d, J = 7 Hz; 1 H, 5-H), 3.05 (m; 1 H, 2-H), 3.10 (s; 3 H, OCH_3), 5.05 (dd, J = 2.5/7.0 Hz; 1 H, 6-H).

f) *Umsetzung von 1h*²²⁾: Analoge Aufarbeitung wie in 1a) ergab 57% *p*-Cresol (NMR- und Massenspektrum).

g) *Umsetzung von 1i*: Analoge Aufarbeitung wie in 1a) ergab 100% *Hydrochinon* (NMR- und Massenspektrum).

Eine analoge Umsetzung mit D_2O ergab *Hydrochinon*, das nach dem Massenspektrum kein zusätzliches Deuterium enthält.

2) *Umsetzung des 2,6-Cycloheptadien-1-ons (6) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Wasser*: Eine Lösung von 0.54 g (5.0 mmol) **6**²²⁾ und 5.0 g (13.7 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 40 ml Benzol/THF und 0.5 ml H_2O wurde in der in 1a) angegebenen Weise umgesetzt und das Reaktionsgemisch in der gleichen Weise

aufgearbeitet. Die chromatographische Trennung ergab 0.13 g (11%) *Tricarbonyl*[1,2:6,7- η -(1,6-cycloheptadien-1-ol)]eisen (**7**) als gelbe, stark luftempfindliche Kristallmasse und 0.01 g (1%) *Tricarbonyl*[2-5- η -(2,4-cycloheptadien-1-on)]eisen (**8**) als gelbe Kristalle vom Schmp. 108–110°C (NMR- und Massenspektrum, sowie Vergleich mit Literaturdaten²³). – Spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.

7: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FeO}_4$ Ber. 221.9978 Gef. 221.9978 ($\text{M}^+ - \text{CO}$)

3) *Versuche zur Umsetzung von Phoron (9) und den γ -Pyronen 10 und 11 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Wasser*: Eine Lösung von 0.7 g (4.8 mmol) **9** in 20 ml wasserhaltigem Benzol/THF (5:1) wurde mit 5.0 g (13.7 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt und 18 h bei 50°C gerührt. Anschließend filtrierte man das Reaktionsgemisch durch eine kurze Säule mit Kieselgel und wusch mit Ether nach. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographierte man den öligen Rückstand an Kieselgel. Mit Hexan ließen sich aus der ersten gelben Fraktion 0.16 g (11%; 40%, bez. auf Umsatz) eines Tricarbonyleisenkomplexes von Phoron als gelbes, stark luftempfindliches Öl isolieren, das nicht eingehender charakterisiert werden konnte [MS(EI): $m/e = 250$ ($\text{M}^+ - \text{CO}$, ^{56}Fe , 10%), 222 (33), 194 (26), 166 (40), 123 (97), 83 (78), 56 (77) und 55 (100); MS(FI): $m/e = 278$ (M^+ , ^{56}Fe , 100%)].

In analoger Weise wurden auch die γ -Pyrone **10** und **11** umgesetzt. In beiden Fällen konnte lediglich das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

4) Umsetzung der Acetale **12** und **14** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Wasser

a) *Acetal 12*: Eine Mischung von 0.76 g (5.0 mmol) **12**²⁴, 5.0 g (13.7 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, 1 ml H_2O und einige Tropfen 2 N NaOH in 20 ml Benzol/THF (5:1) wurde 5 h unter Argon gerührt. Nach Filtrieren des Reaktionsgemischs über Kieselgel und Waschen mit Ether zog man das Lösungsmittel i. Vak. ab und chromatographierte den Rückstand mit Hexan/Ether (5:1) an Kieselgel. Das Eluat der ersten gelben Zone ergab 0.14 g eines ca. 1:1-Gemischs aus **12** und **13** als gelbes Öl, das sich aufgrund der Labilität von **13** auch durch wiederholte Chromatographie an Kieselgel nicht vollständig auftrennen ließ [^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.7 - 2.8$ (m; 4H, CH_2), 3.28 (\approx t; 1H, 3-H), 3.49 (m; 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.80 (d, $J = 9.5$ Hz; 1H, 2-H) und 5.89 (\approx d; 2H, 6- und 7-H). – MS(CI): m/e (rel. Int.) = 321 ($\text{M}^+ + 1$, ^{56}Fe , 30%), 293 (25), 153 (100). – MS(EI): m/e (rel. Int.) = 292 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, ^{56}Fe , 2%), 264 (24), 236 (29), 208 (100), 164 (90), 56 (91)].

Das Eluat einer zweiten, gelben Zone lieferte 0.17 g eines ebenfalls sehr labilen Eisenkomplexes, dessen Struktur nicht eindeutig geklärt werden konnte [MS(EI): m/e (rel. Int.) = 294 (1%), 266 (17), 238 (23), 210 (65), 148 (100) und 56 (55)].

Eine dritte Fraktion lieferte 0.12 g (10%) **8**²⁴ (identifiziert durch NMR-, IR- und Massenspektrum).

b) *Acetal 14*: Eine Mischung aus 0.6 g (5.0 mmol) **14**^{24,25}, 5.0 g (13.7 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 1 ml 2 N NaOH in 25 ml Benzol/THF (5:1) wurde unter Argon 18 h bei 45°C gerührt und in der in 1a) angegebenen Weise aufgearbeitet. Durch Chromatographie ließen sich 0.3 g (24%) *Tetracarbonyl*[1,2- η -(divinylketon-ethylenacetal)]eisen (**15**) als gelbes luftempfindliches Öl gewinnen, das bei 0°C zu einer kristallinen Masse erstarrte. – Spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.

15: $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeO}_6$ (294.1) Ber. C 44.93 H 3.43

Gef. C 44.93 H 3.40 Molmasse 294 (M^+ , ^{56}Fe)

c) *Acetal 14* (ohne H_2O): Eine analoge Umsetzung ohne Zusatz von NaOH/Wasser ergab 24% *Tricarbonyl*[1,2:4,5- η -(divinylketon-ethylenacetal)]eisen (**16**) als gelbe Kristalle vom Schmp. 64°C. – Spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.

16: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FeO}_5$ (266.0) Ber. 265.9882 Gef. 265.9882 (MS)

5) *Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Triene 17 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und Wasser*: Eine Mischung der im Folgenden angegebenen Mengen an Cyclohexadien **17a–c** und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurde

20 h mit 0.5 ml Wasser in 40 ml Benzol/THF (5:1) unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend filtrierte man das grüne Reaktionsgemisch langsam durch eine kurze Säule mit Al_2O_3 (B II – III) und wusch mit Hexan nach. Nach Abziehen der Lösungsmittel chromatographierte man den Rückstand mit Hexan an Al_2O_3 (B II – III). Aus dem Eluat der schwachgelben Zone ließen sich die Dienkomplexe **18a** – **c** bzw. **19b**, **c** als gelbe Öle isolieren. Die Produkte wurden durch Destillation in einer Kugelrohrapparatur weiter gereinigt.

17a: Aus 0.6 g (0.5 mmol) **17a**²⁶⁾ und 5.0 g (13.7 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurden 0.3 g (24%) *Tricarbonyl[1 – 4-η-(2,5,5-trimethyl-1,3-cyclohexadien)]eisen* (**18a**²⁷⁾ = **19a**) als gelbes Öl vom Sdp. 90°C/0.5 Torr gewonnen und durch IR-, NMR- und Massenspektrum sowie Vergleich mit einer unabhängig dargestellten Probe²⁷⁾ identifiziert.

17b: Aus 5.0 g (3.7 mmol) **17b**²⁸⁾ und 17.0 g (46.7 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurden 3.6 g (35%) eines 10:1-Gemischs (NMR-spektroskopisch) **18b** und **19b** als gelbes Öl vom Sdp. 85°C/10^{–4} Torr gewonnen. Diese Verbindungen wurden durch Vergleich der NMR- und Massenspektren mit den auf anderem Wege dargestellten Proben²⁷⁾ identifiziert.

17c: Diese Umsetzung war bereits an anderer Stelle beschrieben worden²⁹⁾.

Die Umsetzungen der Verbindungen **17a** und **b** wurden in der gleichen Weise mit D_2O durchgeführt. Die NMR- und Massenspektren sind in Tab. 1 mit der Bezeichnung $[\text{D}_2]\text{-18}$ und $[\text{D}_2]\text{-19}$ beschrieben. – Spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.

6) *Umsetzung des 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadien-1-ons (1a)*³⁰⁾ mit $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Diglyme})$: Eine Mischung von 2.64 g (10.0 mmol) frisch sublimiertem $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 1.34 g (10.0 mmol) absol. Diglyme in 10 ml absol. Benzol wurde unter Stickstoff 6 h zum Sieden erhitzt. Danach zog man Lösungsmittel und nicht umgesetztes Metallcarbonyl bei 0.5 Torr ab, suspendierte den verbliebenen Diglyme-Komplex unter Stickstoff in 25 ml Heptan und gab 0.6 g (5.0 mmol) **1a** zu. Nach 18 h Erhitzen auf Rückflußtemp. filtrierte man das Reaktionsgemisch durch eine kurze Säule mit Al_2O_3 (B II – III), wusch mit Ether nach und engte die Lösung i. Vak. ein. Den öligen Rückstand chromatographierte man mit Ether/Hexan (1:1) an Al_2O_3 (B II – III) und erhielt aus der ersten farblosen Fraktion nach Umkristallisieren aus Ether bei –40°C 0.14 g (13%; 43% bez. auf Umsatz) **20**¹³⁾ als farblose Kristalle vom Schmp. 138°C (Lit.^{13b)} 138 – 139°C) (identifiziert anhand der NMR-, IR- und Massenspektren sowie Vergleich mit Literaturdaten¹³⁾). Aus einer zweiten, mit Ether eluierten Fraktion ließen sich 0.40 g (66%) **1a** zurückgewinnen.

7) *Umsetzung des 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadien-1-ons (1a)*³⁰⁾ mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Wasser unter Bestrahlung: Eine Lösung von 0.6 g (5.0 mmol) **1a**, 4.3 g (21.9 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 0.5 ml H_2O in 200 ml Benzol/THF (5:1) wurde unter Argon mit einer Quecksilberhochdrucklampe (TQ 150, Original Hanau, Duranglasfilter, Wasserkühlung) bestrahlt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert, i. Vak. eingengt und der ölige Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Eine mit Ether/Hexan (1:1) eluierte gelbe Fraktion ergab 0.6 g eines gelben Öls, das neben **2a** mehrere andere Reaktionsprodukte enthielt, die sich jedoch nicht abtrennen und charakterisieren ließen. Aus einer weiteren Fraktion wurden 0.27 g (45%) **1a** zurückgewonnen.

8) *Umsetzung des 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadien-1-ons (1a)*³⁰⁾ mit $[\text{HFe}(\text{CO})_4]\text{Na}$ ³¹⁾: Eine Lösung von 1.6 g (8.1 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 5 ml $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (95:5) wurde unter Argon 1 h mit 0.16 g (4.0 mmol) NaOH gerührt. Anschließend tropfte man 0.24 g (2.0 mmol) **1a** zu und rührte weitere 18 h bei Raumtemp. Dann filtrierte man die Reaktionsmischung durch eine kurze Säule mit Al_2O_3 (B II – III) und wusch mit Ether nach. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographierte man das Rohprodukt an Al_2O_3 (B II – III) mit Ether und erhielt 0.18 g (73%) 4,4-Dimethyl-1-cyclohexanon (NMR, MS).

9) Umsetzung des 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadien-1-ons (**1a**)³⁰ mit $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]\text{Na}$ ⁷⁾: Eine Mischung aus 0.5 g (1.0 mmol) $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]\text{Na}$ und 20 ml Benzol/THF (5:1) wurde mit 0.2 g (1.6 mmol) **1a** und etwas Wasser versetzt und 20 h bei 45°C gerührt. Im Reaktionsgemisch konnte dünnstschichtchromatographisch kein Monohydrierungsprodukt **2a** nachgewiesen werden. Anschließend filtrierte man über Al_2O_3 (B II – III), wusch mit Ether nach und erhielt durch Einengen der organischen Phasen das Dienon **1a** quantitativ zurück.

- 1) Teil der geplanten Dissertation R. Jelitte, Technische Hochschule Darmstadt 1984.
2) P. Eilbracht und R. Jelitte, Chem. Ber. **116**, 243 (1983).
3) O. Bayer und M. Häfner, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 7/2c, S. 2079, Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
4) E. J. Corey, N. N. Girotra und C. T. Mathew, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1557 (1969).
5) 5a) C. Djerassi und J. Gutzwiller, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4537 (1966). – 5b) W. Voelter und C. Djerassi, Chem. Ber. **101**, 58 (1968).
6) Lit.³⁾, S. 2096.
7) N. von Kutepow und H. Kindler, Angew. Chem. **72**, 802 (1960).
8) P. Pino und G. Braca, in Organic Syntheses via Metal Carbonyls, Bd. 2 (Hrsg. I. Wender und P. Pino), S. 419, Wiley, New York 1977.
9) 9a) J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, P. L. Josty und J. Lewis, J. Organomet. Chem. **39**, 329 (1972). – 9b) M. Brookhart und G. O. Nelson, J. Organomet. Chem. **164**, 193 (1979).
10) 10a) K. J. Karel, M. Brookhart und R. Aumann, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2695 (1981). – 10b) T. H. Whitesides und J. P. Neilan, J. Am. Chem. Soc. **98**, 63 (1976).
11) 11a) K. Murata und A. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 1899 (1981). – 11b) K. Kaneda, M. Yasumura, M. Hiraki, T. Imanaka und S. Teranishi, Chem. Lett. **1981**, 1763.
12) M. Acker und P. Eilbracht, unveröffentlicht.
13) 13a) T. Bally, L. Neuhaus, S. Nitsche, E. Haselbach, J. Janssen und W. Lüttke, Helv. Chim. Acta **66**, 1288 (1983). – 13b) J. Janssen und W. Lüttke, Chem. Ber. **115**, 1234 (1982).
14) J. E. McMurry, Acc. Chem. Res. **16**, 405 (1983).
15) N. Morita und T. Asao, Chem. Lett. **1982**, 1575.
16) 16a) W. Hieber, W. Beck und G. Braun, Angew. Chem. **72**, 795 (1960). – 16b) J. P. Collman, R. G. Finke, P. L. Matlock, R. Wahren, R. G. Komoto und J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1119 (1978). – 16c) H. W. Sternberg, R. Markby und I. Wender, J. Am. Chem. Soc. **79**, 6116 (1957). – 16d) J. R. Case und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1960**, 4632. – 16e) H. B. Chin und R. Bau, Inorg. Chem. **17**, 2314 (1978).
17) R. Noyori, I. Umeda und T. Ishigamie, J. Org. Chem. **37**, 1542 (1972).
18) K. L. Cook und A. J. Waring, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1973**, 529.
19) B. Hagenbruch und S. Hünig, Chem. Ber. **116**, 3884 (1983).
20) H. E. Zimmerman und G. Jones II, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2753 (1970).
21) E. J. Corey, S. Barcza und G. Klotmann, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4782 (1969).
22) T. Zincke und R. Suhl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 4148 (1906).
23) M. I. Foreman und D. G. Leppard, J. Organomet. Chem. **31**, C31 (1971).
24) E. W. Garbisch jr., J. Org. Chem. **30**, 2109 (1965).
25) M. Graff und W. H. Gilligan, J. Org. Chem. **33**, 1247 (1968).
26) H. E. Zimmerman, P. Hackett, D. F. Juers, J. M. McCall und B. Schröder, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3653 (1971).
27) P. Eilbracht, R. Jelitte und L. Walz, Chem. Ber. **117**, 3473 (1984).
28) H. Hart und R. M. Lange, J. Org. Chem. **31**, 3776 (1966).
29) Diese Umsetzung wurde bereits beschrieben, da die Dienkomplexe **18c** und **19c** für andere Umsetzungen als Ausgangsmaterialien benötigt wurden²⁷⁾.
30) G. Legler und B. Quiring, Tetrahedron **23**, 2683 (1967).
31) 31a) J. P. Collman, Acc. Chem. Res. **8**, 342 (1975). – 31b) J. P. Collman, R. G. Finke, P. L. Matlock, R. Wahren und J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4685 (1976). – 31c) M. Yamashita, K. Miyoshi, Y. Okada und R. Suemitsu, Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 1329 (1982).

[167/84]