

schen Voraussagen von zwei  $\pi$ -Ionisierungsvorgängen herührt, die im Spektrum nicht aufgelöst wiedergegeben werden. Die  $\pi$ -Orbitale der beiden Vinylglyoxale **1** und **2** sind hinsichtlich ihrer Ionisierungsenergie mit dem  $\pi$ -Orbital von Acrolein vergleichbar. Aus den Ionisierungsenergien  $I_{\text{ion}}^{\text{m}}$  für **1** und **2** und den für zwei Torsionswinkel Vinyl-CO ( $0^\circ$ ,  $51^\circ$ ) berechneten Orbitalenergien von **1** (Tabelle 1) kann folgender Schluß gezogen werden: Die Vinylgruppe ist in ihrer Auswirkung auf das  $n_+$ - und  $n_-$ -Niveau einer Methylgruppe vergleichbar, und die  $n$ -Ionisierungsenergien zeigen keine signifikante Abhängigkeit vom Vinyl-CO-Torsionswinkel.

Tabelle 1. Ionisierungsenergien  $I_{\text{ion}}^{\text{m}}$  [eV] (Fehler  $\pm 0.03$  eV) von **1** und **2**. Zuordnungen gemäß MNDO, MINDO/3 und HAM/3. Torsionswinkel CO-CO stets  $165^\circ$ . A: Torsionswinkel Vinyl-CO  $0^\circ$ . B) Torsionswinkel Vinyl-CO optimiert; andere Parameter MNDO- bzw. MINDO/3-optimiert; HAM/3-Rechnungen mit MNDO-optimierten Parametern.

$I_{\text{ion}}^{\text{m}}$		MNDO A	MNDO B	MINDO/3 A	MINDO/3 B	HAM/3 A	HAM/3 B [a]
<b>1</b>							
9.33	$n_+$	10.28	10.28	8.99	8.99	9.23	9.29
10.78	$\pi$	10.67	10.72	10.60	10.60	10.16	10.16
		10.68	10.73	10.63	10.63	10.19	10.28
11.25	$n_-$	12.47	12.48	11.30	11.30	11.13	11.29
<b>2</b>							
9.42	$n_+$	10.28	10.28	9.09	9.11	9.33	9.33
10.78	$\pi$	10.72	10.72	10.66	10.63	10.34	10.34
11.32	$n_-$	12.37	12.37	11.23	11.23	11.15	11.15

[a] Bei **1** Torsionswinkel Vinyl-CO  $51^\circ$ .

## Arbeitsvorschrift

In einer Vakuumapparatur (Kleinrohrföfen mit Quarzrohr, vier damit verbundene Kühlfallen) werden **5a** und **5b** bei  $600^\circ\text{C}$  und 0.01 bis 0.02 Torr pyrolysiert. Die dem Ofen unmittelbar benachbarten Kühlfallen, in denen sich die Produkte sammeln, werden auf  $-78^\circ\text{C}$  (Kühlfalle 1) und  $-178^\circ\text{C}$  (Kühlfalle 2) gekühlt. Das Vorratsgefäß wird auf  $110^\circ\text{C}$  (**5a**) bzw. auf  $60^\circ\text{C}$  (**5b**) aufgeheizt. Nach ca. 2 h ist das Edukt **5** aus dem Vorratsgefäß verschwunden; in Kühlfalle 1 befindet sich das Dion **1** (81%) bzw. **2** (89%), in Kühlfalle 2 Cyclopentadien.

Eingegangen am 6. Juni 1986 [Z 1809]

CAS-Registry-Nummern:

**1**: 104910-78-3 / **2**: 91238-45-8 / **5a**: 74895-76-4 / **5b**: 104910-80-7.

- [1] R. Isaksson, T. Liljefors, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1983, 1351.
- [2] P. L. Verheijdt, H. Cerfontain, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 1541.
- [3] a) S. L. T. Thuan, J. Wieman, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C* 272 (1971) 233; b) P. B. Shepson, E. O. Edney, E. W. Corse, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4122.
- [4] B. Albert, C. Heller, R. Iden, G. Martin, H.-D. Martin, B. Mayer, A. Oftring, *Isr. J. Chem.* 25 (1985) 74.
- [5] H. Stetter, R. Y. Ramsch, H. Kuhlmann, *Synthesis* 1976, 733; H. Stetter, G. Dämbkes, *ibid.* 1977, 1403; 1980, 309.
- [6] *meso*- und *D,L*-Form von Bis(*endo*-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)ethandion **5a**:  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.38$  (m; 7- $\text{H}_a$ , 7- $\text{H}_b$ , 3- $\text{H}_a$ ), 1.75 (m; 3- $\text{H}_b$ ), 2.90 (m; 4- $\text{H}$ ), 3.19 (m; 1- $\text{H}$ ), 3.65 (m; 2- $\text{H}$ ), 5.73 (m; 6- $\text{H}$ ), 6.20 (m; 5- $\text{H}$ ). 40:60-Gemisch aus *endo*- und *exo*-1-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-1,2-propanedion **5b**:  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.2$ –1.6 (m; *endo*: 3'- $\text{H}_a$ , 7'- $\text{H}_a$ , 7'- $\text{H}_b$ ; *exo*: 3'- $\text{H}_a$ , 7'- $\text{H}_a$ , 7'- $\text{H}_b$ ), 1.7–2.1 (m; *endo*: 3'- $\text{H}_b$ ; *exo*: 3'- $\text{H}_b$ ), 2.33 (s; *endo*:  $\text{CH}_3$ ), 2.37 (s; *exo*:  $\text{CH}_3$ ), 2.9–3.2 (m; *endo*: 4'- $\text{H}$ ; *exo*: 1'- $\text{H}$ , 2'- $\text{H}_a$ , 4'- $\text{H}$ ), 3.30 (bs; *endo*: 1'- $\text{H}$ ), 3.5–3.8 (dt; *endo*: 2'- $\text{H}_a$ ), 5.8 (dd; *endo*: 6'- $\text{H}$ ), 6.2–6.4 (m; *endo*: 5'- $\text{H}$ ; *exo*: 5'- $\text{H}$ , 6'- $\text{H}$ ).
- [7] **1** wurde zum 3,4-Hexandion hydriert (Pd/C), das mit authentischem Material identisch war. — **1**:  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.0$ –7.2 (ABC-m; 6H, Vinyl-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 130.1$  (d; C-2, C-5), 133.0 (t; C-1, C-6), 189.0 (s; C-3, C-4). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1690$   $\text{cm}^{-1}$  (C=O). UV (Acetonitril):  $\lambda = 434$  ( $\epsilon = 19$ ). — **2**:  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.0$ –7.3 (ABC-m; 3H, Vinyl-H), 2.47 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.2$  (q; C-1), 128.7 (d; C-4), 133.1 (t; C-5), 186.8 (s; C-3).

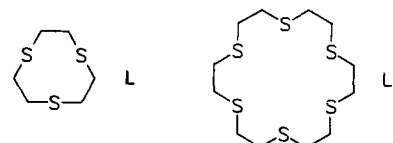
197.9 (s; C-2). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1715$  (C=O), 1690 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$ . UV (Acetonitril):  $\lambda = 436$  ( $\epsilon = 20$ ).

- [8] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907.
- [9] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1285.
- [10] L. Åsbrink, C. Fridh, E. Lindholm, *Chem. Phys. Lett.* 52 (1977) 63, 69, 72.
- [11] T. A. Koopmans, *Physika* 1 (1933) 104.
- [12] D. Dougherty, P. Brint, S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5597.

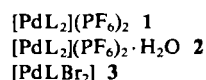
## Schwache Pd···S-Wechselwirkungen in Palladium(II)-Komplexen mit 1,4,7-Trithiacyclononan als Ligand\*\*

Von Karl Wiegardt\*, Heinz-Josef Küppers, Eleonore Raabe und Carl Krüger

Die neungliedrigen Ringe von 1,4,7-Triazacyclononan (tacn) und 1,4,7-Trithiacyclononan(L) sind hervorragend geeignet, eine oder zwei Flächen in oktaedrischen Komplexen von Übergangsmetallen zu besetzen. Die thermodynamische und kinetische Stabilität derartiger Komplexe ist sehr groß (makrocyclischer Effekt). Es erschien daher interessant, das Koordinationsverhalten dieser dreizähligen Liganden gegenüber Metallzentren, die aufgrund ihrer Elektronenstruktur eine quadratisch-planare Koordination bevorzugen (z. B.  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ), zu untersuchen. So konnten wir zeigen<sup>[1]</sup>, daß in  $[\text{Pt}(\text{tacn})_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tatsächlich eine quadratisch-planare  $\text{PtN}_4$ -Anordnung mit zwei nur zweifach koordinierten Makrocyclen vorliegt<sup>[2]</sup>.



Es ist bekannt, daß **L**<sup>[3]</sup> im festen Zustand<sup>[4]</sup> und in Lösung *endo*-Konformation hat: Alle drei S-Donoren liegen auf der gleichen Seite des Neunrings. Es sind also ideale Voraussetzungen für die oktaedrische Koordination eines Metallzentrums durch zwei Moleküle **L** gegeben. Wir berichten nun über die Komplexchemie von **L** mit  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , über die Kristallstrukturen der Komplexe **1** (grün), **2** (blau) und **3** (braun) sowie über deren Elektronenspektren. Schröder et al.<sup>[5]</sup> haben kürzlich im gelb-braunen Komplex  $[\text{PdL}_2](\text{BPh}_4)_2$  zwei schwache, axiale  $\text{Pd} \cdots \text{S}$ -Wechselwirkungen ( $\text{Pd} \cdots \text{S}$ : 3.273(2) Å) neben vier normalen, äquatorialen  $\text{Pd-S}$ -Bindungen ( $\text{Pd-S}$ : 2.311(1) Å) nachgewiesen. Der  $\text{PdS}_6$ -Chromophor führt zu einer gelb-braunen Farbe, während **1** grün und **2** blau ist.



$\text{Pd}^{\text{II}}$ -acetat reagiert in wasserfreiem Methanol mit **L** im Überschuß zu einer klaren, grünen Lösung, aus der nach

[\*] Prof. Dr. K. Wiegardt, Dipl.-Chem. H.-J. Küppers  
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität  
 Postfach 102148, D-4630 Bochum

Dr. E. Raabe, Prof. Dr. C. Krüger  
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
 Postfach 101325, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Degussa AG ( $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ ) gefördert.

Zugabe von  $\text{NaPF}_6$  grüne Kristalle von **1** kristallisieren. In Gegenwart von Wasser fallen auch blaue Kristalle von **2** neben den grünen von **1** aus. Die gleichen Produkte werden auch aus Acetonitril oder Aceton erhalten, wobei mit steigendem Wassergehalt ein Gemisch von **1** und **2** oder nur **2** kristallisiert. **1** und **2** lösen sich in Wasser mit blauer Farbe. Durch Zugabe von  $\text{NaBr}$  in Methanol statt  $\text{NaPF}_6$  wird ein orange-brauner Niederschlag von **3** erhalten. **1**, **2** und **3** sind diamagnetisch, wie Messungen der magnetischen Suszeptibilität zwischen 100 und 300 K zeigten.

**1** und **2** sind aus dem Kation  $[\text{PdL}_2]^{2+}$  und davon getrennten  $\text{PF}_6^-$ -Ionen aufgebaut; in **2** enthält die asymmetrische Einheit zusätzlich ein Molekül Kristallwasser<sup>[6]</sup>. Die Struktur des  $[\text{PdL}_2]^{2+}$ -Ions ist in **1** und **2** innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen gleich (Abb. 1). Es befindet sich in beiden Strukturen auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Das zentrale Pd-Atom ist verzerrt oktaedrisch umgeben: vier kurze äquatoriale Pd–S-Bindungen neben zwei schwachen axialen Pd···S-Wechselwirkungen. Die axialen Pd–S-Abstände in  $[\text{PdL}_1](\text{BPh}_4)_2$ <sup>[5]</sup> sind signifikant länger als in **1** und **2**, während die vier äquatorialen Pd–S-Bindungen mit denen in **1** und **2** vergleichbar sind<sup>[7]</sup>. Paramagnetische Komplexe von  $\text{Ni}^{II}$  mit  $\text{NiS}_6$ -Polyeder sind oktaedrisch gebaut<sup>[8]</sup>.

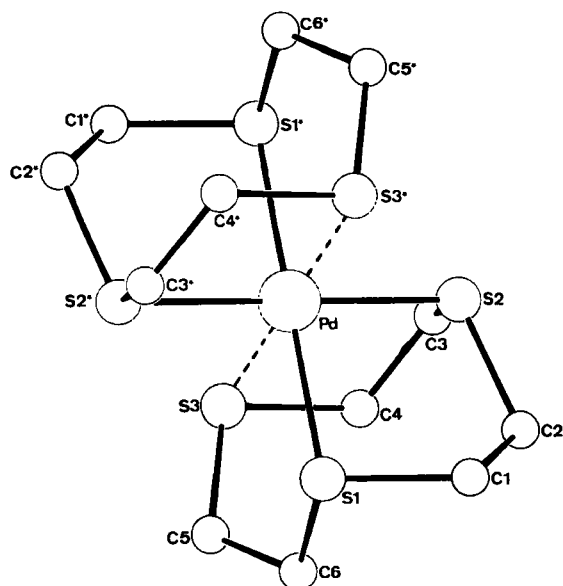


Abb. 1. Die Struktur des Kations  $[\text{PdL}_2]^{2+}$  in **1** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Werte für **2** in Klammern): Pd–S1 2.333(2) [2.309(1)], Pd–S2 2.318(2) [2.314(1)], Pd–S3 2.957(2) [3.005(1)]; S1–Pd–S2 88.6(1) [89.2(1)], S1–Pd–S3 83.1(1) [83.9(1)], S2–Pd–S3 83.2(1) [82.5(1)]. In beiden Strukturen sind die C–C-Bindungen im Mittel 1.51(1) und die C–S-Bindungen 1.82(1) Å lang.

In **3** (Abb. 2) ist das zentrale Pd-Atom verzerrt quadratisch-pyramidal von zwei Br- und drei S-Atomen umgeben; die Pd–S-Bindung zum apicalen S-Atom ist deutlich länger als die Bindungen zu den äquatorialen S-Atomen die jeweils *trans* zu einem Br-Atom stehen. Durch den *trans*-Einfluß der Br-Atome ist der mittlere äquatoriale Pd–S-Abstand in **3** (2.266(3) Å) um 0.044 Å kleiner als die entsprechenden Abstände in **1**, **2** und  $[\text{PdL}_1](\text{BPh}_4)_2$ , während der Pd–Br-Abstand um 0.02 Å größer ist als in  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ <sup>[9]</sup>.

Das Reflexionsspektrum von **2** ist identisch mit den Spektren von **1** und **2** in Wasser; es wird ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 620 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 50 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet. Diese Bande ist im Reflexionsspektrum von **1** nach

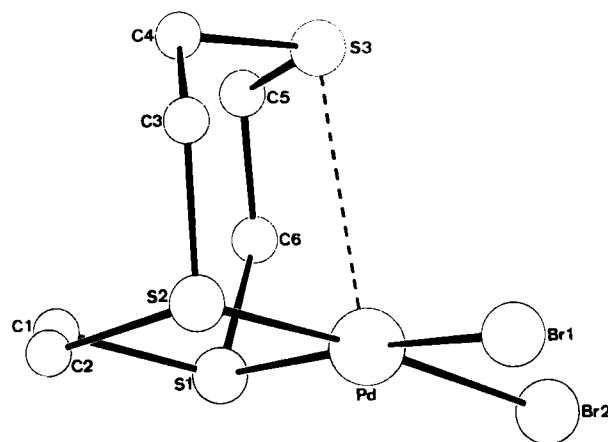


Abb. 2. Die Struktur von **3** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd–S1 2.275(2), Pd–S2 2.257(2), Pd–S3 3.124(2), Pd–Br1 2.456(1), Pd–Br2 2.468(1); S1–Pd–S2 89.3(1), S1–Pd–S3 78.7(1), S1–Pd–Br1 174.1(1), S1–Pd–Br2 89.3(1), S2–Pd–S3 81.7(1), S2–Pd–Br1 87.5(1), S2–Pd–Br2 175.5(1), S3–Pd–Br1 105.7(1), S3–Pd–Br2 102.2(1), Br1–Pd–Br2 93.4(1).

575 nm verschoben. Der Farbwechsel von blau (**2**) nach grün (**1**) beruht allerdings nicht darauf, sondern auf der stark erhöhten Intensität der Absorption zwischen 400 und 470 nm (in **1**), die in **2** zudem zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist. Die Lage der Metall-zu-Ligand-Charge-Transfer-Banden wird wahrscheinlich stark von den schwachen Pd···S-Wechselwirkungen beeinflusst. Diese sind in  $[\text{PdL}_1](\text{BPh}_4)_2$  so schwach, daß es vermutlich gerechtfertigt ist, von einer quadratisch-planaren  $\text{PdS}_4$ -Koordination zu sprechen, während sie in **1** relativ stark und in **2** nur geringfügig schwächer ist. Da das Kristallwasser in **2** nicht an die  $[\text{PdL}_2]^{2+}$ -Ionen koordiniert ist – schwache Wasserstoffbrücken mit den  $\text{PF}_6^-$ -Ionen können nicht ausgeschlossen werden –, sind die unterschiedlichen Absorptionen von **1** und **2** auf eine unterschiedliche Packung der Kationen und Anionen zurückzuführen.

#### Arbeitsvorschriften

**1**, **2**: 0.1 g (0.45 mmol)  $\text{Pd}^{II}$ -acetat wurden bei 20°C zu 0.18 g (1.0 mmol) **L**, gelöst in 30 mL wasserfreiem Methanol, gegeben. Aus der grünen Lösung fielen nach Zugabe von 1.0 g (5.95 mmol)  $\text{NaPF}_6$  grüne Kristalle von **1** aus. In Methanol/ $\text{H}_2\text{O}$  löst sich **1** mit blauer Farbe. Nach Zugabe von  $\text{NaPF}_6$  bildeten sich blaue Kristalle von **2** [ $\delta(\text{CH}_2)$  (80 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) = 3.36 (s)]. Ist nur wenig  $\text{H}_2\text{O}$  vorhanden, kristallisieren **1** und **2** nebeneinander aus.

**3**: Zu obiger Reaktionslösung wurden 1.0 g (9.72 mmol)  $\text{NaBr}$  in 10 mL Methanol gegeben. Es fielen sofort orange-braune Kristalle von **3** aus, die aus Acetonitril umkristallisiert wurden. Korrekte Elementaranalysen (C, H, N, S (Br)) aller Verbindungen.

Eingegangen am 28. Juli,  
veränderte Fassung am 3. September 1986 [Z 1880]

- [1] K. Wiegardt, M. Köppen, W. Swiridoff, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1869.
- [2] Der analoge Pd-Komplex ist isostrukturell: A. McAuley (University of Victoria, Canada), persönliche Mitteilung.
- [3] Hergestellt gemäß D. Sellmann, L. Zapf, *Angew. Chem.* 96 (1984) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 807.
- [4] R. S. Glass, G. S. Wilson, W. N. Setzer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5068.
- [5] A. J. Blake, R. O. Gould, A. J. Lavery, M. Schröder, *Angew. Chem.* 98 (1986) 282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 274.
- [6] Kristallstrukturdaten: **1**: monoklin,  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 17.91(2)$ ,  $b = 15.65(5)$ ,  $c = 11.512(5)$  Å,  $\beta = 126.03(5)^\circ$ ,  $V = 2610.1$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.925 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu = 13.68 \text{ cm}^{-1}$ , 2968 unabhängige Reflexe, davon 2321 mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 152 verfeinerte Parameter,  $R = 0.053$ ,  $R_w = 0.067$ . – **2**: monoklin,  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 10.521(2)$ ,  $b = 11.567(1)$ ,  $c = 11.552(1)$  Å,  $\beta = 112.246(8)^\circ$ ,  $V = 1301.2$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.98 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu = 13.77 \text{ cm}^{-1}$ , 2935 unabhängige Reflexe, davon 2422 mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 160 verfeinerte Parameter,  $R = 0.032$ ,  $R_w = 0.042$ . – **3**: orthorhombisch,  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $a = 7.578(1)$ ,  $b = 12.281(3)$ ,

$c = 12.594(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 1171.1 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.53 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu = 87.79 \text{ cm}^{-1}$ , 2668 unabhängige Reflexe, davon 2426 mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 109 verfeinerte Parameter,  $R = 0.036$ ,  $R_w = 0.029$ . – Für 1, 2 und 3 wurden empirische Absorptionskorrekturen durchgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52055, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [7] Ein quasi-oktaedrischer  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Komplex mit zwei schwachen  $\text{Pd} \cdots \text{S}$ -Wechselwirkungen ( $d(\text{Pd-S}) = 3.046(3) \text{ \AA}$ ) wurde auch für  $[\text{Pd}(\text{2}^{\prime}\text{-thienyl})\text{pyridin}]_2\text{Br}_2$  berichtet: T. J. Giordano, W. M. Butter, P. G. Rasmussen, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1917.  
 [8] a) W. N. Setzer, C. A. Ogle, G. S. Wilson, R. S. Glass, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 266; b) S. C. Rawle, J. A. R. Hartman, D. J. Watkin, S. R. Cooper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1083.  
 [9] D. S. Martin, Jr., J. L. Bonte, R. M. Rush, R. A. Jacobson, *Acta Crystallogr. Sect. B* 31 (1975) 2538.

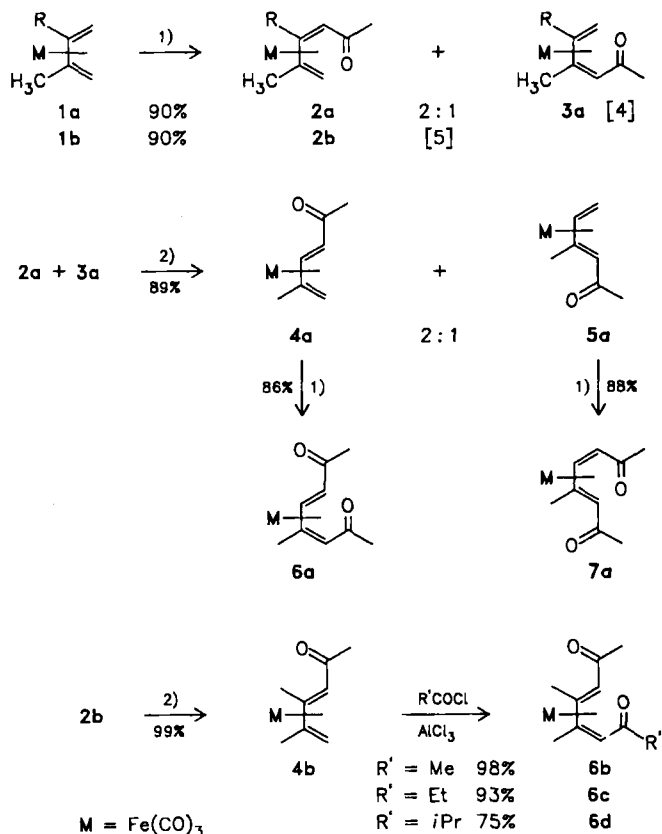
## 2,4-Dien-1,6-dione und 2-Acyl-3-cyclopenten-1-ole durch doppelte Friedel-Crafts-Acylierung von Tricarbonyl(dien)eisen-Komplexen

Von Michel Franck-Neumann\*, Madjid Sedrati und Mohamed Mokhi

Bekanntlich werden Diene in Tricarbonyl(dien)eisen-Komplexen (Dien = unsubstituiertes, Methyl- oder Aryl-substituiertes Butadien) durch Friedel-Crafts-Reagentien in 1- oder 4-Stellung acyliert<sup>[1]</sup>. Dabei wird der Acylrest cis-ständig zur Dieneinheit an das C-Atom mit den wenigsten Substituenten gebunden. Eine zweite Acylierung soll auch nach vorheriger *cis-trans*-Isomerisierung nicht möglich sein<sup>[1b,2]</sup>.

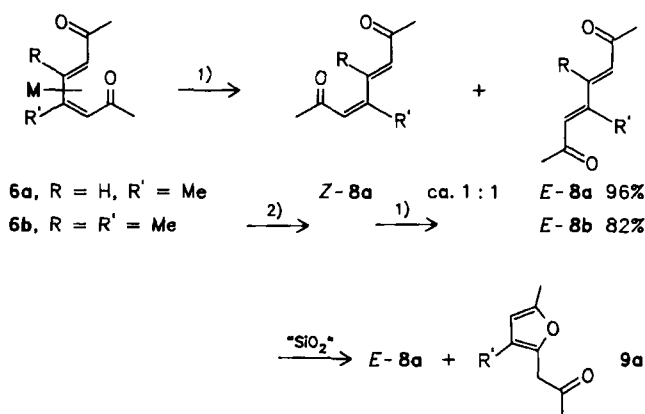
Wie wir vor kurzem berichteten<sup>[3]</sup>, gilt dies für den 2-Triethylsilylbutadien-Komplex nicht: Er wird nacheinander in 4- und in 1-Stellung acyliert. Diese Ausnahme von der „Regel“ veranlaßte uns, die Friedel-Crafts-Acylierung von Dienonkomplexen neu zu untersuchen. Es zeigte sich, daß auch ausschließlich Kohlenstoff-substituierte Diene wie Isopren **1a** oder 2,3-Dimethylbutadien **1b** komplexgebunden leicht zweimal acyliert werden können. Die besten Ausbeuten werden dabei bei einem Molverhältnis *trans*-Dienonkomplex/Acylochlord/Aluminiumchlorid = 1/2/3 erreicht (Schema 1). Zur *cis-trans*-Isomerisierung werden die Dienonkomplexe **2a** und **3a** sowie **2b** in Acetylchlorid gelöst; die Lösung wird mit Eiswasser versetzt und anschließend mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert<sup>[6]</sup>. Die zweite Acylierung ist in Dichlormethan bei Raumtemperatur eine langsame Reaktion, d.h. die Ausbeuten von 75–98% werden erst nach ca. 20 h erreicht<sup>[8]</sup>. Ein endständiger Acylsubstituent wirkt also nicht völlig deaktivierend.

Mit wenigen Ausnahmen<sup>[9]</sup> wurde die Friedel-Crafts-Acylierung von Tricarbonyl(dien)eisen-Komplexen nicht zur Synthese rein organischer Moleküle benutzt, vermutlich da die Methoden zur Abspaltung des Dienons nicht allgemein anwendbar sind. Besonders bei den neuen Dienonkomplexen erwiesen sich die üblichen Abspaltungsmethoden als ungeeignet<sup>[10]</sup>. Schließlich gelang durch Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in methanolischer  $\text{NaOH}$ <sup>[11]</sup> bei  $-15^\circ\text{C}$  die Abspaltung der Diketone (Schema 2, Weg 1)). Unter diesen Bedingungen werden die *cis-trans*-Komplexe **6** zum Teil in die *trans-trans*-Isomere überführt, so daß Gemische der Diendione *Z-8* und *E-8* erhalten werden. Beim Chromatographieren über Kieselgel oder besser bei längerem



Schema 1. 1)  $\text{AcCl}/\text{AlCl}_3$ . 2)  $\text{AcCl}$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 0.5 h, danach  $\text{H}_2\text{O}$ . a,  $\text{R} = \text{H}$ ; b,  $\text{R} = \text{Me}$ .

Rühren mit Kieselgel wird das Isomer *Z-8a* quantitativ zum Furan-Derivat **9a** cyclisiert. Isomerisiert man vor der Abspaltung (Schema 2, Weg 2 + 1), werden nur die Diendione *E-8* erhalten.



Schema 2. 1)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $-15^\circ\text{C}$ , 0.5 h. 2)  $\text{MeONa}/\text{MeOH}$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 15 h.

Eine andere Möglichkeit der Spaltung von Tricarbonyl(dien)eisen-Komplexen ist die in Essigsäure reduzierend verlaufende Photolyse<sup>[12]</sup>. Während aus Dienonkomplexen  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Ketone erhalten werden, führt die Photolyse von Diendionkomplexen stereospezifisch<sup>[13]</sup> zu *cis*-2-Acyl-3-cyclopenten-1-olen (**6b** → **10**, Schema 3). Zwischenprodukte konnten nicht nachgewiesen werden. Durch Belichtung in deuterierter Essigsäure und Aufarbeitung mit  $\text{D}_2\text{O}$  wird ein nur an C5 deuteriertes Produkt ge-

[\*] Dr. M. Franck-Neumann, Directeur de Recherche au CNRS, Dr. M. Sedrati, Dr. M. Mokhi, Unité de Recherche Associée au CNRS n° 466, Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur, 1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)