

21. Rh(I)-katalysierte Umlagerungen von 3,4-Diacyloxy-1,5-hexadiinen; Synthese von (*E*)-4-Acyloxymethyliden-2-cyclopenten-1-onen

von Serge Pürro¹⁾, Andrew Pryde, Janos Zsindely und Hans Schmid²⁾

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(17.X.77)

Rh(I)-Catalysed Rearrangements of 3,4-Diacyloxy-1,5-hexadiynes; Synthesis of (*E*)-4-Acyloxymethyliden-2-cyclopenten-1-ones

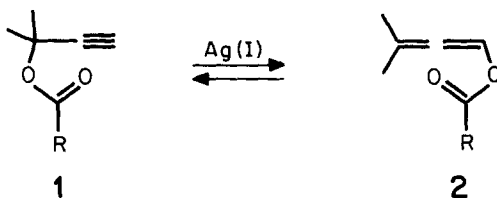
Summary

The 3,4-diacyloxy-1,5-hexadiynes **3**, **6** and **8** which were synthesized according to a known, slightly modified procedure react with $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ at 100° in chloroform with formation of the (*E*)-4-acyloxymethyliden-2-cyclopenten-1-ones **4**, **7** and **9** (Schemes 2, 3 and 4), respectively. DL- and *meso*-**3** as well as *trans*- and *cis*-**8**, give the same (*E*)-isomers **4** and **9**, respectively. 3,4-Diacetoxy-3,4-dimethyl-1,6-diphenyl-1,5-hexadiyne (**10**) produces with the same catalyst 2,6-diacetoxy-3,4-dimethyl-1,6-diphenylfulvene (**11**) (Scheme 5). A mechanism for the formation of the cyclopentenones is proposed in Scheme 6.

1. Einleitung. – In Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Ag(I)-katalysierte reversible Propargyl(2-Propinyl)-Allenylester-Umlagerungen [1] (Schema 1) wurden auch Rh(I)-Komplexe als Katalysatoren für solche Umwandlungen getestet.

Von Rh(I)-Komplexen ist bekannt, dass sie Umlagerungen von gespannten polycyclischen Systemen bewirken [2] und mit Diacetylenverbindungen beständige Komplexe bilden [3]. Während der 2-Propinylester **1** ($\text{R} = \text{CH}_3$)³⁾ beim Behandeln mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in Chloroformlösung ein sehr komplexes Gemisch liefert, ergeben

Schema 1



¹⁾ Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.

²⁾ Verstorben am 19. Dezember 1976.

³⁾ Das entsprechende *p*-Nitrobenzoat **1** ($\text{R} = p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$) ergibt in Gegenwart von Ag(I)-Ionen in guter Ausbeute den Allenylester **2** ($\text{R} = p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$) (Schema 1) [1].

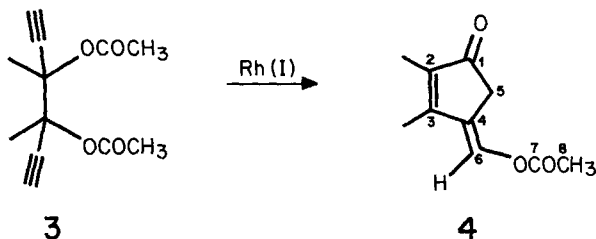
3,4-Diacyloxy-3,4-dialkyl-1,5-hexadiene⁴⁾ jeweils ein einziges Produkt. Über diese Umwandlungen wird im folgenden berichtet.

Die für die Untersuchung benötigten 3,4-Dialkyl-1,5-hexadien-3,4-diole wurden nach leicht modifizierten Literaturvorschriften hergestellt (s. exper. Teil) und mit Essigsäure- bzw. Propionsäure-anhydrid nach [4] unter Verwendung von 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin verestert.

2. Resultate. - 2.1. *Umsetzung von 3,4-Diacetoxy-3,4-dimethyl-1,5-hexadien (3).* Bei der Reaktion eines (2:3)-Gemisches von *DL*- und *meso*-3⁵⁾ mit 5 mol-% $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in Chloroform bei 100° während 4,5 Std. (optimalisierte Bedingungen, s. exper. Teil) entsteht in 35% Ausbeute ein einheitliches Produkt, dem aufgrund der spektroskopischen Befunde die Struktur des (*E*)-4-(Acetoxymethyliden)-2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-ons (4)⁴⁾ (*Schema 2*) zukommt.

Elementaranalysen und Massenspektrum der farblosen Kristalle von **4** (Smp. 98,4–99,2°) ergeben die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$, welche den Verlust von $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ (Keten) aus dem Reaktand anzeigt. Das UV.-Spektrum (Äthanol) zeigt ein starkes Maximum bei 287 nm ($\log \varepsilon = 4,22$)⁶⁾. Das IR.-Spektrum (CHCl_3) von **4** weist starke Absorptionsbanden bei 1765 (Enolacetat) und 1695 cm^{-1} (α,β -ungesättigtes Fünfringketon) sowie eine schwächere bei 1615 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) auf⁷⁾.

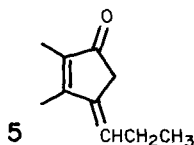
Schema 2



4) Alle Essigsäure- und Propionsäureester werden abweichend von der IUPAC-Nomenklatur als Acetoxy- bzw. Propionyloxy-Derivate benannt. Die Bezifferung der Seitenketten in den Cyclopentenon-Derivaten ist willkürlich gewählt, um eine klare Kennzeichnung einzelner C-Atome zu haben.

5) Bezüglich der Bestimmung der relativen Konfiguration siehe exper. Teil, Kap. 1.1.

6) Das für **4** nach [5] berechnete langwelligste π,π^* -Absorptionsmaximum (283 nm) stimmt sehr gut mit dem gefundenen überein. Zum Vergleich sei das UV.-Spektrum (Heptan) von 2,3-Dimethyl-4-propyliden-2-cyclopenten-1-on (**5**) angegeben: 277 nm (4,15) [6].



7) Die Streckschwingung der exoständigen Doppelbindung fällt vermutlich mit derjenigen der Carbonylgruppe zusammen. Die Absorptionen von C,C-Doppelbindungen werden durch Acyloxy-substituenten nach höheren Wellenzahlen verschoben [7]. Die bereits erwähnte Verbindung **5** besitzt IR.-Absorptionen bei 1695, 1653 und 1610 cm^{-1} [6].

Im ^1H -NMR.-Spektrum⁸⁾ (CDCl_3) absorbiert $\text{H}-\text{C}(6)$ als verbreitertes s bei 7,46 ppm. Diese Tieffeldlage wird durch die Acetoxygruppe und die konjugierte δ -ständige Carbonylgruppe verursacht. Die Methylenprotonen an $\text{C}(5)$ erscheinen als breites s bei 2,98 ppm, während die Protonen der Acetylgruppe ein scharfes s bei 2,20 ppm ergeben. Das s bei 2,09 ppm kann der Methylgruppe an $\text{C}(3)$ und jenes bei 1,80 ppm der Methylgruppe an $\text{C}(2)$ zugeordnet werden⁹⁾.

Das ^{13}C -NMR.-Spektrum¹⁰⁾ (CDCl_3) bringt eine weitere Bestätigung für das Vorliegen der (*E*)-4-Acetoxyethyliden-2-cyclopentenon-Struktur. Das Carbonyl-C-Atom der Ketogruppe wird bei 202,9 (*m*), $\text{C}(7)$ bei 167,3 (*qa* $\times$ *d*), $\text{C}(3)$ bei 160,3 (*m*), $\text{C}(2)$ bei 139,5 (*m*), $\text{C}(6)$ bei 128,7 (*d*) und $\text{C}(4)$ bei 123,6 ppm (*m*) beobachtet. Die Signale von $\text{C}(5)$ werden bei 35,7 (*t* $\times$ *d*), $\text{C}(8)$ bei 20,6 (*qa*) und die der Methylgruppen an $\text{C}(2)$ und $\text{C}(3)$ bei 12,1 (*qa*) bzw. 8,4 ppm (*qa*)¹¹⁾ registriert. Ferner beträgt die C,H-Kopplungskonstante $^1J(\text{C}(6),\text{H})$ 192 Hz und ist mit der beim 6-Acetoxyfulven beobachteten innerhalb der Fehlergrenzen identisch [9]. Die grosse Kopplungskonstante muss auf einen elektronegativen Substituenten an $\text{C}(6)$ zurückgeführt werden [10]. Eine weitere Informationsquelle stellen die C,H-Kopplungen $^3J(\text{C}(5),\text{H}-\text{C}(6))=6$ Hz und $^3J(\text{C}(3),\text{H}-\text{C}(6))=3$ Hz dar, aus welchen sich die Konfiguration der Doppelbindung $\text{C}(4),\text{C}(6)$ bestimmen lässt [11]. In allen bisher untersuchten substituierten Alkenen ist $^3J(\text{C},\text{H}; \text{trans}) > ^3J(\text{C},\text{H}; \text{cis})$, wobei elektronegative Substituenten die Kopplungskonstanten verkleinern [11]. $^3J(\text{C}(3),\text{H}-\text{C}(6))=3$ Hz muss aufgrund ihres Betrages eine *cis*-Kopplungskonstante sein und stimmt mit derjenigen in 2-Acetoxy-1-propen gut überein [12]¹²⁾. Andererseits entspricht $^3J(\text{C}(5),\text{H}-\text{C}(6))=6$ Hz einer *trans*-Kopplung. Aus den angegebenen Daten kann somit auf die (*E*)-Konfiguration von **4** geschlossen werden.

Im Massenspektrum (M^+ bei 180) deutet das Fragment-Ion bei m/e 132 ($M^+ - \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) auf eine für Enolacetate typische Ketenabspaltung hin. Auch der Basispeak bei m/e 43 (CH_3CO) weist auf das Vorliegen einer Acetylgruppierung hin.

Bemerkenswert ist, dass sowohl *meso*- als auch DL-**3** dasselbe Produkt in vergleichbaren Ausbeuten liefern (s. exper. Teil). Ausserdem kann $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ durch andere Rh(I)-Komplexe wie z.B. $\text{Rh}(\text{P}(\text{Ph})_3)_3\text{Cl}$ und $(\text{P}(\text{Ph})_3)_2\text{RhCOCl}$ ersetzt werden; auch CuCl und PdCl_2 geben die gleiche Reaktion, aber in schlechten Aus-

8) ^1H -NMR.-Spektren bei 60 oder 100 MHz, ^{13}C -NMR.-Spektren bei 25,2 MHz. Chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (=0 ppm), Kopplungskonstanten J in Hz; s =Singulett, d =Dublett, t =Triplett, qa =Quadruplett, m =Multi-plett. Bei ^{13}C -NMR.-Spektren beziehen sich diese Angaben auf Spektren, die unter partieller Entkopplung aufgenommen wurden.

9) Zum Vergleich wurden die NMR.-Spektren von 2- und 3-Methyl- bzw. 2,3-Dimethyl-2-cyclopentenon herangezogen [8]: es absorbieren $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ bei 1,74, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ bei 2,16 bzw. $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ bei 1,61 und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ bei 2,03 ppm.

10) Wir danken Herrn dipl. Chem. U. Vögeli für die Aufnahme der ^{13}C -NMR.-Spektren.

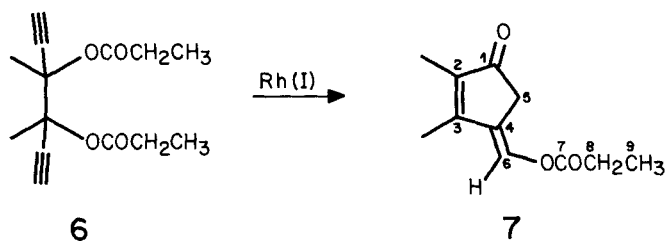
11) Es konnte keine Zuordnung getroffen werden.

12) Die Stellung des elektronegativen Substituenten an der Doppelbindung hat keinen starken Einfluss auf die Grösse von $^3J(\text{C},\text{H})$ [13]. $^3J(\text{C},\text{H}; \text{trans})$ ist jeweils kleiner in den 1,2-disubstituierten Alkenen als in den 1,1-disubstituierten, vermutlich wegen der sterischen Wechselwirkung der *cis*-Substituenten [11]. Dies geht aus den in [11–13] untersuchten Beispielen hervor.

beuten. Metallcarbonyle wie $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bewirken die erwähnte Reaktion dagegen nicht. In Chloroform werden die besten Ausbeuten (ca. 46%) erzielt; in Benzol, Hexan, Tetrahydrofuran oder Diäthylenglycol-dimethyläther verläuft die Reaktion langsamer und mit geringerer Ausbeute. In Dimethylformamid bildet sich mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ als Katalysator nur polymeres Material. Erhitzen von **3** auf 100° während 4 Std. ohne Zusatz von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ führt zu keiner Reaktion. Die Behandlung des Monoacetats von 3,4-Dimethyl-1,5-hexadiin-3,4-diol mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ bei 100° in Chloroform ergibt in geringer Ausbeute mehrere Produkte, die nicht weiter untersucht worden sind.

2.2. *Umsetzung von 3,4-Dipropionyloxy-3,4-dimethyl-1,5-hexadiin (6)*. Bei der Reaktion von **6**¹³ mit 5 mol-% $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ unter den voranstehend beschriebenen Bedingungen entsteht in 53proz. Ausbeute ebenfalls ein einheitliches Produkt (nach Umkristallisieren farblose Kristalle vom Smp. $69,2\text{--}70,5^\circ$). Dessen spektroskopische Daten sind mit denen von **4** weitgehend identisch und mit der Struktur des (*E*)-4-Propionyloxymethyliden-2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-ons (**7**) (Schema 3) vereinbar.

Schema 3



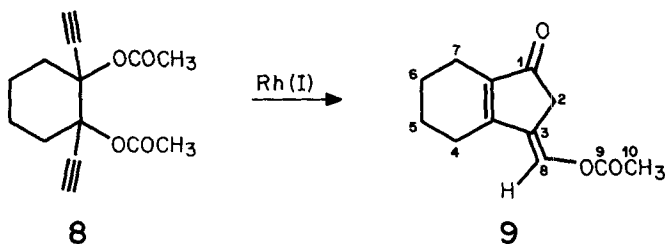
Die im ^{13}C -NMR.-Spektrum beobachtete Kopplungskonstante $^1J(\text{C}(6), \text{H})$ beträgt 193 Hz. Aus den Kopplungen $^3J(\text{C}(5), \text{H}-\text{C}(6)) = 5,8$ und $^3J(\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(6)) = 3,4$ Hz kann wiederum die (*E*)-Konfiguration an der C(4), C(6)-Doppelbindung abgeleitet werden.

2.3. *Umsetzung von 1,2-Diacetoxy-1,2-diäthynylcyclohexan (8)*. Bei der Reaktion mit 5 mol-% $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ bildet sich aus *cis/trans*-**8** (Mengenverhältnis 38:62) bei 100° im Bombenrohr (*E*)-3-Acetoxymethyliden-4,5,6,7-tetrahydro-1-indanon (**9**) in 42proz. Ausbeute (Schema 4). Nach Umkristallisation beträgt der Smp. von **9** $97,0\text{--}97,3^\circ$.

UV-, IR- und Massen-Spektren von **9** sind denjenigen der Verbindung **4** analog. Im ^1H -NMR.-Spektrum (CDCl_3) absorbiert $\text{H}-\text{C}(8)$ als verbreitertes *s* bei 7,38 ppm. Die Methylenprotonen an C(2) erscheinen als *s* bei 3,00 ppm und weisen somit die gleiche chemische Verschiebung auf wie jene in **4** und **7**. Schliesslich geben die Methylprotonen der Acetoxygruppe ein *s* bei 2,21 ppm und die Methylenprotonen an C(4), C(5), C(6) und C(7) zwei *m* zwischen 2,6 und 1,6 ppm. Aus Analogiegründen wird angenommen, dass die Verbindung **9** als (*E*)-Isomer vorliegt.

¹³) Es wurde ein (2:3)-Gemisch von *DL*- und *meso*-**6** verwendet.

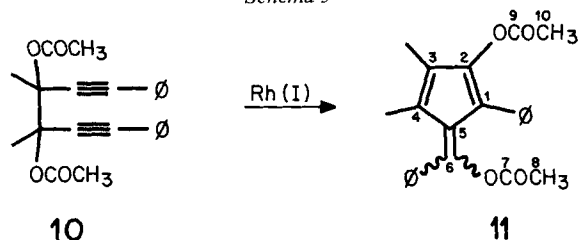
Schema 4



Wie schon bei **3** beobachtet, liefern sowohl *cis*- wie *trans*-**8** dasselbe Produkt in vergleichbaren Ausbeuten¹⁴⁾. Ausser $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ eignen sich für diese Umwandlung auch $\text{Rh}(\text{P}(\text{Ph})_3)_3\text{Cl}$ und $(\text{P}(\text{Ph})_3)_2\text{RhCOCl}$ als Katalysatoren (s. exper. Teil).

2.4. *Umsetzung von 3,4-Diacetoxy-3,4-dimethyl-1,6-diphenyl-1,5-hexadiin (10)*. Die Verbindung **10**¹⁵⁾ ergibt bei 4stdg. Kochen unter Rückfluss in Chloroform in Gegenwart von 20 mol-% $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ – nach chromatographischer Aufarbeitung sowie Destillation – in 18% Ausbeute ein einheitliches Produkt, dem die Struktur des 2,6-Diacetoxy-3,4-dimethyl-1,6-diphenylfulvens (**11**) (Schema 5) zugeordnet wird. Auf eine Optimierung der Ausbeute an **11** wurde verzichtet, da keine der üblichen Analysemethoden eine quantitative Bestimmung von **11** im Rohprodukt erlaubte. Elementaranalysen und Massenspektrum ergeben die Summenformel $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4$, welche gleich derjenigen von **10** ist. Im UV.-Spektrum (Äthanol) erscheinen zwei Maxima bei 318 nm (3,84) und 244 nm (4,18). Im IR.-Spektrum (CHCl_3) treten u. a. charakteristische Absorptionen bei 1763 (Enolacetate), 1712 (C,C-Doppelbindung, exocyclisch) und 1628 cm^{-1} (C,C-Doppelbindung, endocyclisch) auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) absorbieren die aromatischen Protonen bei 7,50–6,90 ppm (*m*), die Methylgruppen an C(9) und C(7) bei 2,10 (*s*) bzw. 2,07 ppm (*s*)¹⁶⁾ und diejenigen an C(3) und C(4) bei 1,78 (*s*) bzw. 1,44 ppm (*s*)¹⁶⁾. Im Massenspektrum deuten die Fragment-Ionen bei m/e 332 ($M^+ - \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) und 290 ($M^+ - 2(\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O})$) auf eine zweifache Ketenabspaltung und der Pik bei m/e 43 auf eine Acetylgruppe hin.

Schema 5

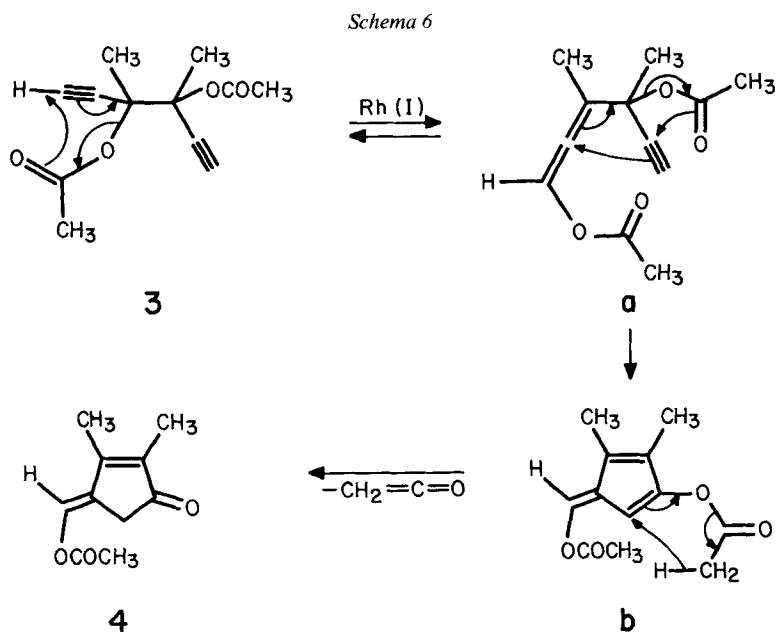


¹⁴⁾ Die Zuordnung wird durch direkten Vergleich des Hydrierproduktes von *trans*-1,2-Diäthynyl-1,2-cyclohexandiol mit authentischem *trans*-1,2-Diäthyl-1,2-cyclohexandiol [14] vorgenommen [15].

¹⁵⁾ Bei **10** wurde nicht geprüft, in welchem Verhältnis die DL- und *meso*-Form vorlag.

¹⁶⁾ Es wurde keine Zuordnung getroffen.

3. Diskussion. – Zur Erklärung der voranstehend beschriebenen Rh(I)-katalysierten Umwandlungen von 3,4-Diacyloxy-3,4-dialkyl-1,5-hexadiinen in (*E*)-4-Acyloxymethyliden-2-cyclopentenonen lässt sich der am Beispiel der Reaktion von **3** in *Schema 6* wiedergegebene mehrstufige Mechanismus aufstellen, welcher einzig auf einer Korrelation der Strukturen von Reaktand und Produkt beruht (Zwischenprodukte wurden nicht gefasst).



Der erste Schritt besteht demnach in einer Rh(I)-Ionen-katalysierten Propargyl-Allenylester-Umlagerung, die wie erwähnt in Gegenwart von Ag(I)-Ionen bei einfachen Propargyl- und Allenylestern sehr leicht eintritt [1]. Bei diesem Schritt muss das Rh(I) seine katalytische Wirkung ausüben, da ohne Rh(I)-Zusatz unter den gleichen Reaktionsbedingungen keine Veränderungen der Reaktanden erfolgt (Kontrollversuch). Hierauf tritt in **a** eine Cyclisierung ein, bei der eine formale 1,2-Verschiebung der an das $\text{sp}^3\text{-C}$ -Atom gebundenen Esterfunktion an das benachbarte sp -Zentrum stattfindet. Das Auftreten dieser Cyclisierung ist aufgrund der Isolierung von **11** (analog **b** in *Schema 6*) bei der Umsetzung des entsprechenden Diphenylderivates **10** plausibel. Die Wanderung der Acetatgruppe kann auf zwei Wegen erfolgen¹⁷⁾: a) Wie im *Schema 6* mit Pfeilen formuliert, unter Beteiligung

¹⁷⁾ Die Umwandlung **a** $\rightarrow$ **b** liesse sich auch über den folgenden ionischen Mechanismus formulieren, wobei die Ionenpaarbildung durch Spuren von HCl in Chloroform katalysiert werden könnte:



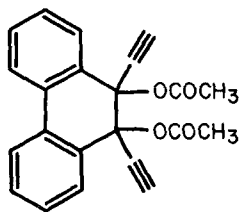
von 8 Elektronen («Inversion» der Acetatgruppe). Nach suprafacialem Reaktionsmodus wäre eine solche Reaktion nach den *Woodward-Hoffmann*-Regeln thermisch nicht erlaubt [16], der Einfluss des koordinierten Übergangsmetalls kann jedoch solche Umwandlungen ermöglichen [17]; b) unter «Retention» der Acetatgruppe (d. h. eine echte 1,2-Verschiebung von CH_3COO). Hierbei sind 6 Elektronen beteiligt, und somit ist dieser Ablauf nach den *Woodward-Hoffmann*-Regeln ohne Beteiligung des Rhodiums suprafacial erlaubt.

In der abschliessenden Stufe läuft eine Retro-En-Reaktion unter Abspaltung von Keten ab. Ob hierbei das Rh(I) eine Rolle spielt, kann nicht entschieden werden. Formal wäre die Entstehung des Endproduktes auch durch Hydrolyse von **b** denkbar; die Tatsache jedoch, dass **4** bereits in der nicht aufgearbeiteten Reaktionsmischung vorhanden ist (GC.-Nachweis), spricht gegen diese Annahme. Keine fundierte Erklärung kann für das Stehenbleiben der Reaktion beim Diphenylderivat **10** auf der Stufe **b** gegeben werden. Möglicherweise sind hierfür eher sterische als elektronische Effekte verantwortlich.

Bemerkenswert ist die alleinige Bildung der Cyclopentenon-Derivate mit der (*E*)-Konfiguration an der C(4),C(6)-Doppelbindung. Diese Produkte entstehen sowohl aus den *meso*- wie den DL-konfigurierten Reaktanden, es muss also im Verlauf der Umsetzung eine Stufe unter thermodynamischer Kontrolle ablaufen. Dieser Schritt kann die (reversible) nicht spezifische Propargylester-Allenylester-Umlagerung, eine Isomerisierung in **a**¹⁸⁾ oder aber eine nachträgliche, durch Rh(I) katalysierte (*Z/E*)-Isomerisierung des Reaktionsproduktes sein.

Einen Beitrag zum Verständnis der untersuchten Reaktionen könnte eventuell das Rh(I)-katalysierte Verhalten von 3,4-Diacetoxy-3,4-diphenyl-1,5-hexadiin bringen. Diese Verbindung ist jedoch, wie schon andere Autoren [18] fanden, auf dem herkömmlichen Weg durch Umsetzen von Benzil mit $\text{NaC}\equiv\text{CH}$ nicht zugänglich. Die Reaktion des strukturell verwandten 9,10-Diacetoxy-9,10-diäthynyl-9,10-dihydrophenanthren (**12**) (hergestellt nach [19]) in Anwesenheit von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ führte zu einem komplexen Gemisch, das nicht näher untersucht wurde. Somit lassen sich keine Schlüsse bezüglich des Einflusses von aromatischen Substituenten an C(3) und C(4) des 1,5-Hexadiin-Gerüsts ziehen.

Die hier beschriebene Methode der Rh(I)-katalysierten Umwandlung von 3,4-Diacyloxy-3,4-dialkyl-1,5-hexadiinen erlaubt es, spezifisch substituierte, neuartige



12

¹⁸⁾ Bei der durch Ag(I)-katalysierten Propargylester-Allenylester-Umlagerung wurde eine rasche Isomerisierung auf der Allenylesterstufe festgestellt [1].

Cyclopentenon-Derivate herzustellen; sie scheint in ihrer Anwendbarkeit jedoch relativ beschränkt zu sein.

Wir danken der instrumentellen Analytik unseres Hauses für Analysen und Spektren, Prof. H.-J. Hansen für wertvolle Diskussionen und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Siehe auch [20]. IR.-Spektren in CHCl_3 . Neutrales Kieselgel wurde durch Spülen mit 5proz. Ammoniaklösung, Waschen mit dest. Wasser und Trocknen bei 120° zubereitet. Analytische und präp. Umlagerungen wurden in Pyrexbomben in einem Bombenofen (Temperaturkonstanz $\pm 2^\circ$) ausgeführt. Chloroform wurde vor der Verwendung durch basisches Aluminiumoxid (Woelm) filtriert. Das verwendete $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ stammte von der Firma Strem Chemicals Inc.

1. Herstellung der Ausgangsverbindungen. – 1.1. DL- und meso-3,4-Dimethyl-1,5-hexadiin-3,4-diol (DL-13 und meso-13). Modifiziertes Verfahren von Milas [21]: In 1 l trockenes flüssiges NH_3 ¹⁹ in einem 2,5-l-Vierhalskolben bei -40° wurden 60 g (1,5 mol) pulverisiertes NaNH_2 (Fluka, pract.) und danach 6,6 g (0,33 mol) Mg-Späne (vgl. [22]) gegeben. Dann wurde 1 Std. lang acetongefreies Acetylen²⁰ eingeleitet und über Nacht bei -40° gerührt. Danach wurde innerhalb 30 Min. eine bei -10° gehaltene Mischung aus 43 g Biacetyl (0,5 mol; Fluka, puriss.) und 120 ml Äther bei -40° zugetropft, 4 Std. lang Acetylen eingeleitet, noch 4 Std. bei -40° gerührt und über Nacht das Ammoniak entweichen gelassen. Nach Zugabe von 300 ml Äther wurde vorsichtig mit 200 ml 15proz. Schwefelsäure neutralisiert und die wässrige Phase 1 Woche mit Äther kontinuierlich extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen wurden 3mal mit ges. NaHCO_3 -Lösung und ges. NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Destillation des Rückstands (37,4 g, 54%) bei $68-72^\circ/0,6$ Torr ergab 26,4 g (38%) Produkt, das aus 63% meso-13 und 37% DL-13 bestand (GC.). 20 g Gemisch 13 wurden in einer Spaltrohrkolonne²¹ bei 15 Torr destilliert: 7,55 g meso-13 (100% Isomerenreinheit) bei $90-91^\circ$, 6,75 g meso/DL-Gemisch bei $92-102^\circ$ und 3,98 g DL-13 (98% Isomerenreinheit) bei $102,5-103^\circ$; meso-13 wurde aus Äther/Hexan umkristallisiert, Smp. $48,2-49,0^\circ$. – IR.: 3555 (OH, frei), 3480–3340 (OH, geb.), 3310 ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1448, 1380, 1340. – NMR.: 2,94 (s, 2HO, D_2O -Austausch); 2,55 (s, $\text{H}-\text{C}(1)$, $\text{H}-\text{C}(6)$); 1,58 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$). – MS.: kein M^+ , 95 (5), 77 (5), 70 (24), 69 (44), 53 (64), 43 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ (138,16) Ber. C 69,54 H 7,30% Gef. C 69,57 H 7,29%

DL-13 konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. – IR.: 3550 (OH, frei), 3500–3340 (OH, geb.), 3310 ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1450, 1380, 1340. – NMR.: 3,07 (s, 2HO); 2,52 (s, $\text{H}-\text{C}(1)$, $\text{H}-\text{C}(6)$); 1,63 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$). – MS.: kein M^+ , 95 (7), 77 (4), 70 (40), 69 (58), 53 (33), 43 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ (138,16) Ber. C 69,54 H 7,30% Gef. C 69,41 H 7,52%

Ein analog durchgeführter Ansatz ergab 23,8 g (34%) meso- und DL-13.

Konfigurationszuordnung der Isomeren von 13. Die beiden oben beschriebenen, reinen Isomeren von 13 wurden nach der Methode von Dauben et al. [23] mit Paraformaldehyd bzw. nach der Methode von Mercier & Epsztein [24] mit Aceton acetalysiert. Dabei entstanden aus dem tiefer siedenden Diol jeweils die cis-1,3-Dioxolane, aus den höher siedenden Isomeren die trans-1,3-Dioxolane, was anhand der ^1H -NMR.-Spektren eindeutig belegt wurde. In den cis-Dioxolanen sind die Substituenten R (H bzw. CH_3) in Stellung 2 diastereotop und liefern 2 Signale ($\text{R}=\text{H}$: je d mit $^2J=0,8$ bei 5,22 (1H) und 5,12 (1H); $\text{R}=\text{CH}_3$: je qa mit $^4J=0,8$ bei 1,68 (3H) und 1,42 (3H)). In den trans-Dioxolanen dagegen sind die Substituenten R in Stellung 2 homotop und liefern nur ein Signal ($\text{R}=\text{H}$: 5,15 (s, 2H); $\text{R}=\text{CH}_3$: 1,57 (s, 6H)).

1.2. DL- und meso-3,4-Diacetoxy-3,4-dimethyl-1,5-hexadiin (DL-3 und meso-3) aus DL-13 und meso-13. Nach einer allgemeinen Vorschrift [4] wurden 1,38 g (0,01 mol) meso-13 mit 4,08 g (0,04 mol) Essigsäure-anhydrid und 3,0 g (0,03 mol) Triäthylamin in Gegenwart von 122 mg (0,001 mol, 10 mol-%)

¹⁹) NH_3 wurde durch einen mit NaOH-Plätzchen beladenen Trockenturm geleitet.

²⁰) Das Acetylen wurde nacheinander durch 2 Kühlfallen (-70°), Aluminiumoxid und konz. Schwefelsäure geleitet.

²¹) Modell FD-HMS 300 der Firma Fischer.

4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin bei RT. 14,5 Std. gerührt. Das Gemisch wurde nach Zugabe von Eiswasser 3mal mit Äther extrahiert. Die Ätherphasen wurden mit 5proz. HCl-, ges. NaHCO₃ und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Destillation im Kugelrohr bei 85–90°/0,02 Torr und Umkristallisation aus Äther/Hexan ergaben 1,41 g (64%) *meso*-**3** als farblose Kristalle vom Smp. 146,3–147,0°. – IR.: 3310 (H–C≡C), 2130 (C≡C), 1750 (Ester), 1375, 1235. – NMR.: 2,58 (s, H–C(1), H–C(6)); 2,08 (s, CH₃COO–C(3), CH₃COO–C(4)); 1,92 (s, H₃C–C(3), H₃C–C(4)). – MS.: kein *M*⁺, 165 (2), 163 (3), 154 (2), 138 (14), 112 (38), 91 (4), 78 (2), 77 (6), 69 (15), 53 (11), 44 (6), 43 (100).

C₁₂H₁₄O₄ (222,23) Ber. C 64,85 H 6,35% Gef. C 64,82 H 6,36%

Aus DL-**13** bildete sich unter den gleichen Bedingungen DL-**3** in farblosen Kristallen vom Smp. 103,7–104,8° (61% Ausbeute). – IR.: 3310 (H–C≡C), 2130 (C≡C), 1750 (Ester), 1375, 1245, 1115. – NMR.: 2,66 (s, H–C(1), H–C(6)); 2,15 (s, CH₃COO–C(3), CH₃COO–C(4)); 1,96 (s, H₃C–C(3), H₃C–C(4)). – MS.: kein *M*⁺, 165 (1), 163 (1), 154 (1), 138 (2), 112 (4), 90 (2), 77 (4), 69 (4), 53 (11), 44 (13), 43 (100).

C₁₂H₁₄O₄ (222,23) Ber. C 64,85 H 6,35% Gef. C 64,81 H 6,45%

1.3. Erythro- und threo-3-Acetoxy-3,4-dimethyl-1,5-hexadiin-4-ol (erythro-**14** und threo-**14**). 2,76 g (0,02 mol) **13** (*meso*/DL=63:37) wurden in Gegenwart von 4,0 g (0,04 mol) Essigsäure-anhydrid und 3,0 g (0,03 mol) Triäthylamin 15 Std. bei 45° gerührt. Zusätzlich zur üblichen, unter 1.2 beschriebenen Aufarbeitung wurde das Gemisch 10mal mit Wasser gewaschen, um das relativ gut wasserlösliche, nicht umgesetzte Diol **13** zu entfernen. Destillation ergab 1,12 g (30%) farbloses Öl, gemäss GC. ca. 60% erythro-**14** und 40% threo-**14**. – IR.: 3575 (OH), 3305 (H–C≡C), 2125 (C≡C), 1750 (Ester), 1372, 1222. – NMR.: 3,38 (s, ca. 0,5H, HO); 3,00 (s, ca. 0,5H, HO); 2,63 (s, ca. 1H, H–C(1), H–C(6)); 2,47 (s, ca. 1H, H–C(1), H–C(6)); 2,07 (s, ca. 1,5H, CH₃COO); 2,03 (s, ca. 1,5H, CH₃COO); 1,82 (s, ca. 3H, H₃C–C(3), H₃C–C(4)); 1,61 (s, ca. 3H, H₃C–C(3), H₃C–C(4)). – MS.: kein *M*⁺, 165 (1), 138 (1), 137 (1), 112 (9), 69 (19), 53 (14), 43 (100).

C₁₀H₁₂O₃ (180,2) Ber. C 66,65 H 6,71% Gef. C 66,65 H 6,92%

1.4. DL- und meso-3,4-Dipropionyloxy-3,4-dimethyl-1,5-hexadiin (DL-**6** und meso-**6**). Unter den unter 1.2 beschriebenen Bedingungen wurde **13** (*meso*/DL=63:37) mit Propionsäure-anhydrid bei 60° 16 Std. gerührt. Destillation bei 95–100°/0,02 Torr und Umkristallisation aus Äther/Hexan ergaben 2,19 g (88%) *meso*- und DL-**6** im Verhältnis 66:34 als farblose Kristalle, Smp. 122–124°. – IR. (KBr): 3265 (H–C≡C), 2122 (C≡C), 1740 (Ester), 1383, 1175. – NMR.: 2,56 (s, H–C(1), H–C(6)); 2,34 (qa, *J*=8, CH₃CH₂COO–C(3), CH₃CH₂COO–C(4)); 1,91 (s, H₃C–C(3), H₃C–C(4)); 1,14 (t, *J*=8, CH₃CH₂COO–C(3), CH₃CH₂COO–C(4)). – MS.: kein *M*⁺, 194 (1), 182 (3), 177 (2), 165 (3), 153 (3), 138 (14), 126 (21), 57 (100).

C₁₄H₁₈O₄ (250,28) Ber. C 67,18 H 7,25% Gef. C 66,95 H 7,25%

1.5. cis- und trans-1,2-Diäthynyl-1,2-cyclohexandiol (cis- und trans-**15**). Aus 1,2-Cyclohexandion wurde **15** nach einer leicht abgeänderten Methode von Ried [15] unter Zusatz von Mg-Spänen wie unter 1.1 beschrieben hergestellt. Destillation bei 60–68°/0,02 Torr und Umkristallisation aus Äther/Hexan lieferten 8,7 g (31%) farblose Kristalle vom Smp. 104–105° (GC.: 23% cis-**15**, 77% trans-**15**, Zuordnung aufgrund des in [15] beschriebenen chromatographischen Verhaltens und des ¹H-NMR.-Spektrums). – IR.: 3560 (OH), 3310 (H–C≡C), 2118 (C≡C), 1450. – NMR.: 3,02 (s, 2HO, D₂O-Austausch); 2,56 (s, H–C≡C von trans-**15**); 2,52 (s, H–C≡C von cis-**15**); 2,16–1,36 (m, 8H, 2H–C(3), 2H–C(4), 2H–C(5), 2H–C(6)). – MS.: 164 (*M*⁺, 1), 163 (3), 145 (2), 136 (7), 122 (17), 111 (19), 94 (16), 81 (16), 70 (43), 53 (100), 39 (37).

C₁₀H₁₂O₂ (164,20) Ber. C 73,14 H 7,37% Gef. C 72,93 H 7,25%

Durch Chromatographie an Kieselgel mit Äther/Hexan 4:1 wurden beide Isomere rein erhalten.

1.6. cis- und trans-1,2-Diacetoxy-1,2-diäthynylcyclohexan (cis- und trans-**8**). Wie unter 1.2 beschrieben, wurden 1,15 g (7 mmol) Diol **15** (*cis*/*trans*=23:77) bei 65° 34 Std. verestert. Destillation bei 130–140°/0,02 Torr und Umkristallisation aus Äther/Hexan lieferte 0,97 g (56%) Isomerengemisch **8** in farblosen Kristallen, Smp. 151,0–152,1°. Zusammensetzung (GC.): 38% cis-**8**, 62% trans-**8**. – IR.: 3310 (H–C≡C), 2125 (C≡C), 1745 (Ester), 1370, 1200. – NMR.: 2,71 (s, 2H–C≡C); 2,60–1,40 (m, 8H, 2H–C(3), 2H–C(4), 2H–C(5), 2H–C(6)); 2,14 (s, CH₃COO–C(1), CH₃COO–C(2)). – MS.: kein *M*⁺, 205 (13), 189 (4), 164 (16), 111 (12), 43 (100).

C₁₄H₁₆O₄ (248,27) Ber. C 67,73 H 6,50% Gef. C 67,63 H 6,52%

Aus reinem *cis*- und *trans*-Diol **15** wurden in gleicher Weise reines (GC.: >99%) *cis*- und *trans*-**8** in 36 bzw. 39% Ausbeute erhalten.

1.7. DL- und meso-3,4-Dimethyl-1,6-diphenyl-1,5-hexadiin-3,4-diol (**16**). Aus Biacetyl, nach [25]. Nach Umkristallisation aus Äther/Hexan wurden 16,1 g (49%; [25]: 55%) **16** in farblosen Kristallen als *ca.* (1:1)-Gemisch von DL- und meso-Form vom Smp. 116,5–116,8° ([25]: 117–117,5°) isoliert. – IR.: 3557 (OH), 2235 (C≡C), 1600 (Aromat), 1490 (Aromat), 1445. – NMR. (60 MHz): 7,60–7,07 (*m*, 10 arom. H); 2,97 (*s*, 2HO, D₂O-Austausch); 1,76 (*s*, *ca.* 3H, H₃C–C(3) und H₃C–C(4)); 1,68 (*s*, *ca.* 3H, H₃C–C(4) und H₃C–C(3)). – MS.: 290 (*M*⁺, 1), 289 (4), 275 (3), 247 (8), 145 (100), 131 (17), 129 (12), 102 (38), 43 (83).

C₂₀H₁₈O₂ (290,34) Ber. C 82,73 H 6,25% Gef. C 82,98 H 6,34%

1.8. DL- und meso-3,4-Diacetoxy-3,4-dimethyl-1,6-diphenyl-1,5-hexadiin (**10**). **10** wurde analog 1.2 aus **16** hergestellt. Umkristallisation aus Äther/Hexan lieferte 7,33 g (65%) farblose Kristalle vom Smp. 154,5–155,0° ([25]: 153–154°). – IR.: 2245 (C≡C), 1745 (Ester), 1493 (Aromat), 1445, 1372, 1200. – NMR. (60 MHz): 7,57–7,07 (*m*, 10 arom. H); 2,06 (*s*, CH₃COO–C(3), CH₃COO–C(4)); 2,01 (*s*, H₃C–C(3), H₃C–C(4)). – MS.: 374 (*M*⁺, 1), 331 (2), 314 (8), 289 (8), 271 (5), 187 (20), 145 (100), 129 (17), 43 (72).

C₂₄H₂₂O₄ (374,42) Ber. C 76,98 H 5,92% Gef. C 76,69 H 5,91%

1.9. *trans*-9,10-Diäthynyl-9,10-dihydrophenantren-9,10-diol (**17**). Seine Herstellung erfolgte nach [19] in 45% Ausbeute. Umkristallisation aus Chloroform/Hexan lieferte hellgelbe Kristalle vom Smp. 198–199° ([19]: 196°). – IR. (KBr): 3525 (OH), 3505 (OH), 3450–3320 (OH), 3265 (H–C≡C), 2122 (C≡C), 1455, 755. – NMR.: 7,94–7,14 (*m*, 8 arom. H); 3,40–2,62 (*br. s*, 2HO, D₂O-Austausch); 2,41 (*s*, H–C≡C–C(9), H–C≡C–C(10)). – MS.: 260 (*M*⁺, 14), 232 (28), 231 (80), 213 (26), 207 (54), 203 (38), 202 (50), 189 (54), 188 (26), 187 (24), 179 (100), 178 (82), 176 (31), 152 (26), 151 (21), 101 (14), 77 (8).

C₁₈H₁₂O₂ (260,30) Ber. C 83,05 H 4,65% Gef. C 82,69 H 4,52%

1.10. *trans*-9,10-Diacetoxy-9,10-diäthynyl-9,10-dihydrophenantren (**12**). Unter den in 1.2 beschriebenen Bedingungen wurden 1,50 g (5,8 mmol) **17** acetyliert (17 Std., 60°). 1,49 g (75%) Rohprodukt wurden aus CH₂Cl₂/Pentan umkristallisiert: 1,32 g (66%) hellgelbe Kristalle, Smp. 180,5–182,4°. – IR.: 3310 (H–C≡C), 2130 (C≡C), 1755 (Ester), 1370, 1230, 1020. – NMR.: 8,38–8,22 (*m*, 2 arom. H); 7,76–7,24 (*m*, 6 arom. H); 2,92 (*s*, H–C≡C–C(9), H–C≡C–C(10)); 1,73 (*s*, CH₃COO–C(9), CH₃COO–C(10)). – MS.: 344 (*M*⁺, 16), 302 (32), 284 (17), 259 (64), 249 (48), 226 (43), 189 (76), 112 (22), 53 (32), 43 (100).

C₂₂H₁₆O₄ (344,35) Ber. C 76,73 H 4,68% Gef. C 76,83 H 4,77%

2. Umsetzung der 3,4-Diacyloxy-1,5-hexadiine in Gegenwart von [Rh(CO)₂Cl]₂. – 2.1. Umsetzung von **3**, 1,0 g (4,5 mmol) **3** (*meso*/DL 63:37) wurde in 17 ml Chloroform in Gegenwart von 87,5 mg (0,225 mmol, 5 mol-%) [Rh(CO)₂Cl]₂ in einem i.HV. abgeschmolzenen Pyrexbombenrohr 4,5 Std. auf 100° erhitzt. Filtration durch neutrales Kieselgel und Destillation bei 90–95°/0,02 Torr ergaben 285 mg (35%) (*E*)-4-Acetoxyethyliden-2,3-dimethyl-2-cyclopentenon (**4**)²². Umkristallisation aus Äther/Hexan lieferte farblose Kristalle vom Smp. 98,4–99,2° (23%). – UV.: λ_{max} 287 (4,22); λ_{min} 248 (3,60). – IR.: 1765 (Enolacetat), 1695 (*α,β*-unges. Keton), 1615 (C=C). – ¹H-NMR.: 7,46 (*br. s*, H–C(6)); 2,98 (*s*, 2H–C(5)); 2,20 (*s*, H₃C–C(7)); 2,09 (*s*, H₃C–C(3)); 1,80 (*s*, H₃C–C(2)). – ¹³C-NMR.: 202,9 (*m*, C(1)); 167,3 (*m*, C(7)); 160,3 (*m*, ³J(C(3), H–C(6)) = 3, C(3)); 139,5 (*m*, C(2)); 128,7 (*d*, ¹J(C(6), H) = 192, C(6)); 123,6 (*m*, C(4)); 35,7 (*t × d*, ¹J(C(5), H) = 133, ³J(C(5), H–C(6)) = 6, C(5)); 20,6 (*qa*, ¹J(C(8), H) = 130, C(8)); 12,1 (*qa*, ¹J(C, H) = 128, C(2') oder C(3')); 8,42 (*qa*, ¹J(C, H) = 128, C(2') oder C(3')). – MS.: 180 (*M*⁺, 26), 138 (65), 110 (11), 95 (22), 81 (11), 67 (8), 53 (13), 43 (100).

C₁₀H₁₂O₃ (180,20) Ber. C 66,65 H 6,71% Gef. C 66,44 H 6,46%

2.2. Umsetzung von **6**, 1,0 g (4 mmol) **6** (*meso*/DL 66:34) wurde in Gegenwart von 78 mg (0,2 mmol, 5 mol-%) [Rh(CO)₂Cl]₂ in 17 ml Chloroform 5,5 Std. auf 100° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung (*s.* 2.1) und Destillation bei 90–95°/0,02 Torr wurden 410 mg (53%) (*E*)-4-Propionyloxymethyliden-2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-on (**7**) erhalten. Umkristallisation aus Äther/Hexan lieferte farblose Kristalle, Smp. 69,2–70,5° (42%). – UV.: λ_{max} 287 (4,25); λ_{min} 250 (3,67). – IR.: 1760 (Enolacetat), 1692 (*α,β*-un-

²²) **4** ist bereits im Rohprodukt vorhanden (GC.-Befund), d.h. nicht erst bei der Filtration durch Kieselgel entstanden.

ges. Keton), 1610 (C=C). - $^1\text{H-NMR.}$: 7,49 (*s*, H-C(6)); 3,02 (*s*, H-C(5)); 2,52 (*qa*, $J = 7$, 2H-C(8)); 2,12 (*s*, $\text{H}_3\text{C-C}(3)$); 1,83 (*s*, $\text{H}_3\text{C-C}(2)$); 1,24 (*t*, $J = 7$, 3H-C(9)). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 203,0 (*m*, C(1)); 170,8 (*m*, C(7)); 160,5 (*m*, $^3J(\text{C}(3), \text{H-C}(6)) = 3,4$, C(3)); 139,5 (*m*, C(2)); 128,8 (*d*, $^1J(\text{C}(6), \text{H}) = 193$, C(6)); 123,6 (*m*, C(4)); 35,7 (*t* $\times d$, $^1J(\text{C}(5), \text{H}) = 132$, $^3J(\text{C}(5), \text{H-C}(6)) = 5,8$, C(5)); 27,4 (*t* $\times qa$, $^1J(\text{C}(8), \text{H}) = 128$, $^3J(\text{C}(8), \text{H-C}(9)) = 4$, C(8)); 12,1 (*qa*, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 128$, C(10 oder 11)); 8,9 (*qa* $\times t$, $^1J(\text{C}(9), \text{H}) = 128$, $^2J(\text{C}(9), \text{H-C}(8)) = 4$, C(9)); 8,4 (*qa*, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 128$, C(10 oder 11)). - MS.: 194 (M^+ , 29), 138 (48), 110 (12), 95 (13), 81 (13), 57 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (194,22) Ber. C 68,02 H 7,27% Gef. C 68,11 H 7,30%

2.3. *Umsetzung von 8.* 347 mg (14 mmol) **8** (*cis/trans* 38:62) wurden in 15 ml Chloroform in Gegenwart von 27 mg (0,07 mmol, 5 mol-%) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 17 Std. auf 100° erhitzt. Filtration durch neutrales Kieselgel und Destillation bei 130–140°/0,02 Torr lieferten 123 mg (42%) (*E*)-3-Acetoxyethyliden-4,5,6,7-tetrahydro-1-indanon (**9**). Umkristallisation aus Äther/Hexan ergab farblose Kristalle, Ausbeute 27%, Smp. 97,0–97,3°. - UV.: λ_{max} 287 (4,25); λ_{min} 249 (3,60). - IR.: 2940 (H-C), 1765 (Enolacetat), 1690 (α, β -unges. Keton), 1610 (C=C). - NMR.: 7,38 (br. *s*, H-C(8)); 3,00 (*s*, 2H-C(2)); 2,6–1,6 (*m*, 4CH₂); 2,21 (*s*, CH₃COO). - MS.: 206 (13), 192 (2), 164 (100), 136 (8), 108 (8), 91 (6), 77 (6), 43 (24).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (206,23) Ber. C 69,88 H 6,84% Gef. C 69,63 H 6,79%

2.4. *Umsetzung von 10.* 561 mg (1,5 mmol) **10** (als DL/*meso*-Gemisch) wurden in Gegenwart von 117 mg (0,3 mmol, 20 mol-%) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in 20 ml Chloroform unter Argon 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Chloroform 1:1 und Destillation bei 160–165°/0,02 Torr wurden 105 mg (18%) 2,6-Diacetoxy-3,4-dimethyl-1,6-diphenylfulven (**11**) erhalten, das nach Umkristallisation aus Äther/Hexan in hellgelben Kristallen vom Smp. 111,4–112,1° (11%) anfiel. - UV.: λ_{max} 318 (3,84), 244 (4,18). - IR.: 1763 (Enolacetat), 1712 (C=C, exocyclisch), 1628 (C=C). - NMR.: 7,50–6,90 (*m*, 10 arom. H); 2,10 und 2,07 (*s*, CH₃COO-C(2), CH₃COO-C(6)); 1,78 und 1,44 (*s*, H₃C-C(2), H₃C-C(3)). - MS.: 374 (M^+ , 5), 332 (26), 290 (58), 105 (100), 77 (31), 43 (49).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (374,40) Ber. C 76,98 H 5,92% Gef. C 76,68 H 6,14%

2.5. *Umsetzung von 12.* Unter den üblichen Bedingungen (s. 2.1) wurden 344 mg (1 mmol) **12** umgesetzt. Das in geringer Ausbeute entstandene Gemisch enthielt 5 Komponenten (DC.), welche nicht näher untersucht wurden. Umlagerungen mit 20 mol-% Katalysator führten zum gleichen Resultat.

2.6. *Umsetzung von 14.* 90 mg (0,25 mmol) **14** wurden wie in 2.1 umgesetzt. Im DC. und im GC. wurden geringe Mengen von mehreren Produkten festgestellt, die nicht näher analysiert wurden.

2.7. *Umsetzung von 3 unter verschiedenen Bedingungen.* Die Resultate des Lösungsmittel- und Katalysator-Einflusses sind in Tabelle 1 bzw. 2 zusammengefasst. Bei der Umlagerung von *meso*-**3** bildete sich auch DL-**3**; entsprechend wurde bei der Umlagerung von reinem DL-**3** neben dem Produkt auch die Bildung von *meso*-**3** beobachtet (Tab. 3). Die Versuche wurden in analytischen Mengen in Bömbchen ausgeführt und die Lösungen vor der Einspritzung im GC. durch Kieselgel filtriert. Die angegebenen Werte stellen den Mittelwert von 3 GC.-Messungen dar.

Tabelle 1. *Umsetzung von 3 in Gegenwart von 5 mol-% $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ bei 100° in verschiedenen Lösungsmitteln^{a) b)}*

Lösungsmittel	Reaktionsdauer (Std.)	3 (%)	(<i>E</i>)- 4 (%)
Chloroform	2; 6; 21	40; –; –	29; 46; 38
Benzol	2; 6; 21	40; 14; –	11; 22; 25
Hexan	2; 6; 21	90; 32; 3	5; 23; 21
THF	2; 6; 21	50; 28; 15	8; 14; 20
DMF	2; 6; 21	60; 18; –	–; –; –
Diglyme	2; 6; 21	46; 22; –	4; 7; 4

^{a)} **3** wurde als *meso*/DL-Gemisch 63:37 eingesetzt. Vorversuche zeigten, dass 100° für die Umsetzung von **3** in CHCl₃ die optimale Temp. darstellte.

^{b)} $c(\mathbf{3}) = 0,017 \text{ mol/l}$; Standard für die GC.-Auswertung: Octadecan.

Tabelle 2. Umsetzung von **3** in Gegenwart von verschiedenen Katalysatoren^{a)}

Katalysator	Menge (mol-%)	Lösungs- mittel	Temp. (°)	Reaktions- dauer (Std.)	3 (%)	(<i>E</i>)- 4 (%)
CuCl	50	CH ₃ CN	100	16	3	12
CuCl	50	CH ₃ CN	100	70	–	13
CuCl	20	THF	55	90	38	–
CuCl	20	THF	100	16	42	7
Fe(CO) ₅	20	Benzol	100	16	–	–
Mo(CO) ₆	20	Benzol	55	16	63	–
Mo(CO) ₆	20	Benzol	55	90	52	–
Co ₂ (CO) ₈	20	Benzol	55	16	100	–
Co ₂ (CO) ₈	20	Benzol	100	16	100	–
Cr(CO) ₆	20	Benzol	100	2	83	–
Cr(CO) ₆	20	Benzol	100	16	35	–
PdCl ₂	10	CH ₃ CN	55	16	23	–
PdCl ₂	10	CH ₃ CN	100	16	3	–
Rh((C ₆ H ₅) ₃ P) ₃ Cl	10	CHCl ₃	100	4	65	15
Rh((C ₆ H ₅) ₃ P) ₃ Cl	10	CHCl ₃	100	20	16	39
((C ₆ H ₅) ₃ P) ₂ RhCOCl	10	CHCl ₃	100	16	–	46

^{a)} $c(\mathbf{3}) = 0,033$ mol/l; Standard: Octadecan.

Tabelle 3. Umsetzung von reinem *meso*-**3** und *DL*-**3** in Gegenwart von 5 mol-% [Rh(CO)₂Cl]₂ in Chloroform bei 75°^{a)}

3	Reaktionsdauer (Std.)	3 ^{b)} (%)	(<i>E</i>)- 4 (%)
<i>meso</i>	0,5; 2; 19; 67	80; 62; 6; –	11; 16; 38; 39
<i>DL</i>	0,5; 2; 19; 67	63; 44; 8; 2	18; 28; 40; 40

^{a)} $c(\mathbf{3}) = 0,033$ mol/l; Standard: Octadecan.

^{b)} Es handelt sich um Gemische aus *meso*- und *DL*-**3**.

2.8. Umsetzung von *cis*- und *trans*-**8**. Auch bei dieser Umlagerung wurde eine *cis/trans*-Isomerisierung von reinem *cis*-**8**, bzw. eine *trans/cis*-Isomerisierung von reinem *trans*-**8** beobachtet. Es wurde wie unter 2.7 angegeben verfahren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Umsetzung von reinem *cis*-**8** und *trans*-**8** in Gegenwart von 5 mol-% [Rh(CO)₂Cl]₂ in Chloroform bei 100°^{a)}

Isomer	Reaktionsdauer (Std.)	8 ^{b)} (%)	9 (%)
<i>cis</i>	1; 2; 4; 8; 22	18; 5; –; –; –	15; 20; 20; 20; 20
<i>trans</i>	1; 2; 4; 8; 22	15; 7; 4; –; –	14; 16; 18; 18; 18

^{a)} $c(\mathbf{8}) = 0,017$ mol/l; Standard: Eicosan.

^{b)} Es handelt sich um Gemische aus *cis*- und *trans*-**8**.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Schlossarczyk, W. Sieber, M. Hesse, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 56, 875 (1973).
- [2] *K. C. Bishop*, *Chem. Rev.* 76, 461 (1976).
- [3] *E. Müller*, *Synthesis* 1974, 761.
- [4] *W. Steglich & G. Höfle*, *Angew. Chem.* 81, 1001 (1969).
- [5] *L. F. Fieser & M. Fieser*, 'Natural products related to phenanthrene', Reinhold Publ. Corp., New York 1949, S. 184ff.
- [6] *G. J. Martin, C. Rabiller & G. Mabon*, *Tetrahedron Letters* 1970, 3131.
- [7] *D. H. Williams & I. Fleming*, «Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie», 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart 1971, S. 69.
- [8] *H. N. A. Al-Jallo & E. S. Waight*, *J. chem. Soc. (B)* 1966, 75.
- [9] *R. Hollenstein, W. v. Philipsborn, R. Vögeli & M. Neuenschwander*, *Helv.* 56, 847 (1973).
- [10] *G. E. Maciel, J. W. McIver, N. S. Ostlund & J. A. Pople*, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 1 (1970); *C. Juan & H. S. Gutowsky*, *J. chem. Physics* 37, 2198 (1962).
- [11] *K. M. Creceley, R. W. Creceley & J. H. Goldstein*, *J. mol. Spectrosc.* 37, 252 (1971); *J. L. Marshall & R. Seiwel*, *J. magn. Res.* 15, 150 (1974); *U. Vögeli & W. v. Philipsborn*, *Org. magn. Res.* 7, 617 (1975).
- [12] *A. W. Douglas*, *Org. magn. Res.* 9, 69 (1977).
- [13] *U. Vögeli*, persönliche Mitteilung 1977.
- [14] *R. Criegee, E. Höger, G. Huber, P. Kruck, F. Marktscheffel & H. Schellenberger*, *Liebigs Ann. Chem.* 599, 81 (1956).
- [15] *W. Ried & H.-J. Schmidt*, *Chem. Ber.* 90, 2499 (1957); *G. M. Pilling & F. Sondheimer*, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 1970 (1971).
- [16] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2511 (1965); *idem*, *Accounts chem. Res.* 1, 17 (1968); *idem*, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969).
- [17] *F. D. Mango & J. H. Schachtschneider*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 2484 (1967); *F. D. Mango*, *Advances in catalysis* 20, 291 (1969).
- [18] *R. B. Davis & P. Hurd*, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 3284 (1955).
- [19] *W. Ried & H.-J. Schmidt*, *Chem. Ber.* 90, 2553 (1957).
- [20] *R. Wehrli, H. Schmid, D. Belluš & H.-J. Hansen*, *Helv.* 60, 1325 (1977).
- [21] *N. A. Milas, R. J. Brown & O. Phillips*, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 2862 (1948).
- [22] *J. N. Gardner*, *Canad. J. Chemistry* 53, 2157 (1975).
- [23] *H. J. Dauben, B. Löken & H. J. Ringold*, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 1359 (1954).
- [24] *F. Mercier & R. Epsztein*, *Bull. Soc. chim. France* 1977, 313.
- [25] *F. Wilson & W. McNinch Hyslop*, *J. chem. Soc.* 123, 2612 (1923).