

Hydrocarbonylierende Cyclisierung von Dienen, 6¹⁾**Metallinduzierte Gerüstumlagerungen bei Versuchen zur Synthese des Acoransystems aus 1,1-Divinylcyclohexanen**

Peter Eilbracht*, Michael Acker, Gerd Hüttmann und Irmgard Winkels

Fachgebiet Organische/Metallorganische Chemie, Fachbereich 6, Universität Duisburg – Gesamthochschule, Lotharstraße 65, D-4100 Duisburg

Eingegangen am 7. Juli 1988

Keywords: Acorane skeleton / Carbonylation of 1,4-dienes / Catalysis, rhodium / Methylenecyclopropane rearrangement / Rearrangement, metal-induced

Bei Versuchen zur regio- und stereoselektiven Synthese des Acorangerüsts 2 wurden substituierte Divinylcyclohexane 1 den Bedingungen der hydrocarbonylierenden Cyclisierung unterworfen. Dabei wurden bei höheren Substitutionsgraden überraschenderweise nicht die erwarteten Spiroprodukte und das Acorangerüst, sondern unter metallinduzierter Gerüstumlagerung die isomeren Diene 12 und deren Hydrocarbonylierungsprodukte erhalten. Mechanistische Überlegungen zu dieser Umlagerung lassen auf metallierte Methylenecyclopropane als Zwischenprodukte schließen. Diese werden auch beim Einsatz von Methylenecyclopropanen gebildet und führen unter Hydrocarbonylierungsbedingungen ebenfalls zu Cyclopentanonen.

Hydrocarbonylating Cyclization of Dienes, 6¹⁾. – Metal-Induced Skeletal Rearrangements during an Attempted Synthesis of the Acorane System from Substituted 1,1-Divinylcyclohexanes

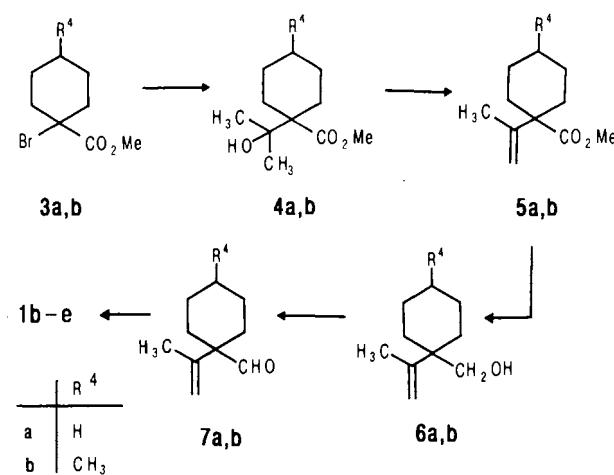
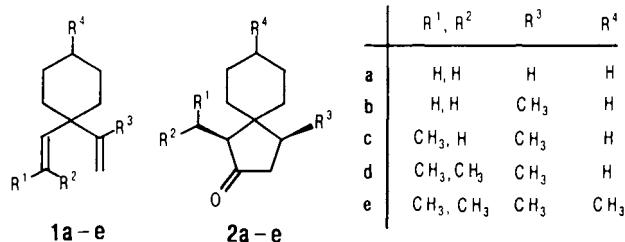
In attempts of a regio- and stereoselective synthesis of the acorane skeleton 2, substituted 1,1-divinylcyclohexanes 1 were treated under the conditions of hydrocarbonylating cyclization. Substrates with higher degree of substitution surprisingly did not lead to the expected spiro products but to isomeric dienes 12 formed by skeletal rearrangements and hydrocarbonylation products thereof. Based on mechanistic considerations of this skeleton rearrangement, metallated methylenecyclopropanes are considered as intermediates. These are also formed starting from methylenecyclopropanes which under hydrocarbonylating conditions also yield cyclopentanones.

Durch orientierende Studien war belegt worden, daß nach dem Reaktionsprinzip der hydrocarbonylierenden Cyclisierung von 1,4-Dienen sowohl die Spiroanellierung [z. B. von Divinylcyclohexan 1a ($R^1 = R^4 = H$) zum entsprechenden Spiroprodukt 2a³⁾] als auch die regio- und stereoselektive Erzeugung bestimmter Substitutionsmuster im Fünfring möglich ist^{1,2)}. In analoger Weise sollte sich daher auch das Acorangerüst 2e ($R^1 = R^4 = Me$)³⁾ aus entsprechend substituierten Divinylcyclohexanen des Typs 1 herstellen lassen. Nachdem in der voranstehenden Arbeit¹⁾ an acyclischen 1,4-Dienen die Erzeugung des Substitutionsmusters im Fünfring des Acorangerüsts studiert worden war, wird nun das substituierte Divinylcyclohexan 1e dargestellt und in entsprechender Weise umgesetzt.

den Anzahl von Alkylgruppen auf den Verlauf der Carbonylierung studieren zu können.

Darstellung der substituierten 1,1-Divinylcyclohexane 1b–e

Während sich das symmetrische Divinylcyclohexan 1a leicht aus einer entsprechend substituierten Glutarsäure darstellen läßt²⁾, müssen die unsymmetrisch substituierten Dienssysteme 1b–e stufenweise aufgebaut werden. Hierzu dienen die aus Benzoesäure bzw. *p*-Tolylsäure erhältlichen 1-Bromcyclohexancarbonsäureester 3a⁴⁾ und 3b als Aus-

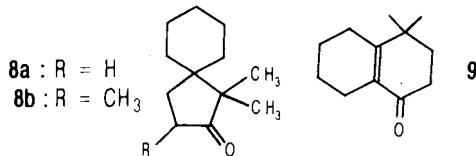


Da sich im Laufe der vorliegenden Arbeit ein unerwarteter Reaktionsverlauf der hydrocarbonylierenden Cyclisierung des Dien 1e ergab, wurden auch die Systeme 1b–d dargestellt und umgesetzt, um so den Einfluß einer zunehmen-

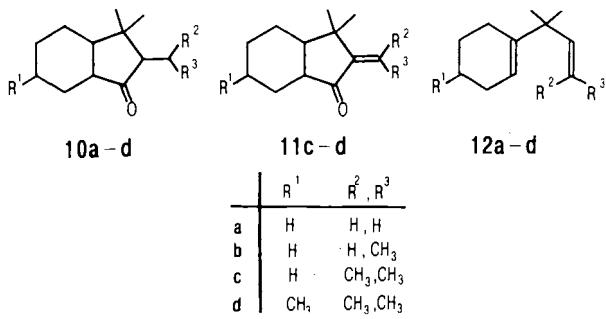
gangsmaterialien. Diese werden im Sinne einer Reformatsky-Synthese über die Alkohole **4a**⁵⁾ und **4b** in die ungesättigten Ester **5a, b**⁵⁾ übergeführt. Durch Reduktion zu den Alkoholen **6a** und **6b** und partielle Oxidation lassen sich die Aldehyde **7a** und **7b** darstellen, die durch Wittig-Olefinierung die Diene **1b–e** liefern.

Hydrocarbonylierende Cyclisierung der 1,1-Divinylcyclohexane **1b–e**

Erste orientierende Versuche zur hydrocarbonylierenden Cyclisierung des hochsubstituierten 1,4-Diens **1e** ergaben, im Gegensatz zu 1,1-Divinylcyclohexan (**1a**), weder das erwartete Spiroprodukt **2e** mit dem Acorangerüst noch ein anderes einheitliches Reaktionsprodukt. Daher wurde zunächst die Carbonylierung der einfacher substituierten Substrate **1b–d** untersucht.



Das Dien **1b** ergibt bei der Hydrocarbonylierung in Gegenwart von Octacarbonyldicobalt mit 38% Ausbeute das zu erwartende Spiroketon **2b**. Für das ebenfalls denkbare Isomere **8a** finden sich hierbei keine Hinweise. Dagegen lässt sich als weiteres Reaktionsprodukt mit 27% Ausbeute das bicyclische System **9** isolieren. Bei Verwendung von [RhCl(COD)]₂ wird das Keton **2b** mit 65% Ausbeute als Gemisch der Stereoisomeren (*trans*:*cis* = 1:4) erhalten, daneben findet man in geringen Anteilen (ca. 6%) die beiden Isomeren **8a** und **10a**. Mit dem gleichen Katalysatorsystem lassen sich aus dem Dien **1c** die Ketone **2c** und **10b** mit 10 bzw. 42% Ausbeute isolieren. Für das ebenfalls denkbare Produkt **8b** gibt es keine Hinweise.



Das Dien **1d** reagiert unter Hydrocarbonylierungsbedingungen in Gegenwart von Octacarbonyldicobalt unselektiv. Nach einer GC/MS-Analyse des Produktgemisches werden mindestens fünf verschiedene Carbonylierungsprodukte gebildet. Bei einer Umsetzung in Gegenwart des Rhodiumkomplexes lässt sich das Keton **10c** mit bis zu 20% Ausbeute isolieren, daneben werden geringe Mengen des ungesättigten Systems **11c** mit dem gleichen Kohlenstoffgerüst nachgewiesen.

In ähnlicher Weise reagiert auch das Dien **1e** nicht zum erwarteten Spiroketon **2e**, sondern zum bicyclischen System **10d**, dessen Bildung von geringen Mengen seines ungesättigten Analogs **11d** und zahlreichen weiteren Produkten begleitet wird.

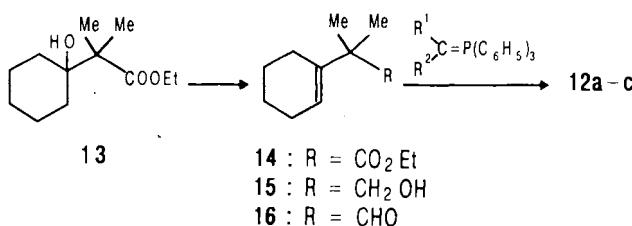
Die vorliegenden Untersuchungen ergeben somit, daß die Hydrocarbonylierung der Diene vom Typ 1 mit zunehmender Zahl an Alkylsubstituenten behindert wird. Die Selektivitäten und Gesamtausbeuten nehmen ab. Gleichzeitig nimmt der Anteil an Produkten des Typs **10** und **11** mit einem Hydroindanongerüst zu. Die Bildung dieser Systeme aus Dienen des Typs 1 lässt auf Umlagerungen des vorgegebenen Kohlenstoffgerüsts schließen.

Tatsächlich kann unter veränderten Reaktionsbedingungen (Verminderung des CO-Drucks, Wechsel des Lösungsmittels) eine durch den eingesetzten Rhodiumkomplex induzierte Gerüstumlagerung des Dien **1e** zum isomeren Dien **12d** direkt beobachtet werden.

Die Bildung der Hydroindanonssysteme aus diesem Dien entspricht dem allgemeinen Reaktionstyp der hydrocarbonylierenden Cyclisierung von 1,4-Dienen zu substituierten Cyclopentanonen. Um dies zu belegen, wurden im folgenden einfachere Vertreter der Diene des Typs **12** dargestellt und Hydrocarbonylierungsbedingungen unterworfen.

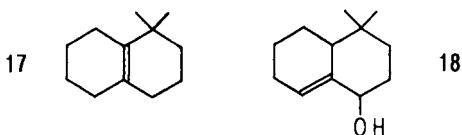
Herstellung der Allylcyclohexene **12a–c** und Umsetzung unter Hydrocarbonylierungsbedingungen

Die Cyclohexene **12a–c** lassen sich ausgehend von Cyclohexanon und 1-Bromisobuttersäure-ethylester darstellen. Dazu wird zunächst durch Reformatsky-Synthese der Alkohol **13** dargestellt, der durch Dehydratisierung den β,γ -ungesättigten Ester **14**⁶⁾ ergibt. Durch Reduktion erhält man daraus den ungesättigten Alkohol **15**, der durch partielle Oxidation in den Aldehyd **16** übergeführt wird. Dieser liefert durch Wittig-Olefinierung mit den entsprechenden Yilden die Diene **12a–c**. Das Dien **12a** wurde schon auf anderem Wege erzeugt⁷⁾.



Die hydrocarbonylierende Cyclisierung von **12a** nimmt in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und dem eingesetzten Katalysatorsystem einen unterschiedlichen Verlauf. In Gegenwart von Octacarbonyldicobalt erhält man bei 130°C und 130 bar CO-Druck mit 20% Ausbeute das ungesättigte bicyclische Keton **9** und mit 34% den Kohlenwasserstoff **17** mit dem gleichen Kohlenstoffgerüst. Die Bildung des Produkts **17** wird bei höheren Reaktionstemperaturen (160°C) nicht beobachtet, stattdessen wird hierbei das Keton **9** mit 34% Ausbeute erhalten. Somit verläuft die Ringangliederung im vorliegenden Falle unselektiv und be-

vorzogt zu Sechsringen (teilweise unter gleichzeitiger Reduktion der durch Carbonylierung eingeführten Carbonylgruppe). Reaktionsprodukte mit Fünfringen werden unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.



Auch mit dem Cyclooctadienkomplex des Rhodiums wird in Aceton unter den sonst üblichen Bedingungen die Angruppierung eines Sechsringes zum ungesättigten Alkohol **18** (61% Ausbeute) beobachtet. Durch Abwandlung der Reaktionsbedingungen läßt sich in Acetonitril dagegen mit 21% Ausbeute das oben schon beschriebene Hydroindanonsystem **10a** erhalten. Die Verbindung **10a** fällt auch hier als Gemisch von mindestens zwei der vier denkbaren Diastereomeren (jeweils racemisch) an. Eine eindeutige NMR-spektroskopische Zuordnung ist mit den vorhandenen Daten nicht möglich (zumal dabei auch noch unterschiedliche konformativ Anordnungen mit berücksichtigt werden müssen). Ähnliches gilt auch für die im folgenden beschriebenen Verbindungen dieses Typs.

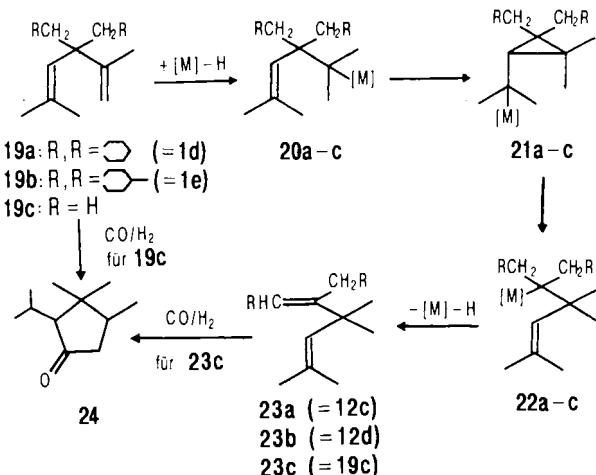
Das um eine Methylgruppe erweiterte Dien **12b** liefert mit dem Rhodiumkomplex mit 68% Ausbeute das zu erwartende Hydroindanonsystem **10b**. Ebenso wird aus dem Dien **12c** das entsprechende bicyclische Keton **10c** mit 58% Ausbeute erhalten.

Die Produkte **9** und **10a–c** sind identisch mit den aus den Divinylcyclohexanen **1** erhaltenen Produkten. Spiroprodukte des Typs **2** oder ähnliche Systeme (wie **8a, b**) lassen sich bei den Umsetzungen der Diene **12a–c** nicht nachweisen. Somit werden zwar einerseits die Diene des Typs **1** mit zunehmender Zahl der Methylsubstituenten unter Gerüstumlagerung umgewandelt und liefern Produkte, die auch aus den Allylcyclohexenen **12** gebildet werden. Andererseits treten aber beim Einsatz der Allylcyclohexene **12** (soweit erkennbar) keine Gerüstumlagerungen auf.

Mechanistische Überlegungen zur Gerüstumlagerung

Nach den vorliegenden Untersuchungen tritt unter den Bedingungen der hydrocarbonylierenden Cyclisierung eine Umlagerung der Kohlenstoffskelette von Dienen des Typs **1** zu solchen des Typs **12** ein. Derartige Umlagerungen von 1,4-Dienen waren bereits von Miller et al.⁸⁾ eingehend untersucht, jedoch nicht mit Carbonylierungsreaktionen verknüpft worden. Die dort in situ erzeugte Nickelhydrid-Spezies induziert neben Doppelbindungsverschiebungen zwei verschiedene Typen der Skelettumlagerung. Einer der beiden dort formulierten Umlagerungswege kann auch zur Deutung der in der vorliegenden Arbeit gefundenen Umlagerungen herangezogen werden. Danach tritt nach einer Metallhydrid-Addition an eine der Doppelbindungen der Diene vom Typ **19** eine intramolekulare Olefin-Insertion der verbleibenden Doppelbindung in die Metall-Kohlenstoff-Bindung der Zwischenprodukte **20** ein. Die resultierenden

[(Cyclopropyl)methyl]metallsysteme **21** können durch β -C-Eliminierung unter Öffnung des Cyclopropanrings neue Metallalkyle des Typs **22** ausbilden, die sich durch β -H-Eliminierung zu 1,4-Dienen vom Typ **23** stabilisieren. In dieser Weise lassen sich die Umlagerungen der Diene **1d** bzw. **1e** zu den Allylcyclohexenen **12c** bzw. **12d** erklären.



Eine derartige Umlagerung war bei 1,1-Divinylcyclohexan (**1a**) unter analogen Bedingungen nicht beobachtet worden. Offensichtlich wird sie erst mit zunehmender Zahl an Methylsubstituenten (**1a** \rightarrow **1b** \rightarrow **1c** \rightarrow **1d, e**) im Dien-Teil des Moleküls produktbestimmend. In der gleichen Reihenfolge wird die direkte hydrocarbonylierende Cyclisierung der Diene des Typs **1** zu den Spiroketonen des Typs **2** zurückgedrängt.

Wenn die beobachtete Gerüstumlagerung durch eine zunehmende Zahl der Methylsubstituenten in der Dien-Einheit gefördert wird, sollte sich diese nicht nur an Divinylcyclohexanen des Typs **1**, sondern auch an analog aufgebauten acyclischen Dienen bemerkbar machen.

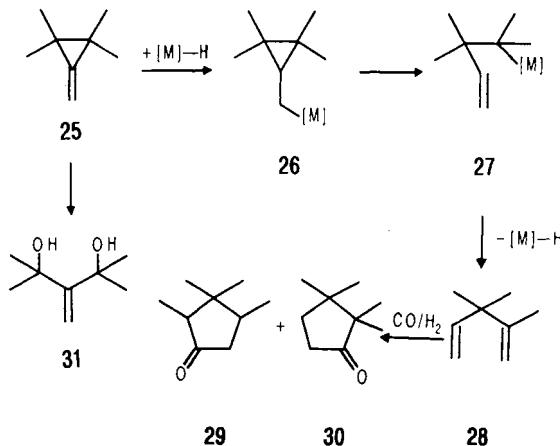
So waren in orientierenden Versuchen¹⁾ zur Darstellung des Substitutionsmusters im Fünfring des Acorangerüsts auch 3,3-Dimethyl-1,4-pentadiene mit weiteren Methylgruppen an den Doppelbindungen carbonyliert worden, ohne daß Hinweise auf Gerüstumlagerungen auftraten. Auch das hochsubstituierte Dien **19c** liefert in guten Ausbeuten das zu erwartende Cyclopentanon **24**.

Weitergehende Überlegungen lehren jedoch, daß eine Umlagerung des Diens **19c** auf dem oben beschriebenen Weg zum identischen Umlagerungsprodukt (**23c** \equiv **19c**) führt und demnach ohne geeignete Markierung nicht zu erkennen ist. Ähnliches gilt auch für weitere Vertreter dieses Typs.

Hydrocarbonylierende Umwandlung des 1,1,2,2-Tetramethyl-3-methylencyclopropan (25)

Um Hinweise auf eine Beteiligung des von Miller et al.⁸⁾ postulierten Umlagerungsmechanismus bei den hier untersuchten Carbonylierungsreaktionen zu erhalten, wurde 1,1,2,2-Tetramethyl-3-methylencyclopropan (**25**)⁹⁾ als Modellsubstrat eingesetzt. Die Auswahl dieses Systems basiert

auf der Überlegung, daß durch Metallhydrid-Addition an die exocyclische Doppelbindung das [(Cyclopropyl)methyl]-metallsystem **26** ausgebildet werden sollte, das der für die diskutierte Gerüstumlagerung verantwortlichen zentralen Zwischenstufe **21** entspricht. Dieses System sollte entsprechend dem oben formulierten Reaktionsmechanismus das Dien **28** und in Gegenwart von Kohlenmonoxid dessen Hydrocarbonylierungsprodukte **29** und **30** bilden.



Die Isomerisierung des Methylencyclopropan **25** zum Dien **28** ist bereits von Binger et al.¹⁰⁾ als Nebenreaktion bei Versuchen zur Cyclocodimerisierung von Methylencyclopropanen mit Olefinen unter der Einwirkung von Nickel(0)-Komplexen beobachtet worden. Da dort keine Hydridkatalysatoren eingesetzt worden waren, wurde die Umlagerung durch eine Folge von oxidativer Addition, β -H-Eliminierung und reduktiver Eliminierung interpretiert. Wie weit derartige Umlagerungen auch durch Hydridkatalysatoren oder Hydrocarbonyierungskatalysatoren herbeigeführt werden können, ist den Arbeiten dieser Autoren nicht zu entnehmen.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurde daher das Methylencyclopropan **25** den Bedingungen der hydrocarbonylierenden Cyclisierung unterworfen. Tatsächlich lassen sich unter der Einwirkung von Octacarbonyldicobalt oder dem (Cyclooctadien)rhodium-Komplex mit bis zu 57% Ausbeute die Cyclopentanone **29** (*trans:cis* = 1:4) und **30** im Verhältnis von 9:1 erhalten.

Die so gewonnenen Carbonylierungsprodukte entsprechen den aus dem Dien **28** erhaltenen Reaktionsprodukten¹¹⁾. Es fällt auf, daß geringe Anteile von **30**, das unter Ausbildung eines neuen quartären Zentrums entstanden ist, selbst bei Einsatz von Octacarbonyldicobalt beobachtet werden, was beim direkten Einsatz des Diens **28** nicht der Fall ist. Das Stereoisomerenverhältnis der Ketone **29** (*trans:cis* = 1:4) ist dagegen in allen Fällen gleich^{11b)}.

Bei einer Absenkung der Reaktionstemperatur unterhalb 80°C und des CO-Drucks unterhalb 10 bar tritt keine Carbonylierung des Methylencyclopropan **25** auf¹²⁾. Bei Normaldruck und Raumtemperatur lassen sich in Gegenwart des (Cyclooctadien)rhodium-Komplexes geringe Mengen (bis 13%) des Diols **31** isolieren. Dieses Produkt wird offensichtlich durch eine oxidative Öffnung der der *exo*-Methy-

lengruppe gegenüberliegenden CC-Bindung des Cyclopropanrings gebildet. Untersuchungen zur Klärung des Bildungswegs für dieses Produkt sind noch im Gange¹²⁾.

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden teilweise im Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ei 123/5-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen sowie der Degussa AG, Hanau, für Chemikalien-spenden.

Experimenteller Teil

Geräte und Verfahren waren wie voranstehend¹⁾.

1) Darstellung der Divinylcyclohexane **1b–e**

1a) *1-Bromcyclohexancarbonsäureester 3a*⁴⁾ und **3b**: Zu 30.0 g (0.23 mol) Cyclohexancarbonsäure fügt man portionsweise 54.0 g (0.26 mol) PCl_5 und erhitzt die Mischung nach vollständiger Zugabe noch 45 min auf 110–120°C (Ölbad). Man läßt auf Raumtemp. abkühlen, tropft anschließend 40.0 g (0.25 mol) Brom unter Rühren zu und erhitzt 2 d auf 90–100°C. Nach Abkühlen wird unter Eiskühlung tropfenweise mit 60.0 g (1.9 mol) absol. Methanol versetzt und weitere 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen gießt man das Reaktionsgemisch auf 300 ml Eis/Wasser und extrahiert die wäßrige Phase mehrmals mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden zuerst mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Filtrat wird i. Vak. eingeeignet und der Rückstand destilliert. Man erhält 44.9 g (87%) *1-Bromcyclohexancarbonsäure-methylester* (**3a**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 56–57°C/0.08 Torr (Lit.⁴⁾ Sdp. 115–116°C/19 Torr).

Analog wird *1-Brom-4-methylcyclohexancarbonsäure-methylester* (**3b**) aus 23.0 g (0.16 mol) 4-Methylcyclohexancarbonsäure¹³⁾, 46.0 g (0.22 mol) PCl_5 , 33.0 g (0.21 mol) Brom und 41.6 g (1.3 mol) absol. Methanol dargestellt. Ausb. 27.5 g (89%) *trans/cis-3b* als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 105–107°C/12 Torr. – 300-MHz-¹H-NMR (CDCl_3) des im *trans/cis*-Gemisch überwiegenden Isomeren: δ = 0.96 (d, J = 6.5 Hz, 3H, CH_3), 1.50 (m, überlagert), 1.70 (m, überlagert), 2.00 (m, überlagert), 2.34 (m, überlagert), 2.72 (m, überlagert), 2.81 (s, 3H, CH_3). – IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}$ = 1730 cm^{-1} . – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 234/235 (M⁺, 1/1), 203/205 (1/1), 175/177 (2/1), 155 (71), 123 (86), 95 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{BrO}_2$ (235.1) Ber. C 45.98 H 6.43
Gef. C 45.85 H 6.37

1b) *Darstellung der Alkohole 4a*⁵⁾ und **4b**: Unter Inertgas (N_2) legt man 13.1 g (0.2 mol) Zinkstaub vor und bringt mit einer Injektionspritze nacheinander 35.0 g (0.60 mol) Aceton, 50 ml absol. THF und 50 ml Borsäure-trimethylester ein. Anschließend werden 44.0 g (0.2 mol) **3a** unter Rühren zugetropft. Das heterogene Gemisch läßt man dann 48 h bei 50°C röhren und hydrolysiert nach Abkühlen mit 120 ml konz. NH_3 -Lösung im Eisbad. Zur Auflösung der gebildeten Niederschläge versetzt man mit 120 ml Glycerin und verdünnt die milchigtrübe Suspension durch Zugabe von 150 ml Ether. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand fraktionierend destilliert. Man erhält 33.1 g (78%) *1-(1-Hydroxy-1-methylethyl)cyclohexancarbonsäure-methylester* (**4a**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 124–125°C/15 Torr. – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.18 (s, 6H, CH_3), 1.20–2.30 (m, 10H), 2.60 (s, br., 1H, OH), 3.70 (s, 3H, CH_3). – IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}$ = 3510 cm^{-1} , 1715,

1695. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 185 (M^+ — 15, 4), 169 (3), 153 (5), 142 (100), 113 (26), 110 (30), 81 (43), 67 (29), 59 (33), 43 (66).

$C_{11}H_{20}O_3$ Ber. 185.1177 Gef. 185.1172 (MS)

Analog werden aus 13.3 g (56.6 mmol) **3b**, 6.6 g (110 mmol) Aceton und 3.73 g (57 mmol) Zinkstaub mit je 20 ml THF und Borsäure-trimethylester 9.2 g (76%) *1-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-4-methylcyclohexan carbonsäure-methylester* (**4b**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 71–72°C/0.06 Torr dargestellt. — 60-MHz-¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.75 (m, 3 H, CH_3), 1.08 (s, 6 H, CH_3), 1.25–2.25 (m, 9 H, CH und CH_2), 2.50 (s, 1 H, OH), 3.68 (s, 3 H, CO_2CH_3). — IR ($CHCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3530 cm⁻¹, 1730, 1715, 1695. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 199 (M^+ — 15, 3), 183 (3), 167 (4), 156 (100), 149 (6), 124 (24), 113 (10), 95 (33), 87 (14), 81 (23), 59 (21), 55 (21), 43 (30).

$C_{12}H_{22}O_3$ (214.3) Ber. C 67.25 H 10.35
Gef. C 67.06 H 10.35

1c) *Darstellung der ungesättigten Ester* **5a, b**: Zu einer Mischung von 22.0 g (156 mmol) Phosphorpentoxid in 160 ml absol. Benzol fügt man 25.0 g (125 mmol) **4a** und erhitzt das Gemisch 10 min zum Sieden. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel langsam ab, läßt abkühlen, destilliert den verbleibenden Rückstand i. Vak. und erhält so 19.7 g (87%) *1-Isopropenylcyclohexan carbonsäure-methylester* (**5a**)⁵⁾ vom Sdp. 62–64°C/0.05 Torr. — 60-MHz-¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.15–2.30 (m, 13 H, CH_2 und CH_3), 3.68 (s, 3 H, CO_2CH_3), 4.85 (m, 2 H, $=CH_2$). — IR ($CHCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3100 cm⁻¹, 3030, 3010, 1720, 1635, 900. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 182 (M^+ , 28), 167 (26), 153 (4), 150 (5), 139 (10), 123 (45), 81 (100), 78 (64), 67 (73), 55 (35).

$C_{11}H_{18}O_2$ Ber. 182.1306 Gef. 182.1301 (MS)

In analoger Weise werden aus 6.6 g (31 mmol) **4b** und 5.5 g (39 mmol) Phosphorpentoxid in 30 ml absol. Benzol 4.5 g (76%) *1-Isopropenyl-4-methylcyclohexan carbonsäure-methylester* (**5b**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 74–76°C/0.5 Torr erhalten. — 300-MHz-¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.86 (d, J = 7.0 Hz, 3 H, CH_3), 0.92–1.70 (m, 9 H, CH und CH_2), 1.72 (m, 3 H, CH_3), 3.68 (s, 3 H, CH_3), 4.87 (m, 2 H, $=CH_2$). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3100 cm⁻¹, 3025, 1632, 1620, 898. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 196 (M^+ , 44), 181 (18), 164 (8), 153 (16), 139 (19), 137 (33), 136 (24), 126 (15), 107 (9), 95 (57), 81 (100), 69 (16), 67 (22), 55 (25), 41 (33).

$C_{12}H_{20}O_2$ (196.3) Ber. C 73.43 H 10.27
Gef. C 73.07 H 10.03

1d) *Darstellung der ungesättigten Alkohole* **6a, b**: Zu einer Suspension von 2.3 g (61 mmol) $LiAlH_4$ in 50 ml absol. Ether tropft man unter Röhren eine Lösung von 18.5 g (0.10 mol) **5a** in 20 ml absol. Ether. Die heterogene Reaktionsmischung wird 20 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit 5.0 ml Wasser im Eisbad hydrolysiert. Der Niederschlag wird abgesaugt und unter mehrmaligem Aufschämmen mit Ether gewaschen. Die vereinigten Filtrate wäscht man mit Wasser neutral und trocknet anschließend mit Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand destilliert. Ausb. 13.5 g (86%) *1-Isopropenylcyclohexanmethanol* (**6a**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 53–54°C/0.2 Torr. — 60-MHz-¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.80–2.00 (m, 14 H), 3.52 (s, 2 H, CH_2), 4.85 (m, 1 H, $=CH_2$), 5.00 (m, 1 H, $=CH_2$). — IR ($CHCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3650 cm⁻¹, 3550, 3470, 3090, 3030, 3010, 1630, 905. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 154 (M^+ , 2), 136 (6), 123 (59), 110 (20), 95 (12), 81 (100), 67 (91), 55 (47), 40 (66).

$C_{10}H_{18}O$ (154.2) Ber. C 77.87 H 11.76
Gef. C 77.34 H 11.83

Analog werden aus 4.5 g (23 mmol) **5b** in 10 ml absol. Ether und 0.52 g (13.8 mmol) $LiAlH_4$ in 50 ml absol. Ether 3.6 g (92%) *1-Isopropenyl-4-methylcyclohexanmethanol* (**6b**) als farblose Flüssig-

keit vom Sdp. 48–50°C/0.1 Torr erhalten. — 300-MHz-¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.92 (d, J = 7.0 Hz, 3 H, CH_3), 1.74 (m, 3 H, CH_3), 1.00–1.86 (m, 9 H, CH und CH_2), 3.54 (s, 2 H, CH_2), 4.86 (m, 1 H, $=CH_2$), 5.01 (m, 1 H, $=CH_2$). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3560 cm⁻¹, 3630, 3450, 3100, 3020, 1630, 905. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 168 (M^+ , 6), 150 (8), 137 (39), 124 (18), 113 (9), 107 (6), 95 (50), 81 (100), 69 (17), 55 (24), 40 (22).

$C_{11}H_{20}O$ Ber. 168.1514 Gef. 168.1505 (MS)

1e) *Darstellung der ungesättigten Aldehyde* **7a, b**: Eine Mischung von 7.8 ml (11.4 g, 89 mmol) Oxalylchlorid in 200 ml absol. CH_2Cl_2 wird bei –50 bis –60°C mit einer Lösung von 13.3 ml (0.17 mol) DMSO in 40 ml absol. CH_2Cl_2 versetzt. Anschließend röhrt man 30 min bei dieser Temp. und tropft dann eine Lösung von 12.0 g (78 mmol) **6a** in 80 ml absol. CH_2Cl_2 bei der gleichen Temp. zu. Nach weiteren 30 min Röhren bei –50 bis –60°C tropft man 5.5 ml (39 mmol) Triethylamin zu und läßt das milchigtrübe Reaktionsgemisch unter Röhren langsam auf Raumtemp. erwärmen. Anschließend wird mit 400 ml H_2O hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und noch zweimal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Zum Entfernen des überschüssigen Triethylamins werden die vereinigten organischen Phasen zuerst mit 0.5 N HCl, dann mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei Normaldruck erhält man durch fraktionierende Destillation bei 88–90°C/12 Torr 10.7 g (90%) *1-Isopropenylcyclohexan carbaldehyd* (**7a**) als farblose Flüssigkeit. — 300-MHz-¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.20–1.82 (m, 8 H, CH_2), 1.65 (m, 3 H, CH_3), 1.96–2.08 (m, 2 H, CH_2), 4.96 (m, 1 H, $=CH_2$), 5.12 (m, 1 H, $=CH_2$), 9.20 (s, 1 H, CHO). — IR ($CHCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3095 cm⁻¹, 3030, 3010, 1715, 1630, 905. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 152 (M^+ , 11), 137 (3), 123 (46), 109 (22), 95 (7), 81 (100), 67 (71), 55 (33).

$C_{10}H_{16}O$ (152.2) Ber. C 78.90 H 10.60
Gef. C 78.79 H 10.58

Analog werden aus 3.49 g (20 mmol) **6b** in 20 ml absol. CH_2Cl_2 , 2.5 ml (2.8 mmol) Oxalylchlorid in 55 ml absol. CH_2Cl_2 und 3.5 ml (4.5 mmol) DMSO in 10 ml absol. CH_2Cl_2 sowie 15 ml (107 mmol) Triethylamin und 100 ml H_2O nach entsprechender Aufarbeitung 2.8 g (83%) *1-Isopropenyl-4-methylcyclohexan carbaldehyd* (**7b**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 94–95°C/15 Torr erhalten. — 300-MHz-¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.84 (d, J = 6.5 Hz, 3 H, CH_3), 0.85–1.00 (m, 2 H, CH_2), 1.20–1.48 (m, 2 H, CH_2), 1.52–1.82 (m, 6 H, CH_2 und CH_3), 2.25 (m, 2 H, CH_2), 4.90 (m, 1 H, $=CH_2$), 5.03 (m, 1 H, $=CH_2$), 9.18 (s, 1 H, CHO). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3100 cm⁻¹, 3030, 2810, 2715, 1720, 1630, 905. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 166 (M^+ , 10), 151 (1), 137 (25), 123 (5), 109 (38), 95 (49), 81 (100), 69 (16), 67 (17), 55 (26), 40 (30).

$C_{10}H_{18}O$ (166.3) Ber. C 79.46 H 10.91
Gef. C 79.39 H 11.18

1f) *Darstellung der Diene* **1b–e** aus den Aldehyden **7a, b**. Allgemeine Vorschrift: Zu einer Suspension des entsprechenden Phosphoniumsalzes in 200 ml absol. Ether tropft man unter Röhren und N_2 die unten angegebene Menge einer 1.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan. Die intensiv gefärbte Ylidlösung wird nach vollständiger Zugabe noch 4 h bei Raumtemp. gerührt und dann mit einer Lösung des Aldehyds **7a** bzw. **7b** in 15 ml Ether versetzt. Dabei scheidet sich Triphenylphosphanoxid ab. Nach 64 h Röhren bei Raumtemp. hydrolysiert man mit 10 ml Wasser, filtriert den Niederschlag ab und wäscht diesen mehrmals mit Ether nach. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Man destilliert dann das Lösungsmittel bei Normaldruck ab und chromatographiert den Rückstand an Al_2O_3 (B 2–3) mit *n*-Pentan. Nach Einengen des Eluats bei Normaldruck werden die Diene **1b–e** durch Destillation

i. Vak. als farblose Flüssigkeiten gewonnen. Die jeweiligen Ansatzgrößen und physikalischen Daten sind der Tab. zu entnehmen.

Tab. Darstellung der Diene **1b–e** aus den Aldehyden **7a, b**

Dien	Aldehyd [g (mmol)]	R – P(Ph) ₃ ⁺ X ⁻ [g (mmol)]	BuLi- Lösung [ml]	Ausb. [%]	Sdp. [°C/Torr];
1b	7a 12 (79)	R = Me, X = Br 33.9 (95)	65	44	72–73/15
1c	7a 12 (79)	R = C ₂ H ₅ , X = I 39.7 (95)	65	37	89–90/15
1d	7a 10 (66)	R = iPr, X = I 39.7 (92)	61	40	93–94/15
1e	7b 3.0 (18)	R = iPr, X = I 10.8 (2.5)	16.7	89	103–105/15

1-Ethenyl-1-isopropenylcyclohexan (**1b**): 300-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.34–1.78 (m, 10H, CH₂), 1.67 (m, 3H, CH₃), 4.84 (m, 1H, CH₂), 4.89 (m, 1H, CH₂), 4.95 (dd, J = 17.5/1.5 Hz, 1H, =CH₂), 5.04 (dd, J = 11/1.5 Hz, 1H, =CH₂), 5.61 (dd, J = 17.5/11 Hz, 1H, =CH). — IR (Film): ν = 3090 cm⁻¹, 3005, 1630, 1000, 917, 895. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 150 (M⁺, 16), 135 (39), 121 (14), 107 (41), 93 (51), 91 (29), 81 (72), 79 (84), 68 (54), 67 (98), 55 (41), 41 (100), 39 (96).

C₁₁H₁₈ (150.3) Ber. C 87.93 H 12.08
Gef. C 88.13 H 12.24

1-Isopropenyl-1-(1-propenyl)cyclohexan (**1c**): 300-MHz-¹H-NMR (CDCl₃) des Z-Isomeren (im Gemisch): δ = 1.18–1.90 (m, 10H, CH₂), 1.60 (dd, J = 7.0/1.6 Hz, 3H, CH₃), 1.71 (dd, J = 1.2/0.6 Hz, 3H, CH₃), 4.80 (m, 1H, =CH₂), 4.85 (m, 1H, =CH₂), 5.32 (dd, J = 11.5/1.6 Hz, 1H, CH), 5.46 (qd, J = 11.5/7.0 Hz, 1H, CH). — 300-MHz-¹H-NMR (CDCl₃) des E-Isomeren (im Gemisch): δ = 1.18–1.90 (m, 10H, CH₂), 1.64 (dd, J = 1.2/0.6 Hz, 3H, CH₃), 1.67 (dd, J = 6.0/1.2 Hz, 3H, CH₃), 5.22 (dd, J = 15.5/1.2 Hz, 1H, CH), 5.36 (dq, J = 15.5/6.0 Hz, 1H, =CH). — IR (Film): ν = 3095 cm⁻¹, 3015, 1630, 975, 895, 712. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 164 (M⁺, 23), 149 (52), 135 (13), 121 (25), 107 (45), 93 (62), 91 (28), 81 (57), 79 (57), 67 (73), 55 (49), 41 (100), 39 (96).

C₁₂H₂₀ (164.3) Ber. C 87.73 H 12.27
Gef. C 87.82 H 12.60

1-Isopropenyl-1-(2-methyl-1-propenyl)cyclohexan (**1d**): 300-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30–1.86 (m, 10H, CH₂), 1.56 (d, J = 1.3 Hz, 3H, CH₃), 1.66 (m, 3H, CH₃), 1.70 (d, J = 1.3 Hz, 3H, CH₃), 4.78 (m, 1H, =CH₂), 4.81 (m, 1H, =CH₂), 5.15 (m, 1H, =CH). — IR (Film): ν = 3090 cm⁻¹, 3035, 3010, 1630, 890. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 178 (M⁺, 26), 168 (100), 149 (4), 135 (50), 121 (50), 107 (76), 93 (59), 81 (67), 69 (57), 55 (42).

C₁₃H₂₂ (178.3) Ber. C 87.57 H 12.44
Gef. C 87.64 H 12.24

1-Isopropenyl-4-methyl-1-(2-methyl-1-propenyl)cyclohexan (**1e**): 300-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.88 (d, J = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.08–1.38 (m, 7H, CH₂), 1.54 (d, J = 1.2 Hz, 3H, CH₃), 1.67 (m, 3H, CH₃), 1.71 (d, J = 1.2 Hz, 3H, CH₃), 1.88 (m, 2H, CH₂), 4.73 (m, 1H, =CH₂), 4.80 (m, 1H, =CH₂), 5.14 (m, 1H, =CH). — IR (Film): ν = 3097 cm⁻¹, 3010, 1630, 825, 890. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 192 (M⁺, 33), 177 (98), 149 (35), 135 (62), 126 (72), 109 (52), 107 (100), 96 (47), 95 (61), 93 (73), 91 (43), 81 (75), 69 (66), 55 (41), 41 (48).

C₁₄H₂₄ (192.3) Ber. C 87.44 H 12.58
Gef. C 87.63 H 13.03

2) *Hydrocarbonylierung der Divinylcyclohexane **1b–e** mit CO und H₂O. Allgemeine Vorschrift:* In einem 125-ml-Autoklaven wird unter Argon eine Lösung des Katalysators mit dem Dien und H₂O versetzt. Der verschlossene Autoklav wird zweimal durch Aufpressen von ca. 10 bar CO gespült. Anschließend gibt man CO-Druck auf, regelt die Heizung auf die gewünschte Temp. ein und röhrt über den angegebenen Zeitraum. Nach Abkühlen engt man i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in Ether auf und filtriert durch Al₂O₃ (B 2–3). Das Filtrat wird i. Vak. eingeengt. Die Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt entweder durch Säulenchromatographie an Al₂O₃ (B 2–3) bzw. Kieselgel oder durch präparative Dickschichtchromatographie auf Kieselgelplatten.

2a) *Umsetzung von **1b** in Gegenwart von Co₂(CO)₈:* Eine Lösung von 0.50 g (3.3 mmol) **1b** in 25 ml Acetonitril wird in Gegenwart von 1.5 ml H₂O und 0.34 g (1.0 mmol) Co₂(CO)₈ 43 h bei 160°C und 80 bar CO-Druck gerührt. Nach beendeter Reaktion engt man das abgekühlte Reaktionsgemisch ein, nimmt den Rückstand mit Ether auf und filtriert über eine kurze Säule mit Al₂O₃ (B 2–3). Das Filtrat wird i. Vak. eingeengt und das so erhaltene ölige Produktgemisch (0.40 g) durch präparative Dickschichtchromatographie auf Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) aufgetrennt. Dabei isoliert man aus der vorlaufenden Fraktion 0.23 g (38%) *trans/cis-1,4-Dimethylspiro[4.5]decan-2-on* (**2b**) und aus der nachlaufenden Zone 0.16 g (27%) *3,4,5,6,7,8-Hexahydro-4,4-dimethyl-1(2H)-naphthalin* (**9**) als farbloses Öl.

*Umsetzung von **1b** in Gegenwart von [RhCl(COD)]₂:* Eine Lösung von 0.50 g (3.3 mmol) **1b** in 20 ml Acetonitril wird in Gegenwart von 1.5 ml H₂O und 32.8 mg (0.067 mmol) [RhCl(COD)]₂ 48 h bei 130°C und 30 bar CO-Druck gerührt. Durch entsprechende Aufarbeitung erhält man 0.46 g (77%) eines Gemisches aus *trans/cis-2b*, *Octahydro-2,3,3-trimethyl-1H-inden-1-on* (**10a**) und *1,1-Dimethylspiro[4.5]decan-2-on* (**8a**), das sich durch Chromatographie an Al₂O₃ (B 2–3) mit Hexan/Ether (10:1) weitgehend trennen lässt. Aus einer ersten Fraktion gewinnt man 390 mg (65%) **2b** (*trans:cis* = 1:4, NMR). Die zweite Fraktion ergibt 35 mg (6%) eines Gemisches aus **2b**, **10a** und **8a** (NMR), das nicht weiter aufgetrennt wird. **10a** lässt sich durch Vergleich mit einer weiter unten beschriebenen Probe identifizieren (NMR).

2b: 300-MHz-¹H-NMR des *cis*-Isomeren (CDCl₃): δ = 0.94 (d, J = 7.5 Hz, 3H, CH₃), 1.00 (d, J = 7.5 Hz, 3H, CH₃), 1.18–1.64 (m, 10H, CH₂), 1.92 (ddd, J = 18.0/4.0/1.5 Hz, 1H, 3-H), 2.22 (qd, J = 7.5/1.5 Hz, 1H, 1-H), 2.38 (m, 1H, 4-H), 2.45 (dd, J = 18.0/8.5 Hz, 1H, 3-H). Das *trans*-Isomere lässt sich an Signalen bei δ = 1.06 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CH₃) und 1.14 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CH₃) erkennen. — 75.47-MHz-¹³C-NMR des *cis*-Isomeren (CDCl₃): δ = 8.8 (q, 1-CH₃), 15.1 (q, 4-CH₃), 22.3 (t, CH₂), 22.5 (t, CH₂), 26.0 (t, CH₂), 29.9 (t, CH₂), 30.8 (t, CH₂), 33.1 (d, C-4), 43.6 (t, C-3), 43.8 (s, C-5), 50.7 (d, C-1), 221.5 (s, C-2, C=O). — IR (CHCl₃): ν = 1732 cm⁻¹. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 180 (M⁺, 33), 165 (9), 162 (5), 151 (11), 137 (13), 123 (50), 110 (75), 109 (92), 180 (40), 95 (16), 81 (100), 67 (54), 55 (25).

C₁₂H₂₀O (180.3) Ber. C 79.94 H 11.18
Gef. C 79.92 H 11.41

8a: 300-MHz-¹H-NMR (CDCl₃) im Gemisch mit **2b** und **10a**: δ = 0.89 (s, 6H, CH₃), 1.18–1.68 (m, 10H, CH₂), 1.89 (≈ t, J = 7.5 Hz, 2H, 4-H), 2.23 (≈ t, J = 7.5 Hz, 2H, 3-H). — MS (EI, 70 eV, einer GC/MS-Analyse entnommen): m/z (%) = 180 (M⁺, 70), 165 (5), 147 (2), 137 (25), 119 (10), 109 (33), 108 (15), 95 (82), 96 (84), 81 (37), 71 (100), 70 (33), 67 (59), 55 (27).

9: 300-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13 (s, 6H, CH₃), 1.57–1.60 (m, 4H, CH₂), 1.81 (≈ t, J = 7.0 Hz, 2H, CH₂, 3-H), 2.19–2.23 (m, 4H, CH₂), 2.46 (t, J = 7.0 Hz, 2H, CH₂, 2-H). — IR (CHCl₃): ν =

2920 cm⁻¹, 2860, 1650, 1610. — MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 178 (M⁺, 67), 167 (51), 150 (15), 149 (13), 145 (13), 136 (44), 135 (100), 122 (29), 121 (58), 107 (28), 93 (25), 79 (43), 77 (23).

C₁₂H₁₈O Ber. 178.1350 Gef. 178.1350 (MS)

2b) *Umsetzung von 1c in Gegenwart von [RhCl(COD)]₂:* Eine Lösung von 0.50 g (3.0 mmol) 1c in 20 ml absol. Acetonitril wird in Gegenwart von 1.5 ml H₂O und 30 mg (0.06 mmol) [RhCl(COD)]₂ 48 h bei 130°C unter einem CO-Druck von 30 bar gerührt. Aus dem analog 2a) erhaltenen Rohprodukt gewinnt man durch präparative Dickschichtchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) aus dem Eluat der ersten Fraktion 200 mg (34%) 2-Ethyoctahydro-3,3-dimethyl-1H-inden-1-on (10b). Die zweite Fraktion ergibt 120 mg (20%) eines Gemischs aus 10b und 1-Ethyl-4-methylspiro[4.5]decan-2-on (2c). Aus diesem Gemisch lassen sich durch wiederholte präparative Dickschichtchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) weitere 45 mg (8%) 10b und 60 mg (10%) 2c rein isolieren. 10b lässt sich durch Vergleich mit einer weiter unten beschriebenen Probe identifizieren (NMR).

2c: 300-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.98 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.03 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.18–1.70 (m, 12H, CH₂), 1.88 (ddd, *J* = 18.5/5.0/1.5 Hz, 1H, 3-H), 1.96 (td, *J* = 7.0/1.5 Hz, 1H, 1-H), 2.33 (m, 1H, 4-H), 2.44 (dd, *J* = 18.5/8.5 Hz, 1H, 3-H). — IR (Film): ν = 1738 cm⁻¹. — MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 194 (M⁺, 14), 179 (5), 166 (27), 165 (12), 151 (15), 124 (65), 123 (63), 109 (100), 108 (44), 95 (30), 82 (92), 81 (97), 67 (91), 55 (47), 41 (71).

C₁₃H₂₂O Ber. 194.1670 Gef. 194.1665 (MS)

2c) *Umsetzung von 1d in Gegenwart von Co₂(CO)₈:* Eine Mischung von 0.50 g (5.0 mmol) 1d, 0.89 g (2.6 mmol) Co₂(CO)₈ und 2.0 ml H₂O in 30 ml Dioxan wird 22 h bei 160°C unter 160 bar CO-Druck gerührt. Nach entsprechender Aufarbeitung werden 0.46 g eines Öls isoliert, das aus mehreren Produkten gleicher Masse (GC/MS) besteht. Eine Austrennung ließ sich weder durch Chromatographie an Al₂O₃ (B 2–3) noch durch präparative Dickschichtchromatographie an Kieselgel erzielen.

Umsetzung von 1d in Gegenwart von [RhCl(COD)]₂: Eine Lösung von 375 mg (2.1 mmol) 1d in 10 ml absol. Acetonitril wird in Gegenwart von 1.5 ml H₂O und 26 mg (0.05 mmol) [RhCl(COD)]₂ 64 h bei 130°C unter 45 bar CO-Druck gerührt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man ein Produktgemisch, das sich durch präparative Dickschichtchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) in drei eng zusammen laufende Zonen auf trennen lässt. Aus dem Eluat der ersten Zone gewinnt man 60 mg (14%) eines Gemischs aus Octahydro-2-isopropyl-3,3-dimethyl-1H-inden-1-on (10c) und Octahydro-3,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)-1H-inden-1-on (11c) (2.3:1, GC). 10c lässt sich durch Vergleich mit einer weiter unten beschriebenen Probe identifizieren (NMR). Die vollständige Trennung der beiden Komponenten und die Reinsolierung von 11c war auch durch wiederholte Chromatographie nicht möglich. Die Eluate der zweiten und dritten Zone ergeben komplexe Produktgemische, die ebenfalls nicht aufgetrennt werden konnten.

Eine analoge Umsetzung von 1d in Methanol (64 h, 150°C 30 bar CO-Druck) ergibt das Keton 10c mit ca. 20% Ausb. neben geringen Mengen des ungesättigten Systems 11c. Auch hier lässt sich gaschromatographisch die Bildung zahlreicher weiterer Produkte feststellen.

11c: 300-MHz-¹H-NMR (CDCl₃, dem Spektrum eines Gemischs mit 10c entnommen. Signale, die mit denen der Hauptkomponente überlagern, sind nicht aufgeführt): δ = 1.25 (s, 3H, CH₃), 1.28 (s, 3H, CH₃), 1.93 (s, 3H, CH₃), 2.24 (s, 3H, CH₃). — IR (Film, Gemisch): ν = 1710 cm⁻¹, 1625. — MS (EI, 70 eV, aus einer GC/MS-

Analyse des Gemisches): *m/z* (%) = 206 (M⁺, 25), 191 (82), 163 (5), 151 (3), 149 (2), 123 (9), 109 (17), 92 (12), 83 (8), 81 (18), 69 (12), 67 (10), 55 (16).

2d) *Umsetzung von 1e in Gegenwart von [RhCl(COD)]₂:* Eine Lösung von 0.48 mg (2.5 mmol) 1e in 25 ml absol. Acetonitril wird in Gegenwart von 1.5 ml H₂O und 31 mg (0.063 mmol) [RhCl(COD)]₂ 64 h bei 150°C unter 40 bar CO-Druck gerührt. Nach Aufarbeitung entsprechend 2a) erhält man ein Produktgemisch, das sich durch präparative Dickschichtchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) in drei eng zusammenlaufende Zonen auf trennen lässt. Aus dem Eluat der ersten Zone gewinnt man 100 mg (18%) Octahydro-2-isopropyl-3,3,6-trimethyl-1H-inden-1-on (10d), das geringe Anteile an Octahydro-3,3,6-trimethyl-2-(1-methylethyliden)-1H-inden-1-on (11d) enthält. Eine vollständige Austrennung der beiden Komponenten war nicht möglich. Die Eluate der zweiten und dritten Zone ergeben geringe Mengen öiger Produktgemische (GC).

10d: 300-MHz-¹H-NMR (CDCl₃, dem Spektrum eines Gemischs mit 11d entnommen): δ = 0.88 (s, 3H, CH₃), 0.94 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 0.99 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.10 (s, 3H, CH₃), 1.05 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.62–1.86 (m, 8H, CH₂), 1.70 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H, CH), 1.93 (quasi-oct., *J* = 3.5 Hz, 1H, CH), 2.07 (m, 1H). — IR (Film): ν = 1735 cm⁻¹. — MS (EI, 70 eV, aus einer GC/MS-Analyse): *m/z* (%) = 222 (M⁺, 34), 209 (93), 180 (13), 166 (25), 165 (65), 151 (3), 138 (20), 137 (16), 123 (33), 98 (30), 95 (44), 83 (66), 69 (100), 55 (43).

C₁₅H₂₆O Ber. 222.1984 Gef. 222.1984 (MS)

11d: 300-MHz-¹H-NMR (CDCl₃, dem Gemischspektrum entnommen. Es sind nur die Signale aufgelistet, die mit denen der Hauptkomponente nicht überlagern): δ = 0.94 (d, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.25 (s, 3H, CH₃), 1.29 (s, 3H, CH₃), 1.92 (s, 3H, CH₃), 2.23 (s, 3H, CH₃). — IR (Film): ν = 1710 cm⁻¹, 1622. — MS (EI, 70 eV, aus einer GC/MS-Analyse entnommen): *m/z* (%) = 220 (M⁺, 32), 205 (100), 187 (4), 177 (4), 164 (5), 151 (6), 149 (5), 137 (6), 123 (21), 121 (11), 95 (14), 81 (26), 69 (9), 55 (17).

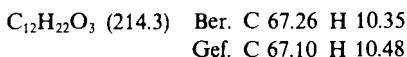
C₁₅H₂₄O Ber. 220.1824 Gef. 220.1824 (MS)

3) *Metallinduzierte Isomerisierung des Dien 1e zu 12d in Gegenwart von [RhCl(COD)]₂:* Eine Mischung von 0.50 g (2.6 mmol) 1e, 38 mg (0.077 mmol) [RhCl(COD)]₂ und 1.5 ml H₂O in 25 ml Methanol/Aceton (1:1) wird 22 h unter 30 bar CO-Druck bei 140°C gerührt. Aus dem Reaktionsgemisch gewinnt man nach chromatographischer Aufarbeitung an Al₂O₃ (B 2–3) mit Hexan/Ether (10:1) 280 mg (56%) eines Gemischs aus 4-Methyl-1-(1,3-trimethyl-2-butetyl)-1-cyclohexen (12d) und einer isomeren Verbindung (ca. 25%, GC/MS), die sich nicht vollständig abtrennen ließ. Weitere Reaktionsprodukte bzw. Anteile des eingesetzten Ausgangsmaterials werden nicht gefunden (GC). — 300-MHz-¹H-NMR (CDCl₃, dem Spektrum eines Gemischs entnommen): δ = 0.96 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.14 (s, 6H, CH₃), 1.56 (d, *J* = 1.5 Hz, 3H, CH₃), 1.50–1.85 (m, 3H), 1.66 (d, *J* = 1.5 Hz, 3H, CH₃), 1.86–2.22 (m, 4H), 5.13 (m, 1H, CH), 5.52 (m, 1H, CH). — MS (EI, 70 eV, GC/MS-Analyse): *m/z* (%) = 192 (M⁺, 78), 178 (99), 149 (30), 135 (47), 121 (100), 109 (43), 107 (88), 105 (18), 97 (36), 96 (24), 95 (53), 94 (54), 91 (26), 81 (52), 69 (79), 55 (85), 42 (83).

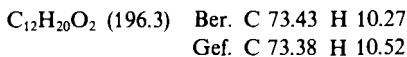
Nebenprodukt: 300-MHz-¹H-NMR (CDCl₃, im Spektrum des Gemischs mit 12d erkennbare Signale): δ = 1.04 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.30 (m, 3H), 1.70 (m, 3H), 4.62 (m, 1H), 4.78 (m, 1H), 5.44 (m, 1H). — MS (EI, 70 eV, GC/MS): *m/z* (%) = 192 (M⁺, 7), 177 (9), 153 (10), 149 (11), 137 (100), 121 (6), 111 (14), 110 (13), 109 (15), 95 (90), 81 (83), 69 (62), 67 (21), 55 (45), 42 (43).

4) Darstellung der Allylcyclohexene **12a–c**

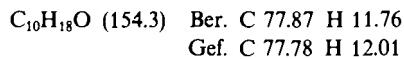
4a) 2-(1-Hydroxycyclohexyl)-2-methylpropansäure-ethylester (13): Zu einer Mischung von 78.5 g (0.80 mol) Cyclohexanon und 52.3 g (0.8 mol) Zinkstaub in 200 ml absol. THF werden unter N₂ bei kräftigem Rühren 200 ml Borsäure-trimethylester und anschließend 118 ml (157 g, 0.8 mol) 2-Bromisobuttersäure-ethylester gegeben. Das Anspringen der Reaktion wird durch die Erwärmung des Reaktionsgemisches angezeigt (bei ausbleibendem Anspringen muß vorsichtig auf 40 °C erwärmt werden). Nach beendeter Zugabe wird 48 h bei Raumtemp. gerührt und dann mit einer Mischung aus 200 ml konz. NH₃-Lösung und 200 ml Glycerin versetzt. Zum Lösen der verbleibenden Niederschläge gibt man weitere NH₃-Lösung zu. Die abgetrennte wäßrige Phase extrahiert man dreimal mit je 200 ml Diethylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit verd. HCl und H₂O neutral und trocknet schließlich mit Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man durch Destillation über eine 20-cm-Vigreuxkolonne 131.5 g (77%) **13** als farbloses Öl vom Sdp. 72–74 °C/1 Torr ($n_D^{20} = 1.4660$). — 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.05\text{--}1.80$ (m, 19 H), 3.36 (s, 1 H, OH), 4.17 (q, $J = 7.0$ Hz, 2 H, CO₂CH₂). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3510$ cm⁻¹, 2990, 2950, 2880, 1700, 1270, 1140. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 214 (M⁺, 8), 171 (26), 169 (12), 116 (100), 99 (34), 88 (97), 70 (99).



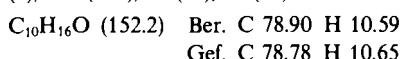
4b) 2-(1-Cyclohexen-1-yl)-2-methylpropansäure-ethylester (14): Zu einer Mischung von 107.6 g (0.76 mol) Phosphorpentoxid in 400 ml absol. Benzol werden 130 g (0.61 mol) **13** getropft. Nach beendeter Zugabe erhitzt man 1 h zum Sieden und entfernt den danach verbleibenden festen Rückstand durch Filtrieren. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man durch Destillation über eine 20-cm-Vigreuxkolonne 95.6 g (80%) **14** vom Sdp. 63–65 °C/1 Torr ($n_D^{20} = 1.4640$). — 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.10\text{--}1.40$ (m, 9 H, CH₃), 1.40–1.75 (m, 4 H, CH₂), 1.75–2.20 (m, 4 H, CH₂), 4.10 (q, $J = 7.0$ Hz, 2 H, CH₂), 5.60 (m, 1 H, =CH). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060$ cm⁻¹, 2980, 2940, 1730. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 196 (M⁺, 14), 181 (14), 123 (100), 116 (20), 81 (55).



4c) 2-(1-Cyclohexen-1-yl)-2-methylpropanol (15): Eine Suspension von 8.2 g (0.22 mol) LiAlH₄ in 300 ml absol. Diethylether wird mit einer Lösung von 71.1 g (0.36 mol) **14** in 100 ml absol. Diethylether so schnell versetzt, daß das Lösungsmittel gelinde siedet. Nach beendeter Zugabe vervollständigt man die Reaktion durch weiteres Rühren bei Siedetemp. (12 h). Anschließend kühlte man im Eis/Kochsalz-Bad ab und hydrolysiert mit Eis/Wasser bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist. Der verbleibende Aluminiumhydroxid-Niederschlag wird vorsichtig mit 10proz. H₂SO₄ aufgelöst. Man trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige dreimal mit je 100 ml Diethylether und wäscht die vereinigten etherischen Phasen mit Wasser. Nach Trocknen mit Natriumsulfat entfernt man den Diethylether i. Vak., destilliert den Rückstand über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne und erhält 47.0 g (84%) **15** als zähflüssiges, farbloses Öl vom Sdp. 54–56 °C/1 Torr ($n_D^{20} = 1.4910$). — 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.00$ (s, 6 H, CH₃), 1.20–1.70 (m, 4 H, CH₂), 1.70–2.20 (m, 4 H, CH₂), 2.55 (s, 1 H, OH), 3.33 (s, 2 H, CH₂), 5.50 (m, 1 H, CH). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3400$ cm⁻¹, 3050, 2960, 2930, 1470–1430, 1040. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 154 (M⁺, 12), 123 (100), 81 (70).



4d) 2-(1-Cyclohexen-1-yl)-2-methylpropanal (16): Eine Lösung von 32.1 ml (46.7 g, 0.37 mol) dest. Oxalylchlorid in 400 ml absol. CH₂Cl₂ wird unter N₂ im Methanol/Trockeneis-Bad auf –50 bis –60 °C abgekühlt. Bei dieser Temp. tropft man unter Rühren zunächst 54.6 ml (0.61 g, 0.77 mol) absol. DMSO in 80 ml CH₂Cl₂ und dann 49.5 g (0.32 mol) **15** in 160 ml CH₂Cl₂ so schnell wie möglich zu. Nach 15 min. Rühren im Kältebad erfolgt die Zugabe von 224 ml (1.61 mol) Triethylamin. Man röhrt 5 min nach und läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmen. Zur Aufarbeitung hydrolysiert man mit 1 l H₂O, extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit je 200 ml CH₂Cl₂ und wäscht die organischen Phasen mit 2 N HCl neutral. Anschließend wäscht man noch dreimal mit je 200 ml 5proz. Na₂(CO₃)-Lösung und dreimal mit je 200 ml H₂O, trocknet mit Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Die Reinigung des Rohprodukts durch Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne ergibt 41.7 g (86%) **16** vom Sdp. 88–90 °C/15 Torr ($n_D^{20} = 1.4800$). — 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.20$ (s, 6 H, CH₃), 1.33–2.40 (m, 8 H, CH₂), 5.60 (m, 1 H, CH), 9.03 (s, 1 H, CHO). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3050$ cm⁻¹, 2970, 2930, 2860, 2800, 2690, 1725, 1460–1430. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 152 (M⁺, 7), 137 (4), 123 (100), 81 (85), 67 (39).

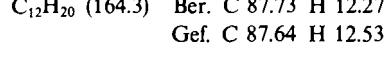


4e) Darstellung der Diene **12a–c aus **16**. Allgemeine Vorschrift:** Unter N₂ werden 24 mmol Alkyltriphenylphosphoniumiodid durch kräftiges Rühren in 40 ml absol. THF suspendiert. Dazu tropft man 16 ml (24 mmol) einer 1.5 M Lösung von Butyllithium in Hexan (die Lösung nimmt eine rote Farbe an). Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. kühlt man die Mischung im Eisbad ab und tropft langsam 22 mmol Aldehyd **16** in 10 ml absol. THF zu. Es bildet sich ein beiger Niederschlag. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemp. erwärmen und röhrt 2 d weiter. Zur Hydrolyse versetzt man anschließend mit H₂O, bis sich sämtliche festen Bestandteile gelöst haben, extrahiert nach Phasentrennung die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Pentan und trocknet die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat. Das ausgefallene Triphenylphosphinoxid sowie das Trocknungsmittel trennt man durch Filtrieren über eine kurze Säule mit Al₂O₃ (B 2–3) ab und entfernt das Lösungsmittel durch vorsichtige Destillation bei Normaldruck. Aus dem Rückstand gewinnt man destillativ die Diene **12a–c** als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten.

1-(1,1-Dimethyl-2-propenyl)-1-cyclohexen (12a**)⁷:** Durch Umsetzung von Methyltriphenylphosphoniumiodid mit **16**: Ausb. 79%, Sdp. 70–72 °C/15 Torr, $n_D^{20} = 1.4780$. — 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.12$ (s, 6 H, CH₃), 1.40–2.32 (m, 8 H, CH₂), 4.80–5.00 (m, 2 H, =CH₂), 5.50–5.65 (m, 1 H, =CH), 5.80 (dd, $J = 14.0\text{--}9.5$ Hz, 1 H, =CH). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3030$ cm⁻¹, 2980, 1460 bis 1440, 910. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 150 (M⁺, 40), 135 (100), 107 (60), 93 (68), 81 (68) 79 (72).



1-(1,1-Dimethyl-2-butenyl)-1-cyclohexen (12b**):** Durch Umsetzung von Ethyltriphenylphosphoniumiodid mit **16**: Ausb. 70%, Sdp. 85–87 °C/15 Torr, $n_D^{20} = 1.4800$. — 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.18$ (s, 6 H, CH₃), 1.39–2.24 (m, 11 H), 5.07–5.70 (m, 3 H). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2900$ cm⁻¹, 1450, 950, 710. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 164 (M⁺, 23), 149 (100), 121 (37), 107 (45), 93 (52).



1-(1,1,3-Trimethyl-2-butenyl)-1-cyclohexen (12c**):** Durch Umsetzung von Isopropyltriphenylphosphoniumiodid mit **16**: Ausb. 63%,

Sdp. 30–31 °C/0.05 Torr, $n_D^{20} = 1.4820$. – 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.12$ (s, 6 H, CH_3), 1.52–1.77 (m, 6 H, CH_3), 1.77–2.22 (m, 8 H, CH_2), 5.10–5.17 (m, 1 H, =CH), 5.50–5.60 (m, 1 H, =CH). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$, 2980, 2840, 1450, 825. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 178 (M^+ , 30), 163 (100), 121 (23), 107 (47).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}$ (178.3) Ber. C 87.56 H 12.44

Gef. C 87.32 H 12.80

5) Umsetzung der Allylcyclohexene **12a–c** mit Kohlenmonoxid: Die Umsetzung von **12a–c** und die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgt entsprechend der für die Versuche 2a–f angegebenen allgemeinen Vorschrift.

5a) Carbonylierung von **12a** in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: Nach Umsetzung von 1.0 g (6.7 mmol) **12a** in 28 ml Aceton und 2.8 ml H_2O in Gegenwart von 0.40 g (1.17 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 130 bar CO-Druck, 130 °C und 16 h Reaktionszeit erhält man durch entsprechende Aufarbeitung ein Produktgemisch, aus dem sich durch Chromatographie an Al_2O_3 (B 2–3) mit Hexan/Ether (5:1) 0.40 g (34%) *1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-1,1-dimethylnaphthalin* (**17**)¹⁴ und 0.245 g (20%) **9** gewinnen lassen. **17** kann durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit Literaturdaten identifiziert werden (NMR, MS).

Bei einer analogen Umsetzung unter Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 160 °C erhält man bei Einsatz von 2.5 g (16.7 mmol) **12a** in 50 ml Aceton und 7 ml H_2O in Gegenwart von 1.0 g (2.92 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 1.0 g (34%) **9**, das mit Spuren anderer Produkte verunreinigt ist (NMR).

Carbonylierung von **12a** in Gegenwart von $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$: Durch Umsetzung einer Lösung von 0.50 g (3.3 mmol) **12a** in 15 ml Aceton und 1 ml H_2O in Gegenwart von 35 mg (0.071 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$ unter 40 bar CO-Druck bei 90 °C in 20 h lassen sich durch entsprechende Aufarbeitung 0.36 g (61%) *1,2,3,4,5,6,7,10-Octahydro-4,4-dimethyl-1-naphthol* (**18**) als farblose Kristalle vom Schmp. 103–104 °C erhalten. – 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.0$ –1.2 (m, 6 H, CH_3), 1.2–2.2 (m, 11 H, CH_2 und OH), 2.2–2.6 (m, 1 H, CH), 3.7–3.9 (m, 1 H, CH), 5.6–5.8 (m, 1 H, CH). – 75.47-MHz- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 142.5$ (s, C-9), 122.0 (d, $J = 120 \text{ Hz}$, C-8), 71.8 (d, $J = 105 \text{ Hz}$, C-1), 38.4 (d, $J = 28 \text{ Hz}$, C-10), 35.6 (s, C-4), 34.6 (t, $J = 22 \text{ Hz}$, C-2), 29.7 (t, $J = 24 \text{ Hz}$, C-3), 29.0 (q, $J = 19 \text{ Hz}$, C-11), 27.1 (q, $J = 19 \text{ Hz}$, C-12), 27.0 (t, $J = 24 \text{ Hz}$, C-7), 25.7 (t, $J = 25 \text{ Hz}$, C-5), 21.7 (t, $J = 22 \text{ Hz}$, C-6). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$, 3030, 2920, 1230, 970. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 180 (M^+ , 5), 165 (8), 162 (69), 147 (93), 123 (100), 81 (86).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ (180.3) Ber. C 79.95 H 11.18

Gef. C 79.85 H 11.30

Eine analoge Umsetzung bei 150 °C und 40 h Reaktionszeit ergibt beim Einsatz von 1.0 g (6.7 mmol) **12a** und 62 mg (0.13 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$ in 50 ml Acetonitril und 3 ml H_2O 250 mg (21%) *Octahydro-2,3,3-trimethyl-1H-inden-1-on* (**10a**). Dieses Produkt besteht aus zwei Stereoisomeren (4:1, GC), von denen die Hauptkomponente dickschichtchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ether, 2:1) abgetrennt werden kann.

10a: 300-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.74$ (s, 3 H, CH_3), 0.97 (d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 1.08 (s, 3 H, CH_3), 1.1–1.3 (m, 4 H), 1.6–1.92 (m, 5 H), 1.82 (q, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 1 H, CH), 2.08–2.2 (m, 1 H, CH). – IR (CCl₄): $\tilde{\nu} = 2920 \text{ cm}^{-1}$, 2850, 1735, 1450, 1370, 1260. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 180 (M^+ , 54), 165 (25), 162 (1), 151 (6), 147 (4), 138 (14), 123 (63), 109 (48), 81 (52), 70 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ Ber. 180.291 Gef. 180.151 (MS)

Die Daten des isomeren Nebenprodukts lassen sich aus den Spektren des Gemisches entnehmen: 300-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 0.91$ (s, 3 H, CH_3), 0.97 (d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 1.05 (s, 3 H, CH_3), 2.06 (q, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 1 H, CH), 2.18–2.3 (m, 1 H, CH), 2.4–2.52 (m, 1 H). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 180 (M^+ , 10), 165 (7), 151 (2), 147 (1), 138 (4), 123 (10), 109 (8), 81 (13), 70 (100).

5b) Carbonylierung von **12b** in Gegenwart von $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$:

Durch Umsetzung einer Lösung von 1.0 g (6.1 mmol) **12b** in 50 ml Acetonitril und 3 ml H_2O in Gegenwart von 52 mg (0.11 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$ unter 40 bar CO-Druck bei 150 °C lassen sich nach 16 h durch entsprechende Aufarbeitung und dickschichtchromatographische Reinigung (Kieselgel, Hexan/Ether, 2:1) 0.8 g (68%) *2-Ethyoctahydro-3,3-dimethyl-1H-inden-1-on* (**10b**) vom Sdp. 125 bis 130 °C/15 Torr erhalten. – 300-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.78$ (s, 3 H, CH_3), 1.09 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 1.13 (s, 3 H, CH_3), 0.95–1.44 (m, 6 H), 1.58–1.75 (m, 3 H), 1.75–1.95 (m, 3 H), 2.06 bis 2.16 (m, 1 H). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2910 \text{ cm}^{-1}$, 2820, 1730, 1445, 1370, 1180. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 194 (M^+ , 62), 179 (55), 166 (10), 165 (9), 161 (4), 151 (41), 123 (58), 109 (50), 84 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ (194.3) Ber. C 80.35 H 11.41

Gef. C 80.37 H 11.51

Analoge Umsetzungen bei niedrigeren Temperaturen (90 bzw. 120 °C) liefern kein einheitliches Carbonylierungsprodukt.

5c) Carbonylierung von **12c** in Gegenwart von $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$:

Eine Lösung von 1.0 g (5.6 mmol) **12c** in 50 ml Acetonitril und 3 ml H_2O ergibt in Gegenwart von 58 mg (0.12 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$ unter 40 bar CO-Druck bei 160 °C nach 41 h Reaktionszeit durch entsprechende Aufarbeitung 0.72 g eines Öls, das zu 94% (GC) *Octahydro-2-isopropyl-3,3-dimethyl-1H-inden-1-on* (**10c**) (Ausb. 58%) enthält. Eine Probe dieses Produkts wurde gaschromatographisch gereinigt. – 300-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.89$ (s, 3 H, CH_3), 1.00 (d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 1.12 (s, 3 H, CH_3), 1.14 (d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 1.64–1.80 (m, 10 H), 1.90–1.98 (m, 1 H), 2.06–2.16 (m, 1 H). – IR (CCl₄): $\tilde{\nu} = 2920 \text{ cm}^{-1}$, 2830, 1730, 1450, 1370, 910. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 208 (M^+ , 23), 193 (81), 190 (3), 175 (2), 166 (10), 165 (5), 151 (51), 124 (30), 123 (65), 109 (32), 69 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$ (208.4) Ber. C 80.69 H 11.61

Gef. C 80.53 H 11.75

6) Carbonylierung des Methylencyclopropan **25**

6a) Umsetzung in Gegenwart von $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$: In einen 250-mL-Autoklaven werden nacheinander 44 mg (0.09 mmol) $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$, 50 ml Acetonitril, 1.5 ml H_2O und 1.0 g (9.1 mmol) **25** gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven spült man zweimal mit CO, gibt dann einen CO-Druck von 30 bar auf und röhrt 72 h bei 110 °C. Danach lässt man abkühlen, entspannt und überführt das Reaktionsgemisch in einen Kolben. Zur Zerstörung des Katalysators leitet man 1–2 h Luft durch das Reaktionsgemisch und filtriert dann über eine kurze, mit Al_2O_3 (B 2–3) gefüllte Säule. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Man erhält 0.73 g einer intensiv gelben Flüssigkeit. Diese enthält neben 15% *2,2,3,3-Tetramethylcyclopentanon* (**30**) 84% *2,3,3,4-Tetramethylcyclopentanone* (**29**) (GC, Gesamtausb. 57%, **29** fällt als *trans/cis*-Isomerengemisch im Verhältnis 1:4 an, NMR).

6b) Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: Eine analoge Umsetzung von 2.9 g (26.3 mmol) **25** in 40 ml Acetonitril in Gegenwart von 1.33 g (3.9 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 1.5 ml H_2O bei 150 °C und 110 bar CO-Druck ergibt nach 64 h bei entsprechender Aufarbeitung 2.77 g eines Rohprodukts, das **29** zu 33% und **30** zu 5% enthält (GC, entspricht Ausbeuten von 25 bzw. 4% für diese beiden Produkte).

CAS-Registry-Nummern

1b: 116927-19-6 / (*Z*)-**1c:** 116927-20-9 / (*E*)-**1c:** 116927-42-5 / **1d:** 116927-21-0 / **1e:** 116927-22-1 / **2b:** 116927-23-2 / (*cis*)-**2b:** 116927-24-3 / **2c:** 116927-29-8 / **3a:** 3196-23-4 / (*trans*)-**3b:** 116927-12-9 / (*cis*)-**3b:** 116927-41-4 / **4a:** 72349-94-1 / **4b:** 116927-13-0 / **5a:** 72349-95-2 / **5b:** 116927-14-1 / **6a:** 116927-15-2 / **6b:** 116927-16-3 / **7a:** 116927-17-4 / **7b:** 116927-18-5 / **8a:** 116927-27-6 / **9:** 116927-25-4 / **10a** (Isomer 1): 116927-26-5 / **10a** (Isomer 2): 116927-39-0 / **10a** (Isomer 3): 116927-40-3 / **10a** (Isomer 4): 116927-43-6 / **10b:** 116927-28-7 / **10c:** 116927-30-1 / **10d:** 116927-32-3 / **11c:** 116927-31-2 / **11d:** 116927-33-4 / **12a:** 71201-68-8 / **12b:** 116927-37-8 / **12c:** 116996-62-4 / **12d:** 116927-34-5 / **13:** 100250-48-4 / **14:** 84173-81-9 / **15:** 116927-35-6 / **16:** 116927-36-7 / **17:** 80800-89-1 / **18:** 116927-38-9 / **25:** 54376-39-5 / (*trans*)-**29:** 117019-50-8 / (*cis*)-**29:** 117019-51-9 / **30:** 111689-30-6 / $\text{Me}_2\text{CBrCO}_2\text{Et}$: 600-00-0 / $\text{Ph}_3\text{MeP}^+ \cdot \text{I}^-$: 2065-66-9 / $\text{Ph}_3\text{EtP}^+ \cdot \text{I}^-$: 4736-60-1 / $\text{Ph}_3\text{iPrP}^+ \cdot \text{I}^-$: 24470-78-8 / Acoran: 20479-49-6 / Cyclohexancarbonsäure: 98-89-5 / 4-Methylcyclohexancarbonsäure: 4331-54-8 / Cyclohexanon: 108-94-1

- ¹⁾ Teil 5: P. Eilbracht, M. Acker, B. Rosenstock, *Chem. Ber.* **122** (1989) 151, voranstehend.
²⁾ P. Eilbracht, M. Acker, W. Totzauer, *Chem. Ber.* **116** (1983) 238.
³⁾ ^{3a)} J. A. Marshall, S. F. Brady, N. H. Anderson, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **31** (1974) 283. — ^{3b)} J. ApSimon (Hrsg.), *The Total Synthesis of Natural Products*, Bd. 5, Wiley, New York 1983.

- ⁴⁾ S. M. McElvain, R. E. Starn, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 4571.
⁵⁾ Labaz S. A. (C. Pigerol, J. C. Vernieres, P. Eymard, J. Simiand, M. Boll, Erf.), Belg. Pat. 875,882 Cl. (CO7C) (16. Aug. 1979) [*Chem. Abstr.* **92** (1980) P 41 544 u].
⁶⁾ M. F. Semmelhack, J. W. Herndon, *Organometallics* **2** (1983) 363.
⁷⁾ J. G. Duboudin, B. Jousseau, M. Pinet-Vallier, *J. Organomet. Chem.* **172** (1979) 1.
^{8a)} R. G. Miller, P. A. Pinke, R. D. Stauffer, H. J. Golden, D. J. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4211. — ^{8b)} P. A. Pinke, R. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4221. — ^{8c)} P. A. Pinke, R. D. Stauffer, R. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4229. — ^{8d)} H. J. Golden, D. J. Baker, R. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4235.
⁹⁾ ^{9a)} S. Arora, P. Binger, *Synthesis* **1974**, 801. — ^{9b)} P. Binger, persönliche Mitteilung.
¹⁰⁾ ^{10a)} P. Binger, A. Brinkmann, P. Wedemann, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2920. — ^{10b)} P. Binger, *Top. Curr. Chem.* **135** (1987) 77.
¹¹⁾ ^{11a)} P. Eilbracht, E. Balß, M. Acker, *Chem. Ber.* **118** (1985) 825. — ^{11b)} P. Eilbracht, M. Acker, I. Hädrich, *Chem. Ber.* **121** (1988) 519.
¹²⁾ ^{12a)} I. Winkels, *Diplomarbeit*, Universität-Gesamthochschule Duisburg, 1988. — ^{12b)} P. Eilbracht, I. Winkels, unveröffentlicht.
¹³⁾ ^{13a)} O. Wallach, F. Ritter, *Liebigs Ann. Chem.* **381** (1911) 92. — ^{13b)} R. Willstätter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **51** (1918) 777.
¹⁴⁾ C. H. Heathcock, E. G. DelMar, S. L. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1907.

[187/88]