

Horst Müller und Gerhard E. Herberich

Geometrisch isomere Derivate des Tricarbonyl-cyclopentadien-eisens¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München
(Eingegangen am 26. Mai 1971)

5-Methyl-5-hydroxymethyl-cyclopentadien (**6**) liefert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ Tricarbonyl-[5-*exo*-methyl-5-*endo*-hydroxymethyl-cyclopentadien]-eisen (**2b**) und Tricarbonyl-[5-*endo*-methyl-5-*exo*-hydroxymethyl-cyclopentadien]-eisen (**2c**) im Verhältnis 4:1. Die beiden Isomeren können chromatographisch getrennt werden. Sie sind das erste Beispiel geometrischer Isomerie in der Tricarbonyl-cyclopentadien-eisen-Reihe. 5-Methyl-5-äthoxycarbonyl-cyclopentadien (**5**) ergibt mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ Tricarbonyl-[5-*exo*-methyl-5-*endo*-äthoxycarbonyl-cyclopentadien]-eisen (**2a**) als einziges Isomeres. ¹H-NMR-Daten legen die Stereochemie der Komplexe und ihrer Derivate fest.

Geometrical Isomerism of Tricarbonylcyclopentadieneiron Derivatives¹⁾

5-(Hydroxymethyl)-5-methylcyclopentadiene (**6**) reacts with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ to form tricarbonyl-[5-*endo*-(hydroxymethyl)-5-*exo*-methylcyclopentadiene]iron (**2b**) and tricarbonyl[5-*exo*-(hydroxymethyl)-5-*endo*-methylcyclopentadiene]iron (**2c**) in a 4:1 ratio. The isomers can be separated by chromatography. They represent the first example of geometrical isomerism in the tricarbonylcyclopentadieneiron series. Treatment of 5-(ethoxycarbonyl)-5-methylcyclopentadiene (**5**) with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ affords tricarbonyl[5-*endo*-(ethoxycarbonyl)-5-*exo*-methylcyclopentadiene]iron (**2a**) as the sole isomer. ¹H n.m.r. data are used to establish the stereochemistry of these and related complexes.

Komplexe des Typs **1** besitzen an der Methylengruppe zwei nichtäquivalente Positionen, die als *endo*- und *exo*-Position bezeichnet werden. Bei unsymmetrischer Substitution ($R_{\text{exo}} \neq R_{\text{endo}}$) an der Methylengruppe sind Paare von geometrischen Isomeren möglich. Diese Art von Stereoisomerie ist zuerst an einem Paar von Cyclobutenyl-palladium-Komplexen²⁾ entdeckt und später an Tricarbonyl-cycloheptatrien-chrom-Derivaten ausführlich untersucht worden³⁻⁵⁾. Tricarbonyl-[5-hydroxy-cyclohexadien-(1.3)]-eisen^{6,7)}, Cyclopentadienyl-[1.2.3.4.5.6-hexamethyl-cyclohexadienyl]-

¹⁾ IX. Mitteil. über „Untersuchungen zur Reaktivität organometallischer Komplexe“; VIII. Mitteil.: G. E. Herberich und G. Greiß, J. organomet. Chem. **27**, 113 (1971).

²⁾ L. F. Dahl und W. E. Oberhansli, Inorg. Chem. **4**, 629 (1965).

³⁾ P. E. Baikie, O. S. Mills, P. L. Pauson, G. H. Smith und J. H. Valentine, Chem. Commun. **1965**, 425; P. L. Pauson, G. H. Smith und J. H. Valentine, J. chem. Soc. [London] **C 1967**, 1057, 1061.

⁴⁾ P. L. Pauson und K. H. Todd, J. chem. Soc. [London] **C 1970**, 2315.

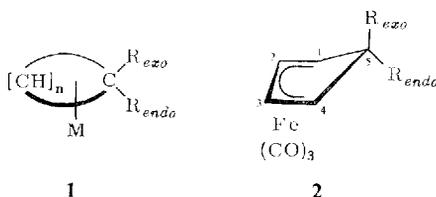
⁵⁾ J. Müller und K. Fenderl, Chem. Ber. **103**, 3128 (1970).

⁶⁾ A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White und S. B. Wild, J. chem. Soc. [London] **A 1968**, 332.

⁷⁾ I. U. Khand, P. L. Pauson und W. E. Watts, J. chem. Soc. [London] **C 1969**, 2024.

eisen⁷⁾, Cyclopentadienyl-[6-methyl-cyclohexadienyl]-kobalt-Salze⁸⁾ und Cyclopentadienyl-[1.2.3.4.5-pentamethyl-cyclopentadien]-rhodium⁹⁾ sind ebenfalls in Paaren geometrischer Isomere bekannt.

Die markanten Unterschiede in den Eigenschaften und der Reaktivität der Gruppen R_{endo} und R_{exo} sind zuerst an unsubstituierten Komplexen **1** ($R_{endo} = R_{exo} = H$) beobachtet worden¹⁰⁾ und später an Paaren geometrischer Isomere **1** ($R_{endo} \neq R_{exo}$) in ihrer Stereochemie geklärt worden¹¹⁾. Wir berichten hier über die Synthese von Paaren geometrischer Isomere **2b–2g**, die im Zusammenhang mit stereochemischen Untersuchungen über Umlagerungen an Übergangsmetall- π -Komplexen gelang¹²⁾.



$n = 3, 4, 5, 6;$

M = Metall und
übrige Liganden

	R_{endo}	R_{exo}
2a	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CH_3
b	CH_2OH	CH_3
c	CH_3	CH_2OH
d	CH_2OTs	CH_3
e	CH_3	CH_2OTs
f	CH_2OCH_3	CH_3
g	CH_3	CH_2OCH_3
h ¹³⁾	CH_3	CH_3

Ts = $p\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2$

I. Synthese 5.5-disubstituierter Cyclopentadiene

Die Darstellung geometrischer Isomere des Typs **2** wurde durch Komplexierung von Cyclopentadien-Derivaten mit $\text{Fc}_2(\text{CO})_9$ versucht. Geeignete Cyclopentadien-Liganden müssen zwei Bedingungen genügen:

1. Sie müssen in 5-Stellung unsymmetrisch disubstituiert ($R_{endo} \neq R_{exo}$ und $R_{endo}, R_{exo} \neq H$) sein. In 5-Stellung monosubstituierte Cyclopentadiene sind, obwohl prinzipiell geeignet, praktisch nicht brauchbar, weil sie sehr leicht zu den thermodynamisch stabileren 1- und 2-Isomeren umlagern^{14–16)}.

2. Für die nachstehende Arbeit¹²⁾ wurden zu Heterolysen befähigte Komplexe wie **2d** und **2e** benötigt. Einer der beiden Substituenten muß deshalb eine leicht abwandlere funktionelle Gruppe sein.

⁸⁾ G. E. Herberich, G. Greiß und H. F. Heil, J. organomet. Chem. **22**, 723 (1970).

⁹⁾ K. Moseley und P. M. Maitlis, Chem. Commun. **1969**, 616; K. Moseley, J. W. Kang und P. M. Maitlis, J. chem. Soc. [London] **A 1970**, 2875.

¹⁰⁾ D. A. White, Organometallic Chemistry Reviews [Amsterdam] **A 3**, 497 (1968); M. A. Haas, ebenda **A 4**, 307 (1969).

¹¹⁾ Siehe die zusammenfassende Darstellung in I. c. 7).

¹²⁾ G. E. Herberich und H. Müller, Chem. Ber. **104**, 2781 (1971), nachstehend.

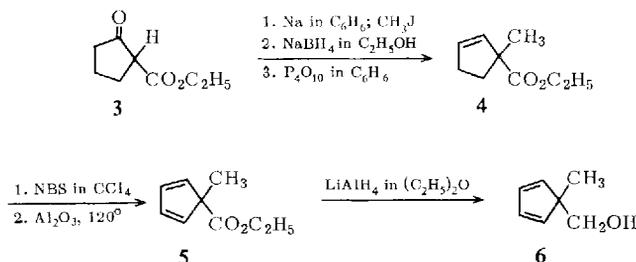
¹³⁾ G. E. Herberich und H. F. Heil, unveröffentlicht.

¹⁴⁾ V. A. Mironov, E. V. Sobolev und A. N. Elizarova, Tetrahedron [London] **19**, 1939 (1963); S. McLean und P. Haynes, ebenda **21**, 2313 (1965).

¹⁵⁾ G. Kresze, G. Schulz und H. Walz, Liebigs Ann. Chem. **666**, 45 (1963).

¹⁶⁾ Die Aktivierungsenergie der sigmatropen [1.5]-Wanderung des Wasserstoffs in 5-Methylcyclopentadien beträgt 20.4 kcal/Mol: S. McLean und P. Haynes, Tetrahedron [London] **21**, 2329 (1965).

Da in der Literatur nur wenige 5-substituierte, einfache Cyclopentadiene beschrieben sind¹⁷⁾, haben wir in folgender, leicht zu verallgemeinernder Weise die Cyclopentadien-Derivate **5** und **6** dargestellt:



Käufliches 2-Oxo-1-äthoxycarbonyl-cyclopentan (**3**) wurde durch Methylierung²⁴⁾, Reduktion²⁵⁾ zum entsprechenden Alkohol²⁶⁾ und anschließende Wasserabspaltung²⁵⁾ in das bekannte 3-Methyl-3-äthoxycarbonyl-cyclopenten-(1)²⁵⁾ (**4**) übergeführt. Durch Verwendung von NaBH₄ anstelle von Natriumamalgam wurde die Reduktionsstufe vereinfacht, und durch Modifizierung der Wasserabspaltung konnte die Gesamtausbeute der drei Stufen etwa verdoppelt werden. Durch allylische Bromierung von **4** mit *N*-Brom-succinimid zu 5-Brom-3-methyl-3-äthoxycarbonyl-cyclopenten-(1)²⁶⁾ und Dehydrobromierung wurde die zweite Doppelbindung in den Fünfring eingeführt. Die meisten der üblichen Verfahren²⁷⁾ zur Umwandlung von Bromolefinen in Diene eigneten sich wenig: So wurde beispielsweise mit feuchtem Ag₂O oder mit NaOC₂H₅ keine Eliminierung erreicht, und Erhitzen mit Chinolin bewirkte Zersetzung und Polymerisation. Mäßige Ausbeuten an 5-Methyl-5-äthoxycarbonyl-cyclopentadien (**5**) wurden mit KOC(CH₃)₃ erzielt, während thermische Dehydrobromierung an oberflächenaktivem, basischem Aluminiumoxid mit 48% Ausbeute an **5** das beste Ergebnis

¹⁷⁾ 5-Methyl-cyclopentadien¹⁴⁾, 5-Methoxymethyl-cyclopentadien¹⁵⁾ sowie symmetrisch 5,5-disubstituierte Derivate wie 5,5-Dimethyl-cyclopentadien¹⁸⁾, 5,5-Dialkoxy-cyclopentadiene¹⁹⁾, Spiro[2.4]heptadien-(1.3)²⁰⁾ und Spiro[4.4]nonadien-(1.3)²¹⁾ kommen wegen Bedingung 1. nicht in Betracht. Geeigneter wären das schwer zugängliche 1.2.3.4.5-Pentamethyl-5-hydroxymethyl-cyclopentadien²²⁾ und einige Umwandlungsprodukte des Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexadiens-(2.5)²³⁾.

¹⁸⁾ C. F. Wilcox und M. Mesirov, J. org. Chemistry **25**, 1841 (1960); R. S. Rouse und W. E. Tyler, ebenda **26**, 3525 (1961).

¹⁹⁾ P. E. Eaton und R. A. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2769 (1965).

²⁰⁾ K. Alder, H.-J. Ache und F. H. Fock, Chem. Ber. **93**, 1888 (1960).

²¹⁾ R. Ya. Levina und T. I. Tantsyeva, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **89**, 697 (1953), C. A. **48**, 6972e (1954).

²²⁾ L. de Vries, J. org. Chemistry **25**, 1838 (1960).

²³⁾ W. Schäfer und H. Hellmann, Angew. Chem. **79**, 566 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 518 (1967); R. Criegee und H. Grüner, Angew. Chem. **80**, 447 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 467 (1968).

²⁴⁾ A. Eschenmoser und A. Frey, Helv. chim. Acta **35**, 1660 (1952).

²⁵⁾ W. S. Rapson und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1533.

²⁶⁾ Diese Verbindung ist ein Gemisch zweier Diastereomerenpaare; im ¹H-NMR-Spektrum werden einige Signale der beiden Paare nebeneinander beobachtet.

²⁷⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/1c, S. 83, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.

lieferte. Schließlich wurde durch Reduktion mit LiAlH_4 in Äther 5-Methyl-5-hydroxy-methyl-cyclopentadien (**6**) erhalten. Die Gesamtausbeute an **6**, bezogen auf **3**, betrug 16%.

II. Darstellung der Tricarbonyl-cyclopentadien-eisen-Komplexe

1,3-Diene lassen sich mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ thermisch bei $120\text{--}160^\circ$ oder photochemisch in die entsprechenden Tricarbonyl-eisen-Komplexe überführen²⁸⁻³¹). Die schonendere Methode der Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei Raumtemperatur empfiehlt sich bei empfindlichen Dienen wie Cyclopentadien²⁹), 5,5-Dimethyl-cyclopentadien¹³), Spiro[2.4]heptadien-(1.3)³⁰) und Spiro[4.4]nonadien-(1.3)³¹), da bei der Synthese der Tricarbonyl-eisen-Komplexe dieser Diene selbst noch bei 20° Zersetzungen zu Derivaten des Tetracarbonyl-dicyclopentadienyl-dieisens beobachtet werden.

Bei der Umsetzung von **5** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Äther entstehen als Hauptprodukte der gelbe, ölige „endo-Ester“ **2a** und beträchtliche Mengen des kristallinen, violett-roten Tetracarbonyl-bis(methyl-cyclopentadienyl)-dieisens³²); der zu **2a** geometrisch isomere „exo-Ester“ wird nicht gefunden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß diese Stereospezifität der Bildung von **2a** nur scheinbar ist, daß nämlich primär gebildeter „exo-Ester“ sich zu dem beobachteten $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ zersetzt hat. Die Abspaltungstendenz *exo*-ständiger Substituenten ist massenspektroskopisch belegt^{5,9,33}); sie ist besonders ausgeprägt, wenn das abgespaltene Radikal resonanzstabilisiert ist.

Das Reaktionsgemisch von **6** und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Äther wird bei der Gel-Chromatographie in Methanol an Sephadex LH20 in eine am schnellsten wandernde, einheitliche, tiefgelbe Hauptzone und geringe Mengen langsam wandernder, violetter und violetter Produkte getrennt. Die Hauptzone ergibt beim Abziehen des Methanols ein tiefgelbes Öl, das durch Chromatographie an Silicagel in Äther sehr sauber in zwei Fraktionen A und B getrennt werden kann. Bei der rascher wandernden Zone A handelt es sich um den „endo-Alkohol“ **2b**, bei der langsameren Zone B um den „exo-Alkohol“ **2c**. Die beiden Isomeren werden im Mengenverhältnis **2b** : **2c** = 4 : 1 in einer Ausbeute von 50 und 13% erhalten.

Mit diesem Ergebnis ist es geglückt, das erste Paar geometrischer Isomere in der Tricarbonyl-cyclopentadien-eisen-Reihe darzustellen. Weitere solche Paare sind durch Derivatbildung zugänglich. Die Verätherung der Alkohole mit $\text{BF}_3/\text{CH}_2\text{N}_2$ führte zu den Äthern **2f** und **g**, die für eine massenspektroskopische Untersuchung³³) gebraucht wurden. Die Tosylierung von **2b** und **c** ergab die isomeren Tosylate **2d** und **e**. Das Verhalten dieser beiden interessanten Komplexe unter Solvolysebedingungen ist der Gegenstand der nachstehenden Arbeit¹²).

²⁸) R. Pettit und G. F. Emerson, *Advances organometal. Chem.* **1**, 1 (1964); E. O. Fischer und H. Werner, *Metal π -Complexes*, Vol. 1, 1. Aufl., Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1966.

²⁹) R. K. Kochhar und R. Pettit, *J. organomet. Chem.* **6**, 272 (1966).

³⁰) C. H. DePuy, V. M. Kobal und D. H. Gibson, *J. organomet. Chem.* **13**, 266 (1968).

³¹) G. F. Grant und P. L. Pauson, *J. organomet. Chem.* **9**, 553 (1967).

³²) Identifiziert durch das IR-Spektrum; vgl. D. J. Parker und M. H. B. Stiddard, *J. chem. Soc. [London] A* **1970**, 1040.

³³) Unveröffentlichte massenspektroskopische Untersuchungen von J. Müller, H. F. Heil, G. E. Herberich, B. Mertschenk und H. Müller.

III. Spektren und Konstitution

Die Konstitution der neuen Liganden **5** und **6** und ihrer Komplexe wurde durch ¹H-NMR-Spektren und Elementaranalysen, daneben durch IR- und Massenspektren³³⁾ geklärt.

Die ¹H-NMR-Spektren können aufgrund der relativen Intensitäten und von reichem Vergleichsmaterial³⁴⁾ mühelos vollständig zugeordnet werden. Die Spektren von **5** und **6** sind in Tab. 1, die von **2a–h** in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 1. ¹H-NMR-Spektren von **5** und **6** in CCl₄ (60 MHz, 20°)



	H _a + H _b	CH ₃	R
5	3.78 s (4H) ^{a)}	8.62 s (3H)	CO ₂ C ₂ H ₅ : 6.01 q (2H), 8.83 t (3H), <i>J</i> = 7 Hz
6	3.81 s (4H)	8.83 s (3H)	CH ₂ OH: 6.62 s (2H), 6.89 s (1H) ^{b)}

^{a)} τ-Werte, gemessen gegen internes TMS, mit Multiplizität und relativer Intensität.

^{b)} Signal verbreitert.

Die vier olefinischen Protonen von **5** und **6** sind wie in Cyclopentadien³⁵⁾ selbst fast isochron, so daß dieses AA'BB'-System im Spektrum als Pseudosingulett der relativen Intensität 4 erscheint. Durch die Komplexbildung wird die Abschirmung der olefinischen Protonen erhöht, und zwar verschieden stark; sie erscheinen dann als AA'XX'-Spektrum³⁶⁾. Das erwartete Pseudotriplett der Protonen H_a und H_{a'} findet sich zwischen τ 5.23 und 5.44, das der Protonen H_b und H_{b'} dagegen zwischen τ 7.01 und 7.93. Aus der Aufspaltung der Pseudotriplets erhält man $|J_{ab} + J_{ab'}| = 5$ Hz.

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren von **2a–h** in C₆D₆ (60 MHz, 20°)

	2-H, 3-H ^{a)}	1-H, 4-H	R _{exo}	R _{endo}
2a	5.30 t ^{b)}	7.01 t	CH ₃ : 9.27 s	CO ₂ C ₂ H ₅ : 5.92 q (2H), 8.97 t (3H), <i>J</i> = 7 Hz
2b	5.26 t	7.48 t	CH ₃ : 9.32 s	CH ₂ OH: 6.38 s (2H), 8.93 s (1H)
2c	5.28 t	7.75 t	CH ₂ OH: 7.59 d (2H), 9.41 d (1H), <i>J</i> = 5 Hz	CH ₃ : 8.79 s
2d	5.44 t	7.71 t	CH ₃ : 9.39 s	CH ₂ : 5.81 s OTs: 2.19 d (2H), 3.25 d (2H), <i>J</i> = 8.5 Hz; 8.13 s (3H)
2e	5.42 t	7.93 t	CH ₂ : 7.04 s OTs: 2.39 d (2H), 3.36 d (2H), <i>J</i> = 8.5 Hz; 8.28 s (3H)	CH ₃ : 8.86 s
2f	5.23 t	7.34 t	CH ₃ : 9.26 s	CH ₂ OCH ₃ : 6.82 s (3H), 6.54 s (2H)
2g	5.25 t	7.61 t	CH ₂ OCH ₃ : 7.14 s (3H), 7.74 s (2H)	CH ₃ : 8.64 s
2h	5.22 t	7.65 t	CH ₃ : 9.50 s	CH ₃ : 8.78 s

^{a)} $|J_{1,2} + J_{1,3}| \approx 5$ Hz.

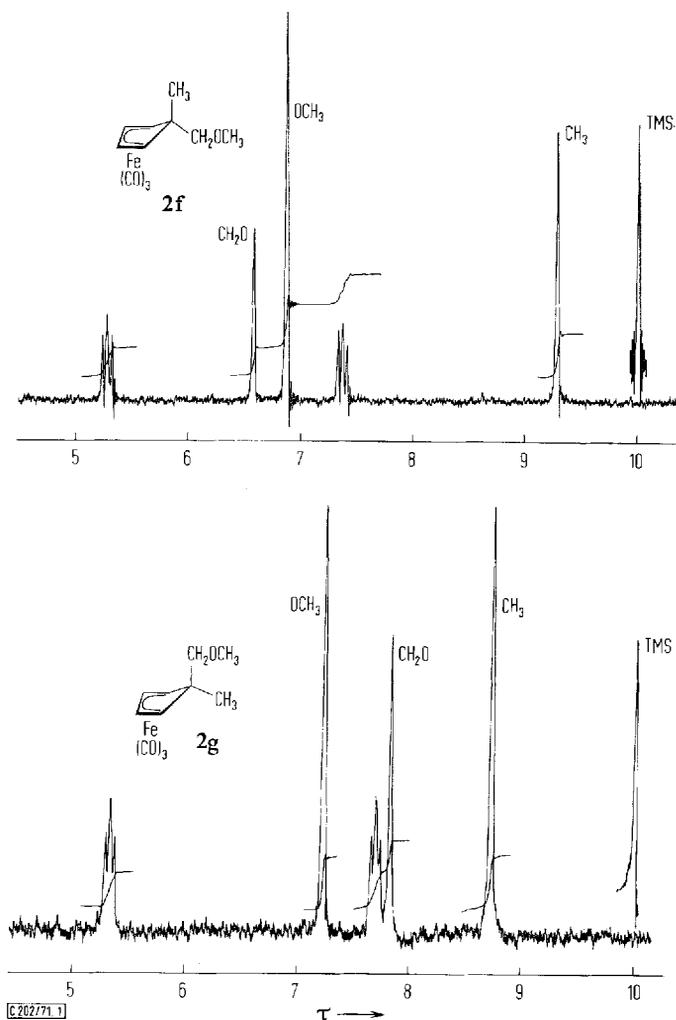
^{b)} τ-Werte, gemessen gegen internes TMS, mit Multiplizität.

³⁴⁾ M. L. Maddox, S. L. Stafford und H. D. Kaesz, *Advances organometal Chem.* **3**, 1 (1965).

³⁵⁾ G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan und J. H. Richards, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5846 (1960).

³⁶⁾ Ähnliche AA'XX'-Teilspektren werden in allen [1.2.3.4-Tetrahapto-1.3-dien]-Metall-Komplexen gefunden; vgl. l. c.³⁴⁾.

Die Substituenten R_{endo} und R_{exo} unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung beträchtlich. So erscheinen die beiden geminalen Methylgruppen von **2h** bei τ 8.78 und 9.50. Eine analoge Situation liegt bei allen Komplexen des Typs **1** vor. Es ist heute als gesichert anzusehen, daß bei gleichen Substituenten R_{endo} und R_{exo} das Signal bei höherem Feld R_{exo} , das bei niedrigerem Feld R_{endo} zugeordnet werden muß¹¹⁾. Auf dieser Basis ist die Festlegung der sterischen Anordnung der Komplexe **2a–g** einfach: In den Verbindungen **2a, b, d** und **f** wird das Singulett der Methylgruppe zwischen τ 9.26 und 9.39 beobachtet, so daß es sich um eine *exo*-Methylgruppe handeln muß, während in den Komplexen **2c, e** und **g** das Singulett der *endo*-Methylgruppe zwischen τ 8.64 und 8.86 auftritt. In gleicher Weise finden sich auch die



Abbild. NMR-Spektren von **2f** und **g** (C_6D_6 , 60 MHz, 20°)

Signale der *exo*-Methylengruppen stets bei höherem Feld als die der *endo*-Methylengruppen. Diese charakteristischen Unterschiede in den Spektren eines Paares geometrischer Isomere sind am Beispiel der Äther **2f** und **g** illustriert (Abbild.).

Während die Konstitution der Cyclopentadien-Liganden ganz aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren abgelesen werden kann, zeigen die IR-Spektren das Vorliegen der Tricarbonyl-eisen-Gruppierung. Alle Tricarbonyl-[1.3-dien]-eisen-Komplexe weisen im Bereich der ν_{CO} -Absorptionen zwei sehr starke Banden auf, eine scharfe bei höherer Frequenz und eine breite, oft in zwei Banden aufgespaltene bei niedrigerer Frequenz²⁸). Beim Tricarbonyl-butadien-eisen liegen diese sehr charakteristischen Banden bei 2053, 1985 und 1975/cm³⁷). Die entsprechenden Banden der Komplexe **2a–e** sind in Tab. 3 angegeben. Im übrigen zeigt der „*endo*-Alkohol“ **2b** die sehr breite ν_{OH} -Bande in KBr bei 3333/cm, der „*exo*-Alkohol“ **2c** dagegen bemerkenswert langwellig bei 3280/cm.

Tab. 3. ν_{CO} -Frequenzen von **2a–e** in cm^{-1}

2a	2048 ^{a)}	1978 ^{b)}	in Hexan
b	2041	1973	in Hexan
c	2044	1975	in Hexan
d	2047	1964	in KBr
e	2047	1964	in KBr

^{a)} Sehr starke, scharfe Bande. ^{b)} Sehr starke, breite Bande.

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer danken wir herzlich für sein Interesse an dieser Arbeit und für Institutsmittel. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für wertvolle Sachmittel zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Bei der Darstellung der Komplexe wurde stets unter Luftausschluß gearbeitet.

1. *2-Hydroxy-1-methyl-1-äthoxycarbonyl-cyclopentan*: Zu 126 g (0.74 Mol) *2-Oxo-1-methyl-1-äthoxycarbonyl-cyclopentan* (dargestellt durch Methylierung²⁴) von **3**) in 350 ccm absol. Äthanol gibt man bei 0° unter Rühren 10.5 g (0.277 Mol) *NaBH*₄ in 500 ccm Äthanol. Man rührt 16 Stdn. bei 15–20°, säuert mit Eisessig an, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. (12 Torr), filtriert und fraktioniert. Ausb. 102 g (80%), Sdp.₁₀ 110–115°, n_{D}^{20} 1.4555.

$^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, CCl_4): \approx 5.9 m breit (1H), 6.94 d breit ($J = 16$ Hz) (1H), 7.52 bis 8.52 m (6H), 8.85 s (3H); $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$: 5.90 q + 5.95 q (2H)²⁶, 8.73 t + 8.75 t (3H)²⁶, $J = 7$ Hz.

2. *3-Methyl-3-äthoxycarbonyl-cyclopenten-(1)* (**4**): 102 g (0.593 Mol) *2-Hydroxy-1-methyl-1-äthoxycarbonyl-cyclopentan*, 140 ccm Benzol und 37 g *P*₄*O*₁₀ werden 2 Stdn. auf 95–100° erhitzt. Dann zieht man das Benzol ab und treibt aus dem braunen Rückstand das Rohprodukt bei einer Badtemp. bis 180° aus. Redestillation ergibt 71 g (78%) **4**, Sdp.₉ 60–64°, n_{D}^{20} 1.4408.

$^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, CCl_4): 4.41 m (2H), 7.5–8.5 m (4H), 8.79 s (3H); $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$: 5.97 q (2H), 8.82 t (3H), $J = 7$ Hz.

3. *5-Brom-3-methyl-3-äthoxycarbonyl-cyclopenten-(1)*: In einem 2-l-Kolben mit Rückflußkühler und Hg-Überdruckventil werden unter N₂ 64.3 g (0.417 Mol) **4**, 80 g (0.443 Mol) *N-Brom-succinimid* und 1 g *Azoisobutyronitril* in 720 ccm absol. CCl_4 langsam auf dem Wasserbad erwärmt. Bei 65° Badtemp. springt die Reaktion mit heftigem Aufsieden an. Wenn

³⁷⁾ K. Noack, Helv. chim. Acta **45**, 1847 (1962).

alles NBS (schwerer als CCl_4) in Succinimid (leichter als CCl_4) umgewandelt ist, wird noch 15 Min. auf $65-70^\circ$ erwärmt. Dann kühlt man, filtriert das Succinimid ab und wäscht mehrfach mit CCl_4 nach. Abziehen des Lösungsmittels und Destillation ergibt 90 g (92%) Rohprodukt, Sdp.₁₀ $105-111^\circ$, n_D^{20} 1.487. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, CCl_4): 3.76 + 4.12 (2 Linien, 2H), 4.99 dd ($J = 3$ und 7.5 Hz) (1H), 6.97 dd ($J = 7.5$ und 16 Hz) (1H), 7.81 dd ($J = 3$ und 16 Hz) (1H), 8.54 s (3H); $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$: 5.87 q + 5.92 q (2H)²⁶, 8.75 t + 8.76 t (3H)²⁶, $J = 7$ Hz.

4. *5-Methyl-5-äthoxycarbonyl-cyclopentadien* (**5**): 22 g rohes *5-Brom-3-methyl-3-äthoxycarbonyl-cyclopenten-(1)* und 26.5 g basisches *Aluminiumoxid* (Firma E. Merck, Aktivitätsstufe I) werden sehr gut durchmischt und i. Wasserstrahlvak. auf dem Ölbad erhitzt. Bei $110-120^\circ$ destilliert langsam eine gelbe Flüssigkeit. Man erhitzt solange, bis das Aluminiumoxid staubtrocken ist. Das Destillat wird mit wenig wäbr. Sodalösung gewaschen. Man extrahiert die Wasserphase zweimal mit Äther, vereinigt die organische Phase mit den Ätherextrakten, trocknet mit MgSO_4 und destilliert nach Zusatz von wenig Hydrochinon. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt mit Äther über eine kurze Al_2O_3 -Säule (Aktivitätsstufe I) filtriert und erneut destilliert. Ausb. 6.9 g (48%), Sdp.₉ $58-60^\circ$, n_D^{20} 1.4535.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 71.06 H 8.08

Die Umsetzung von *5-Brom-3-methyl-3-äthoxycarbonyl-cyclopenten-(1)* mit *Kalium-tert.-butylat* in Äther ergibt bei Raumtemp. nach 40 Stdn. nur 10% **5**, in tert.-Butylalkohol nach 2 Stdn. unter Rückfluß 20% Ausb. Einwirkung von festem $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ liefert in exothermer Reaktion 28% **5**.

5. *5-Methyl-5-hydroxymethyl-cyclopentadien* (**6**): In einem 250-ccm-Kolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter legt man unter N_2 1.09 g (28.7 mMol) LiAlH_4 in 65 ccm Diäthyläther vor und tropft 7.93 g (52.1 mMol) **5** in 25 ccm Diäthyläther gerade so rasch zu, daß der Äther schwach siedet. Danach kocht man 1 Stde. unter Rückfluß, kühlt dann im Eisbad und hydrolysiert vorsichtig mit Eis. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser äthert man fünfmal aus, wäscht die vereinigten Extrakte dreimal mit wenig Wasser, trocknet mit MgSO_4 und destilliert. Das gelbliche Destillat wird in Äther über eine Silicagel-Säule filtriert und erneut destilliert unter Zusatz von wenig Hydrochinon. Ausb. 4.0 g (70%) **6**, farbloses, sehr viskoses Öl von 99proz. Reinheit (Gaschromatogramm), Sdp.₁₂ $65-66^\circ$, n_D^{20} 1.4780.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.2) Ber. C 76.33 H 9.15 Gef. C 76.69 H 9.24

6 bildet ein *Tosylat*; farblose Prismen, Schmp. 39.5° , leicht löslich in Methanol, Benzol und Diäthyläther, löslich in Pentan.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (264.3) Ber. C 63.61 H 6.10 Gef. C 63.64 H 6.02

$^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, CCl_4): 2.33 d ($J = 8.5$ Hz) (2H), 2.79 d ($J = 8.5$ Hz) (2H), 3.82 s (4H), 6.28 s (2H), 7.58 s (3H), 8.84 s (3H).

6. *Tricarbonyl-[5-exo-methyl-5-endo-äthoxycarbonyl-cyclopentadien]-eisen* (**2a**): 925 mg (6.08 mMol) **5** und 3.3 g (9.07 mMol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 45 ccm absol. Diäthyläther werden 24 Stdn. bei 20° gerührt. Die Lösung nimmt nach 3 Stdn. eine gelbliche, nach 8 Stdn. eine olivgelbe Farbe an; nach 24 Stdn. ist alles $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ umgesetzt. Nach Filtrieren über eine G4-Fritte und Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein dunkles Öl. Durch Hochvakuumdestillation bei 50° Badtemp. wird daraus ein dunkelgrünes Destillat gewonnen, das bei der Gelchromatographie an Sephadex LH20 (20° , Säule: 50 cm lang, 2 cm lichte Weite) mit Methanol in ein schneller wanderndes, gelborangefarbenes Produkt und langsamer wandernde, violettrote und violette Zonen getrennt wird. Das tiefgelbe Produkt wird mit Äther an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I; Säule: 50 cm lang, 2 cm lichte Weite, Wasserkühlung) chromatographiert

und tritt als einheitliche Zone aus. Abziehen des Äthers und Destillation i. Hochvak. bei einer Badtemp. von nicht mehr als 30° ergibt 875 mg (49%) **2a**. Gelbes Öl, leicht löslich in Methanol, Äther, Pentan und Benzol, kristallisiert bei -40° aus Pentan.

$C_{12}H_{12}FeO_5$ (292.1) Ber. C 49.35 H 4.14 Fe 19.12 Gef. C 49.15 H 4.23 Fe 19.13

7. *Tricarbonyl-[5-exo-methyl-5-endo-hydroxymethyl-cyclopentadien]-eisen (2b) und Tricarbonyl-[5-endo-methyl-5-exo-hydroxymethyl-cyclopentadien]-eisen (2c)*: 1.32 g (12.0 mMol) **6** und 7.50 g (21.1 mMol) $Fe_2(CO)_9$ werden in 75 ccm Diäthyläther 24 Std. bei 20° gerührt. Dann wird über eine G4-Fritte filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der schwarzgrüne, ölige Rückstand an Sephadex LH20 in Methanol (Säule: 60 cm lang, 2 cm lichte Weite) chromatographiert. Eine intensiv gelbe Zone tritt vor mehreren rotvioletten und violetten Zonen aus und gibt nach Entfernen des Methanols ein orange gelbes Öl. Bei einer weiteren Chromatographie an Silicagel mit Äther (Säule: 60 cm lang, 2 cm lichte Weite, Wasserkühlung) wird dieses Öl sauber in zwei Zonen getrennt, nämlich in eine intensivere, schnellere Zone A und eine schwächere, langsamere Zone B. Beide Zonen liefern beim Abziehen des Äthers gelbe Kristalle, die jeweils i. Hochvak. bei einer Badtemp. von 30–35° gegen einen wassergekühlten Finger sublimiert werden.

Zone A, „endo-Alkohol“ **2b**: Ausb. 1.5 g (50%) gelbe Nadeln, Schmp. 53°, leicht löslich in Äther, Methanol, Benzol, Aceton und CCl_4 , löslich in Pentan.

$C_{10}H_{10}FeO_4$ (250.0) Ber. C 48.04 H 4.03 Fe 22.34 Gef. C 48.30 H 4.14 Fe 22.10

Zone B, „exo-Alkohol“ **2c**: Ausb. 390 mg (13%) gelbe Nadeln, Schmp. 66–66.5°, Löslichkeit wie bei **2b**.

$C_{10}H_{10}FeO_4$ (250.0) Ber. C 48.04 H 4.03 Gef. C 47.90 H 4.07

8. *Tosylierung von 2b und 2c*: Zu 0.8 ccm Pyridin werden 410 mg (2.14 mMol) *p*-Toluolsulfochlorid und 484 mg (1.94 mMol) **2b** gegeben. Man rührt 5 Std. bei 20°, fügt dann das Gemisch von 5 g Eis und 2.5 ccm konz. Salzsäure zu, extrahiert rasch dreimal mit Benzol, wäscht die Benzolphase mit verd. Salzsäure und wäbr. Sodalmilch und trocknet mit $MgSO_4$. Nach Abziehen des Lösungsmittels sublimiert man aus dem festen, gelben Rückstand bei 40° alles Leichtflüchtige und unumgesetztes **2b** ab. Der Sublimationsrückstand wird in 50 ccm Diäthyläther aufgenommen, bei -30° auskristallisiert, dann mit Pentan mehrfach gewaschen und getrocknet. Ausb. 345 mg (44%) **2d**, gelbe Nadeln, Schmp. 147° (im geschlossenen Rohr), leicht löslich in Benzol und Aceton, löslich in Äther, wenig löslich in Methanol.

$C_{17}H_{16}FeO_6S$ (404.2) Ber. C 50.51 H 3.99 Fe 13.82 Gef. C 50.66 H 4.28 Fe 13.87

In analoger Weise wird auch das Tosylat **2e** gewonnen. Ausb. 42%, Schmp. 127–128° (Zers., im geschlossenen Röhrchen).

$C_{17}H_{16}FeO_6S$ (404.2) Ber. C 50.51 H 3.99 Fe 13.82 Gef. C 50.52 H 3.95 Fe 13.79

9. *Tricarbonyl-[5-exo-methyl-5-endo-methoxymethyl-cyclopentadien]-eisen (2f) und Tricarbonyl-[5-endo-methyl-5-exo-methoxymethyl-cyclopentadien]-eisen (2g)*: 165 mg (0.66 mMol) **2b** in 5 ccm Diäthyläther werden unter Eiskühlung mit 0.05 ccm $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ versetzt. Man tropft dann äther. Diazomethan-Lösung zu, bis starke Polymethylen-Abscheidung zu beobachten ist, rührt noch 10 Min. bei 0°, filtriert und engt auf 0.5 ccm ein. Diese Lösung wird mit Diäthyläther an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I, 20°; Säule: 20 cm lang, 2 cm lichte Weite) chromatographiert. Unumgesetztes **2b** wird am Säulenkopf zurückgehalten, **2f** tritt als einheitliche, gelbe Zone aus. Ausb. 80 mg (46%) gelbes Öl. In gleicher Weise wird auch **2c** in **2g** übergeführt; Ausb. 45% gelbes Öl. Die beiden Äther wurden durch ihre 1H -NMR-Spektren (Tab. 2 und Abbild.) und ihre Massenspektren³³⁾ identifiziert und als rein erwiesen.