

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, II¹⁾**Einfache Synthesen von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on,
Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-9-on und Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien
über Carbonyleisenkomplexe**

Rudolf Aumann* und Jochen Knecht

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster, Orléans-Ring 23

Eingegangen am 20. Mai 1975

Aus Tricarbonyl(cycloheptatrien)eisen (2) entsteht durch H^{\oplus}/H^{\ominus} -Addition und anschließende Carbonylierung Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on (8) mit 57% Gesamtausbeute. Tricarbonyl(cyclooctatetraen)eisen (10) gibt in einer vergleichbaren Reaktionsfolge Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-9-on (17) mit 62% Gesamtausbeute. Durch oxidative Spaltung von aus 10 leicht zugänglichem (Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien)tricarbonyleisen (12) mit $FeCl_3$ erhält man Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (20) isomerenfrei mit 64% Ausbeute. Die metallorganischen Zwischenprodukte dieser Reaktionen wurden vollständig charakterisiert, und es werden Mechanismen vorgeschlagen.

Organic Syntheses with Transition Metal Compounds, II¹⁾**Syntheses of Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-one, Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-9-one, and Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene via Carbonyliron Complexes**

H^{\oplus}/H^{\ominus} addition to tricarbonyl(cycloheptatriene)iron (2) followed by carbonylation gives 57% bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-one (8). Tricarbonyl(cyclooctatetraene)iron (10) in an analogous reaction sequence leads to the formation of bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-9-one (17) in 62% total yield. Oxidative decomposition of easily accessible (bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene)tricarbonyliron (12) with $FeCl_3$ gives 64% bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene (20) free of isomers. The organometallic intermediates of these reactions have been fully characterized and mechanisms are suggested.

Carbonyleisenverbindungen erweisen sich neuerdings in zunehmendem Maß als wertvolle Reagenzien für organische Synthesen²⁾. Wir berichten über experimentell einfache Darstellungsmethoden der bisher nur schwer zugänglichen, bicyclischen Verbindungen 8³⁾, 17⁴⁾ und 20⁵⁾ durch Komplexierung eines Edukts (in unserem Fall Cycloheptatrien bzw. Cyclooctatetraen) mit einem $Fe(CO)_3$ -Rest, Umwandlung des Komplexes und anschließende Abspaltung des organischen Produkts.

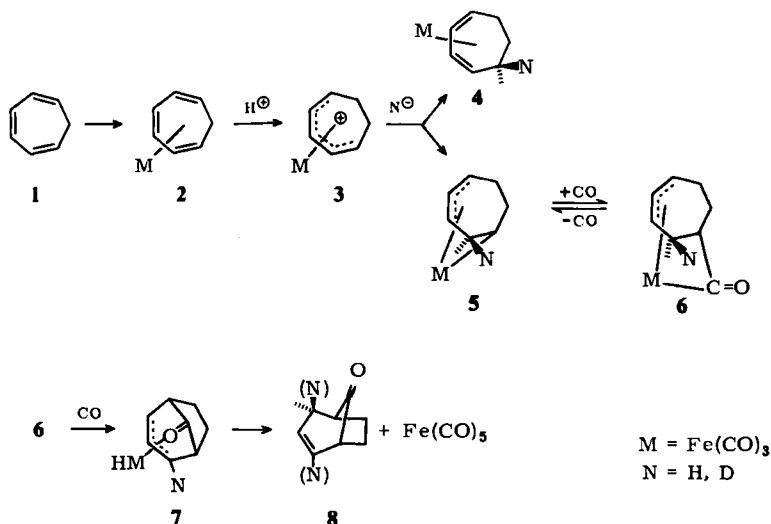
¹⁾ I. Mitteil.: R. Aumann und H. Auerbeck, J. Organomet. Chem. 85, C4 (1975).

²⁾ R. Pettit, Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res. 17, 227 (1973); J. P. Collman, S. R. Winter und D. R. Clark, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1788 (1972); M. Rosenblum, Acc. Chem. Res. 7, 122 (1974).

³⁾ C. S. Foote und R. B. Woodward, Tetrahedron 20, 687 (1964).

⁴⁾ D. I. Schuster und C. W. Kim, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7437 (1974).

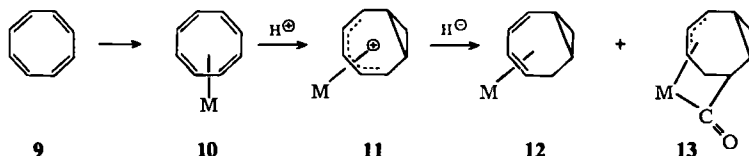
⁵⁾ W. v. E. Doering und W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).



Das aus Tricarbonyl(cycloheptatrienyl)eisen (2) leicht darstellbare Tricarbonyl(cycloheptadienyl)eisen(1+) (3)⁶⁾ gibt mit $NaBH_4$ in Eiswasser ein 1:2-Gemisch aus Tricarbonyl(1,3-cycloheptadienyl)eisen (4) und Tricarbonyl(1- σ :3-5- η -cyclohept-4-en-1,3-diyl)eisen (5) mit 90% Gesamtausbeute⁷⁾. Durch Umsetzung des Komplexgemisches mit Kohlenmonoxid im Autoklaven erhält man Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on (8) (96%, bezogen auf 5), das sich durch Säulenchromatographie auch in größerer Menge leicht rein isolieren läßt. Die Reaktion verläuft über die (bei 20°C kristallin isolierbare) Acylverbindung 6 zum dazu isomeren Hydridokomplex 7, der unter Abspaltung von Pentacarbonyleisen zu 8 zerfällt. Für das Auftreten der symmetrischen Zwischenstufe 7⁸⁾ spricht folgende Beobachtung: 3 gibt mit $NaBD_4$ die in 2-*exo*-Stellung deuterierte Verbindung 5 ($N = D$). Bei Carbonylierung entsteht daraus monodeuteriertes 8, das eine 1:1-Verteilung von Deuterium zwischen den Positionen 2 und 4 aufweist.

Mit der Reaktionsfolge 1 \rightarrow 8 vergleichbar ist die Synthese von Bicyclo[4.2.1]non-2-en-9-on aus 1,5-Cyclooctadien⁹⁾.

Besonders interessant ist die Synthese des [3.3.1]-Ketons 17 aus Cyclooctatetraen. Durch H^+ / H^+ -Addition an Tricarbonyl(cyclooctatetraenyl)eisen (10) erhält man 90% eines



⁶⁾ H. J. Dauben und D. J. Bertelli, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 497 (1961); R. B. King, Organometallic Syntheses, 1. Aufl., Vol. 1, S. 142, Academic Press, New York und London 1965.

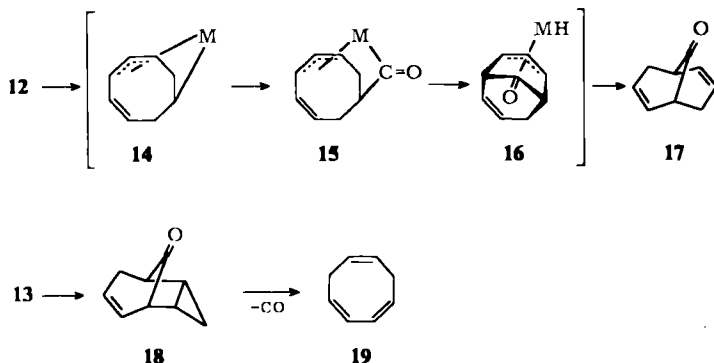
⁷⁾ R. Aumann, J. Organomet. Chem. **47**, C29 (1973); vgl. M. Sternberg, Diplomarbeit, Univ. Münster 1974.

⁸⁾ Vgl. dazu z. B. C. P. Casey und C. R. Cyr, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2248 (1973).

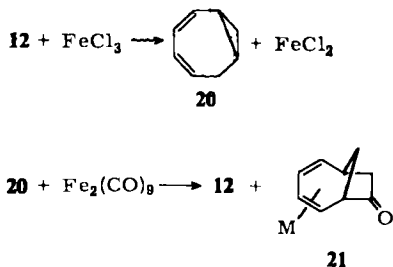
⁹⁾ F. A. Cotton, M. D. LaPrade, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4624 (1971).

5:1-Gemisches aus (Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien)tricarbonylisen (**12**)^{10,11)} und dem Acylkomplex **13**¹¹⁾.

Bei Umsetzung dieses Komplexgemisches mit CO entstehen aus **12** über die Zwischenstufen **14**¹²⁾, **15** und **16** 92% Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-9-on (**17**) und aus **13** vermutlich über intermediär gebildetes *endo*-Tricyclo[3.3.1.0^{2,4}]non-6-en-9-on (**18**) 1,3,6-Cyclooctatrien (**19**).



Von präparativ großem Nutzen ist auch die oxidative Zersetzung von **12** mit FeCl_3 in Äther, wobei sich unter lebhafter Gasentwicklung und Abscheidung von FeCl_2 64% Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**20**) bilden. Da sich **20** durch einfache Destillation isomerenfrei isolieren läßt, eignet sich die Methode zur raschen und gefahrlosen⁵⁾ Gewinnung größerer Mengen dieser Verbindung.



Interessanterweise gibt **20** bei erneuter Komplexbildung mit Enneacarbonyldisen neben dem erwarteten Komplex **12** in ca. 10proz. Ausbeute (Bicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien-7-on)tricarbonylisen (**21**), aus dem sich mit CO glatt das unseres Wissens bisher unbekannte Bicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien-7-on freisetzen läßt¹³⁾.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken der *BASF AG* für die Überlassung von Cyclooctatetraen.

¹⁰⁾ A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1962**, 4821; G. N. Schrauzer, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2966 (1961).

¹¹⁾ R. Aumann, Angew. Chem. **85**, 628 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 574 (1973).

¹²⁾ **14** tritt vermutlich als Zwischenstufe bei der entarteten Valenzisomerisierung von **12** auf (siehe l. c.¹¹⁾); R. Aumann, Chem. Ber. **109**, 168 (1976), vorstehend.

¹³⁾ R. Aumann und J. Knecht, unveröffentlicht.

Experimenteller Teil

1. *Tricarbonyl(4-cyclohepten-1,3-diyl)eisen (5)*, die *Acylverbindung 6* und *Tricarbonyl(1,3-cycloheptadien)eisen (4)*: In einem 500-ml-Erlenmeyerkolben mit 50 g Eis, 50 ml Wasser, 100 ml Äther und 2.0 g (52.9 mmol) NaBH_4 gibt man unter kräftigem Umschwenken portionsweise insgesamt 10.0 g (31.3 mmol) 3^6 . Man setzt noch etwas Eis zu und rührt lebhaft, bis die Gasentwicklung aufhört (ca. 1 h). Die organische Phase wird dann mit 100 ml Äther verdünnt, abgetrennt, mit 100 ml Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und vollständig eingedampft ($15^\circ\text{C}/15$ Torr). Es bleiben 6.6 g (90%) eines gelben Öls zurück, das **5** und **4**⁷ im Verhältnis 2:1 enthält und ohne Trennung weiterverarbeitet werden kann. **5** kann leicht rein isoliert werden, wenn man eine 30proz. Pentanlösung des Gemisches unter 80 at CO bei 25°C 2 Tage stehenläßt, wobei **6** in gelben Schuppen auskristallisiert (61%). Die Kristalle sind bei -15°C unter Stickstoffatmosphäre jahrelang beständig, sie zerfallen jedoch ab 20°C i. Vak. (12 Torr), ab 30°C in Lösung unter Normaldruck quantitativ zu der leicht flüchtigen Verbindung **5** (Schmp. $61-63^\circ\text{C}$, aus Methanol bei -60°C) und CO. **6** zeigt keinen scharfen Schmp., sondern sintert ab 60°C allmählich.

5: IR (Hexan): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2048, 1996, 1988 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\tau = 5.45$ (m, 5-H), 6.25 (m, 3-, 4-H), 7.45 (m, 2- H^{endo}), 7.9–8.3 (m, 2- H^{exo} , 6-, 6', 7-, 7'-H), 8.96 (m, 1-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ_{TMS} 216.2, 215.6, 204.0 ppm (FeCO); 97.0, 78.6, 60.9 (π -Allyl-C); 44.8, 35.2, 25.2 (Methylen-C); 14.0 (Fe- σC). — MS (70 eV): $m/e = 234$ (23%, M^+), 206 (44, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 178 (38, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 176 (11, $\text{M}^+ - 2\text{CO} - 2\text{H}$), 150 (56, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 148 (100, $\text{M}^+ - 3\text{CO} - 2\text{H}$), 134 (38, $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{C}_2\text{H}_2$), 94 (36, $\text{C}_7\text{H}_{10}^+$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FeO}_3$ (234.0) Ber. C 51.32 H 4.31 Gef. C 51.40 H 4.42

6: IR (Hexan, mit CO gesättigt): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2061, 1997 cm^{-1} ; in KBr: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1635 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\tau = 5.41$ (m, 5-H), 5.93 (t, 4-H), 6.15 (m, 3-H), 7.9–8.4, 8.75 (m, 1-, 2,2'-, 6-*exo*, 7-, 7'-H), 9.49 (d, t, 6- H^{endo}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ_{TMS} = 242.2 ppm (Fe-CO-); 212.1, 211.2, 205.0 (FeCO); 91.5, 84.3, 73.2 (π -Allyl-C); 54.4 (C-CO-Fe); 36.2, 29.3, 27.0 (Methylen-C).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeO}_4$ (262.1) Ber. C 50.42 H 3.85 Gef. C 50.63 H 4.00

2. *Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on (8)*: 5.3 g (22.6 mmol) 2:1-Gemisch aus **5** und **4** in 10 ml Benzol werden im Autoklaven unter 80 at CO 4 h auf 80°C erwärmt. Die Lösung wird anschließend eingedampft ($30^\circ\text{C}/15$ Torr) und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Säule 70×2 cm). Mit Petroläther läßt sich eine gelbe Zone mit nicht umgesetztem **4** eluieren. Anschließende Elution mit Äther ergibt 1.6 g **8** (96%, bezogen auf **5**) als farbloses Öl. Sdp. $55^\circ\text{C}/3$ Torr (Lit.³⁾ $69-70^\circ\text{C}/5$ Torr). $n_D^{24} = 1.4961$ (Lit.³⁾ $n_D^{25} = 1.4951$.

IR (CCl_4): 1758, 1635, 1189, 1115, 1053 cm^{-1} (Lit.³⁾ 1758, 1634, 1189, 1115, 1052 cm^{-1} . — UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 293$ nm (Lit.³⁾ 293 nm). — $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): $\tau = 4.15$ (m, 2-H), 4.45 (m, 3-H), 7.05 (br. d, 4- H^{endo}), 7.48 (br. d, 4- H^{exo}), 7.4–8.3 (m, 1-, 5-, 6-, 6', 7-, 7'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta_{\text{TMS}} = 214.7$ ppm (C=O); 133.1, 125.4 (olefin. C); 45.1, 43.4, 42.4 (Brückenkopf- und Allyl-C); 30.2, 25.7 (Methylen-C).

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. $175-176^\circ\text{C}$ (Lit.³⁾ $175-176^\circ\text{C}$).

3. *[2-D₁]- und [4-D₁]-Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on ([D₁]-8)*: 3.02 g (9.4 mmol) **3** werden, wie unter 1. beschrieben, mit 0.50 g (11.9 mmol) NaBD_4 zu 1.88 g (81%) Komplexgemisch aus $[\text{D}_1]\text{-4}$ und $[\text{D}_1]\text{-5}$ umgesetzt. Nach Carbonylierung im Autoklaven (vgl. 2) erhält man daraus 580 mg (90%, bezogen auf $[\text{D}_1]\text{-5}$) $[\text{D}_1]\text{-8}$. Die Gleichverteilung des Deuteriums zwischen den Positionen 2 und 4-*exo* wurde durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\text{D}_1]\text{-8}$ und **8** ermittelt. Die Resonanzlinien von 2-H und 4- H^{exo} zeigen bei unverändertem Aufspaltungsmuster nur noch die halbe Intensität. Die Signale von 3-H und 4- H^{endo} weisen bei gleichbleibenden Intensitäten eine deutliche Änderung ihres Aufspaltungsmusters, bedingt durch den partiellen Fortfall der vicinalen bzw. geminalen H-Kopplungen, auf.

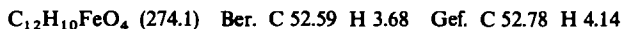
4. *Tricarbonyl(cyclooctatetraen)eisen (10)*: Die Darstellung erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift¹⁴⁾. 20.0 g (192.0 mmol) Cyclooctatetraen, 90.8 g (249.0 mmol) Enneacarbonyldieisen und 250 ml Benzol werden in einem 500-ml-Rundkolben sorgfältig im Wasserstrahlvakuum entgast und anschließend unter lebhaftem Rühren auf 65°C erwärmt. Im Abstand von ca. 3 min wird das gebildete CO durch kurzzeitiges Abpumpen im Wasserstrahlvakuum entfernt. Nach ca. 15 min ist das Enneacarbonyldieisen vollständig in Lösung gegangen. Die tiefrote Lösung wird nun eingedampft (30°C/15 Torr). Der kristalline Rückstand (44 g), der außer 10 noch geringe Mengen zweikerniger Carbonyl(cyclooctatetraen)eisenkomplexe enthält¹⁵⁾, kann zur Synthese von 11 direkt verwendet werden. Reines 10 läßt sich durch Umkristallisieren aus Pentan und nachfolgende Sublimation gewinnen (70°C/0.001 Torr). Schmp. 93°C (Lit.¹⁴⁾ 93–95°C). Ausb. 40.4 g (86%) (Lit.¹⁴⁾ 60%). – IR (Hexan): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2051, 1996, 1984 cm^{-1} (Lit.¹⁴⁾, CS_2 : 2058, 1992 cm^{-1}). – ¹H-NMR (CS_2): $\tau = 4.82$ (s) (Lit.¹⁴⁾ 4.82).

5. (*Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dienyl*)tricarbonyleisen-tetrafluoroborat (11 · BF₄): Die Darstellung erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift¹⁰⁾. Zu einer Lösung von 15.0 g (61.5 mmol) 10 in 65 ml Acetanhydrid und 50 ml Äther tropft man 12.5 ml einer 35 proz. HBF₄-Lösung (61.5 mmol), wobei die Reaktionstemperatur durch Kühlen mit dem Eisbad zwischen 20 und 30°C gehalten wird (Vorsicht! Die stark exotherme Reaktion setzt mit anfänglicher Verzögerung ein). Es scheiden sich hellgelbe Kristalle von 11 ab (ca. 6 g), die abfiltriert und mit Äther gewaschen werden. Durch Einengen des Filtrats (40°C/15 Torr) auf ca. 20 ml und Zugabe von 200 ml Äther erhält man eine Nachfällung von ca. 12 g 11. Gesamtausb. 18.4 g (90%). Schmp. ab 180°C (Zers.) (Lit.¹⁰⁾ 150°C, Zers.).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2110, 2052, 1985 cm^{-1} (Lit.¹⁰⁾, Nujol: 2108, 2055 cm^{-1}). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): $\tau = 1.84$ (m, 4-H), 4.20 (m, 2-, 3-, 5-, 6-H), 7.30 (m, 1-, 7-H), 8.56 (m, 8-H^{anti}), 8.75 (m, 8-H^{syn}) (Lit.¹⁰), H₂SO₄: 2.26 (m, 4-H), 4.26 (m, 2-, 3-, 5-, 6-H), 7.48 (m, 1-, 7-H), 8.47 und 8.65 (m, 8-H^{syn}, 8-H^{anti}).

6. (*Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien*)tricarbonyleisen (12) und die Acylform 13 des (*Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-4,6-diy*)tricarbonyleisens: 49.0 g (147.6 mmol) 11 werden, wie unter 1. beschrieben, mit 10.0 g (264.1 mmol) NaBH₄ umgesetzt. Das nach Einengen der organischen Phase verbleibende Öl (33.4 g, 90%) enthält 12 und 13 im Verhältnis 5 : 1. Dieses Gemisch kann für die Darstellung von 17 direkt verwendet werden. Zur Trennung von 12 und 13 nimmt man in 100 ml Pentan auf und kühlt die Lösung 24 h auf –60°C. Dabei kristallisiert fast reines 13 aus, das durch zweimaliges Umkristallisieren aus Pentan analysenrein gewonnen wird. Schmp. 86–87°C (Zers.).

13: IR (Hexan, mit CO gesättigt): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2062, 2004 cm^{-1} ; in KBr: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1640 cm^{-1} . – ¹H-NMR (C₆H₆): $\tau = 5.55$ (m, 2-, 4-H), 6.15 (t, 3-H), 7.50 (t, 6-H), 8.50 („ddd“, 5-H^{endo}), 8.96 (m, 5-H^{exo}), 9.05 (m, 1-, 7-H), 9.84 („ddd“, 8-H^{anti}), 10.40 („ddd“, 8-H^{syn}). – ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta_{\text{TMS}} = 248.5$ ppm (Fe–CO–); 211.7 (d), 205.8 (Fe–C≡O); 84.8, 77.4 (π -Allyl-C); 58.2 (C–CO–Fe); 27.3 (Methylen-C); 21.2, 11.9 (tert. Cyclopropyl-C); 15.6 (sek. Cyclopropyl-C). – MS (70 eV): $m/e = 274$ (0.6%, M⁺), 218 (43, M⁺ – 2CO), 190 (64, M⁺ – 3CO), 162 (88, M⁺ – 4CO), 134 (100, M⁺ – 3CO – Fe), 121 (26, (C₅H₅)Fe⁺), 91 (25, C₇H₇⁺).



Die Mutterlauge wird an Kieselgel chromatographiert (Säule 40 × 3 cm), wobei 12 mit Petroläther und restliches 13 mit Äther eluiert werden. Gesamtausb. an 13 7.3 g (18%), Ausb. an 12 26.1 g (72%) (Lit.¹⁰⁾ 16%). Schmp. 39°C (Lit.¹⁰⁾ 36.5°C).

¹⁴⁾ R. B. King, *Organometallic Syntheses*, 1. Aufl., Vol. 1, S. 126, Academic Press, New York und London 1965.

¹⁵⁾ T. A. Manuel und F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.*, London 1959, 90; *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 366 (1960).

12: IR (Hexan): $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ 2048, 1996, 1988, 1977 cm^{-1} (Das Auftreten von vier Signalen läßt auf ein Rotamerengleichgewicht schließen) (Lit.¹⁰), CS_2 : 2025, 1965, 1920 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\tau = 5.43$ (m, 3-, 4-H), 6.58 (t, 2-H), 7.24 (m, 5-H), 7.94 (m, 6- $\text{H}^{\text{exo,endo}}$), 8.96 (m, 1-H), 9.54 (m, 7-H, 8- H^{anti}), 10.46 (m, 8- H^{syn}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta_{\text{TMS}} = 212.1$ ppm ($\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{O}$); 88.1, 85.5 (innere Dien-C); 64.2, 59.5 (äußere Dien-C); 24.0 (Methylen-C); 18.0, 14.6, 14.0 (Cyclopropyl-C). — MS (70 eV): $m/e = 246$ (2% M^+), 218 (29, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 190 (22, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 162 (48, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 134 (100, $\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{Fe}$), 121 (15, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^+$), 91 (21, C_7H_7^+).

7. Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-9-on (17): 3.0 g (12.2 mmol) **12** werden, wie unter 2. beschrieben, im Autoklaven mit CO umgesetzt (130 at, 90°C, 20 h). Man ersetzt das Lösungsmittel durch 10 ml Pentan. Bei -15°C kristallisieren 1.2 g farblose Schuppen. Schmp. 45–46°C (aus Pentan) (Lit.⁴): farbloses Öl). Bei Aufarbeitung der Mutterlauge erhält man insgesamt 1.54 g (92%).

IR (KBr): 3035, 2920, 2850, 1720, 1420, 1335, 1295, 1095, 1035, 905, 710, 695 cm^{-1} (Lit.⁴), Film: 3050, 2950, 2910, 2850, 1735, 1440, 1280, 1240, 1115, 1050, 810, 730, 710, 670 cm^{-1} . — UV (Methanol): λ_{max} 288 nm (sehr schwache Extinktion) (Lit.⁴) Schulter bei 320 nm). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\tau = 4.47$ (m, 2-, 3-, 6-, 7-H), 7.19 (br. s, 1-, 5-H), 7.57 („dd“, 4- H^{exo} , 8- H^{exo}), 7.89 (br. d, 4- H^{endo} , 8- H^{endo}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta_{\text{TMS}} = 210.8$ ppm (C=O); 130.6, 125.6 (olefin. C); 46.5 (Brückenkopf-C); 35.9 (Methylen-C). — MS (70 eV): $m/e = 134$ (74% M^+), 106 (34, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 91 (100, C_7H_7^+).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ (134.2) Ber. C 80.57 H 7.51 Gef. C 80.83 H 7.60

Zur Darstellung von **17** kann das unter 6. beschriebene 5:1-Gemisch aus **12** und **13** direkt carbonyliert werden. In diesem Fall werden die Reaktionsprodukte **17** und **19** an Kieselgel (Säule 30 × 2 cm) getrennt. **19** läßt sich mit Petroläther, **17** mit Äther eluieren. Die Identifizierung von **19** erfolgt durch Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit dem von authent. Material.

8. Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (20): Zu 10.0 g (40.7 mmol) **12** in 100 ml Äther wird bei 20°C unter Rühren eine Lösung von 44.0 g (163.0 mmol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 200 ml Äther getropft und anschließend bis zur Beendigung der Gasentwicklung im Wasserbad auf 40°C erwärmt. Man filtriert das dabei ausfallende FeCl_2 ab, wäscht die Ätherlösung dreimal mit je 100 ml Wasser neutral und trocknet mit MgSO_4 . Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei Normaldruck wird der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert. 2.75 g (64%), Sdp. 36°C/15 Torr (Lit.¹⁶) 56°C/50 Torr). $n_D^{26} = 1.5202$.

IR (Film): 3050, 2990, 2910, 2870, 2820, 1595, 1435, 1075, 1035, 1020, 915, 860, 850, 825, 795, 740, 715, 690, 670 cm^{-1} (Lit.⁵) 3080, 3025, 2940, 2890, 2845, 1610, 1445, 1130, 1080, 1045, 1020, 920, 860, 840, 805, 770, 750, 720, 690 cm^{-1}). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6 = 10:1$): $\tau = 3.88$ (dd, 2-H), 4.10–4.55 (m, 3-, 4-, 5-H), 7.42 (br. d, 6- H^{exo}), 7.55–7.85 (Fünf-Linien-Muster, 6- H^{endo}), 8.35 (m, 7-H), 8.75 bis 9.05 (m, 1-H, 8- H^{syn}), 9.48 (m, 8- H^{anti}) [Lit.¹⁶] (CCl_4): 3.77 (q, 1 H), 4.32 (m, 3 H), 7.58 (m, 2 H), 8.32 (m, 1 H), 8.92 (m, 2 H), 9.47 (m, 1 H)]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta_{\text{TMS}} = 135.6, 130.8, 129.3, 125.0$ ppm (olefin. C); 29.1 (Methylen-C); 32.6, 16.0 (tert. Cyclopropyl-C); 6.8 (sek. Cyclopropyl-C). — UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 263$ nm (Lit.⁵) 258 nm).

¹⁶ M. Brookhart, R. E. Dedmond und B. F. Lewis, J. Organomet. Chem. **72**, 239 (1974).