

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 4¹⁾

Neue C₁₁H₁₀O- und C₁₂H₁₀O₂-Ketone aus Bullvalen via Carbonyleisenkomplexe

Rudolf Aumann

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

Eingegangen am 3. Juni 1976

Durch Carbonylierung der aus Bullvalen (1) leicht zugänglichen Carbonyleisenkomplexe 2 und 3 erhält man in guten Ausbeuten tri- und tetracyclische C₁₁H₁₀O- bzw. C₁₂H₁₀O₂-Ketone. So läßt sich aus 2 mit Kohlenmonoxid unter selektiver Verdrängung der π -Allyl, σ -gebundenen Tricarbonyleisengruppe der Tricarbonyleisenkomplex 4 des Tricyclo[5.4.0.0^{4,9}]undeca-2,5,10-trien-8-ons (5) gewinnen. Durch oxidative Zersetzung mit Eisen(III)-chlorid kann aus 4 das thermolabile Keton 5 freigesetzt werden. 5 isomerisiert bei 55°C unter Cope-Umlagerung zu Tricyclo[5.4.0.0^{2,11}]undeca-3,5,9-trien-8-on (6), das seinerseits bei 110°C durch eine Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung Tricyclo[5.4.0.0^{2,9}]undeca-3,5,10-trien-8-on (7) ergibt. Im Gegensatz zu freiem 5 isomerisiert der korrespondierende Dien-Komplex 4 bei 110°C formal unter 1,2-Verschiebung einer C–C-Bindung zum π -Allyl, σ -Komplex 9, aus dem durch Carbonylierung Tetracyclo[6.3.1.0^{2,7}.0^{4,9}]dodeca-5,10-dien-3,12-dion (10) zugänglich ist. Wird 4 in Gegenwart von freiem Kohlenmonoxid und Spuren Säure isomerisiert, so entsteht jedoch ausschließlich Tetracyclo[5.4.0.0^{3,8}.0^{2,11}]undeca-4,9-dien-6-on (12). Es wird gezeigt, daß als Vorstufe von 12 der π -Allyl, σ -Komplex 11 in Frage kommt, der möglicherweise über die dipolare Zwischenstufe 8 mit 9 im Gleichgewicht steht. Durch Carbonylierung von 3 läßt sich Tetracyclo[6.3.1.0^{2,7}.0^{4,11}]dodeca-5,9-dien-3,12-dion (13) gewinnen.

Organic Syntheses by Means of Transition Metal Complexes, 4¹⁾

New C₁₁H₁₀O- and C₁₂H₁₀O₂ Ketones from Bullvalene via Carbonyl Iron Complexes

On carbonylation of the carbonyl iron complexes 2 and 3, which are easily accessible from bullvalene (1), tri- and tetracyclic C₁₁H₁₀O- or C₁₂H₁₀O₂ ketones are obtained in good yields. Thus 2 can be carbonylated with selective replacement of the π -allyl, σ -bonded tricarbonyl iron group by CO to give the tricarbonyl iron complex 4 of tricyclo[5.4.0.0^{4,9}]undeca-2,5,10-triene-8-one (5). Oxidative decomposition of 4 with FeCl₃ affords the thermally unstable ketone 5. At 55°C 5 isomerises by Cope rearrangement to tricyclo[5.4.0.0^{2,11}]undeca-3,5,9-triene-8-one (6), which further isomerises at 110°C by a vinylcyclopropane-cyclopentene rearrangement to give tricyclo[5.4.0.0^{2,9}]undeca-3,5,10-triene-8-one (7). In contrast to uncomplexed 5, the corresponding diene complex 4 at 110°C rearranges formally by a 1,2-migration of a C–C bond affording the π -allyl, σ complex 9, from which on carbonylation tetracyclo[6.3.1.0^{2,7}.0^{4,9}]dodeca-5,10-diene-3,12-dione (10) can be obtained. Isomerisation of 4 in the presence of free carbon monoxide and a trace of acid however gives tetracyclo[5.4.0.0^{3,8}.0^{2,11}]undeca-4,9-diene-6-one (12) exclusively. It is assumed, that 12 is formed *via* the π -allyl, σ complex 11, which may exist in equilibrium with 9 by the dipolar intermediate 8. Carbonylation of 3 affords tetracyclo[6.3.1.0^{2,7}.0^{4,11}]dodeca-5,9-diene-3,12-dione (13).

Auf der Suche nach neuen, leistungsfähigen Syntheseverfahren befassen sich auch organische Chemiker in zunehmendem Maß mit der Chemie von Übergangsmetallorganen. Für eine stöchiometrische Reaktionsführung von Interesse sind vor allem solche Übergangsmetallverbindungen, die billig und leicht handhabbar sind und eine relativ niedrige Toxizität aufweisen. Eisencarbonylverbindungen erfüllen diese Forderungen weitgehend und werden daher für unsere Untersuchungen bevorzugt eingesetzt. Wir verwenden Eisencarbonylreste als Schutzgruppen, ferner als Zentren für Insertionsreaktionen, als Zentren für Isomerisierungsreaktionen sowie als Redox-Zentren für oxidative Additions- und reduktive Eliminierungsreaktionen. Die Nützlichkeit von Eisencarbonylverbindungen für organische Synthesen sei nachfolgend an Beispielen der Darstellung neuer, cyclischer $C_{11}H_{10}O$ - und $C_{12}H_{10}O_2$ -Ketone **5**, **6**, **7** bzw. **10** und **13** aus Bullvalen (**1**) demonstriert. Ketone dieses Typs haben kürzlich in theoretischer Hinsicht großes Interesse erfahren²⁾.

Durch Umsetzung von Bullvalen (**1**) mit $Fe_2(CO)_9$ lassen sich die Carbonyleisen-Komplexe **2** und **3** gewinnen³⁾. Diese enthalten π -Allyl, σ -C-Tricarbonyleiseneinheiten, aus denen unter Kohlenmonoxiddruck Cyclohex-3-enon-Systeme entstehen⁴⁾. Der stufenweise Verlauf dieser Umwandlung wurde an einem Modellsystem – dem aus Vinylcyclopropan und Pentacarbonyleisen photochemisch erzeugten π -Allyl, σ -Komplex – aufgeklärt⁵⁾. Im ersten Reaktionsschritt wird durch Addition von CO am Eisen und nachfolgende Insertion in die Fe–C- σ -Bindung ein Acylkomplex gebildet. Durch Addition eines weiteren CO am Eisen geht die π -Allylbindung in eine σ -Allylbindung über, an der nunmehr ein drittes Molekül CO unter Ausbildung eines cyclischen Bisacylkomplexes eingebaut wird.

Nach Addition von insgesamt drei, in einigen Fällen bereits nach Einbau von zwei Molekülen CO (s. u.), erfolgt die reduktive Eliminierung von $Fe(CO)_5$ unter Verbrückung der endständigen Kohlenstoffatome des Systems durch eine Carbonylbrücke bzw. eine σ -Bindung. Durch Anwendung dieses Synthesepinzips sollte sich aus **2** ein C_{11} -Keton, aus **3** ein C_{12} -Diketon darstellen lassen¹⁾.

Synthese und thermische Isomerisierung der $C_{11}H_{10}O$ -Ketone **5**, **6** und **7**

Durch Carbonylierung von **2** bei 80–85°C erhält man in 89proz. Ausbeute Tricarbonyl(tricyclo[5.4.0.0^{4,9}]undeca-2,5,10-trien-8-on)eisen (**4**). Bei dieser Reaktion gelingt also die selektive Abspaltung des π -Allyl, σ -C-Tricarbonyleisenrests unter Erhaltung der Dien-Tricarbonyleisengruppe⁶⁾. Für die Synthese von **5** ist dies von entscheidender Bedeutung, da der Dien-Tricarbonylrest in **4** als Schutzgruppe fungiert. Letzteres wird sofort deutlich, wenn man durch oxidative Zersetzung von **4** mittels Eisen(III)-chlorid

¹⁾ 3. Mitteil.: R. Aumann, Angew. Chem. **88**, 375 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 376 (1976).

²⁾ Vgl. M. J. Goldstein und S.-H. Dai, Tetrahedron Lett. **1974**, 535; T. J. Groves und K. W. Ma, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4435 (1975), sowie Tetrahedron Lett. **1975**, 1141.

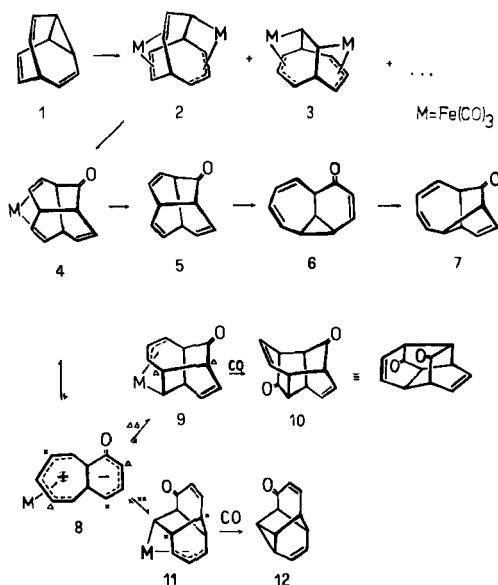
³⁾ R. Aumann, Chem. Ber. **108**, 1974 (1975).

⁴⁾ ^{4a)} R. Victor, R. Ben-Shoshan und S. Sarel, Tetrahedron Lett. **1970**, 4253. – ^{4b)} R. Aumann und J. Knecht, Chem. Ber. **109**, 174 (1976).

⁵⁾ R. Aumann, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2631 (1974).

⁶⁾ Vergleichbar hiermit ist z. B. die Carbonylierung von Tricarbonyl(bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien)eisen, die ausschließlich zu Bicyclo[3.3.1]nonadienon, nicht jedoch zu Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien führt^{4b)}.

in Ether das Tricyclo[5.4.0.0^{4,9}]undeca-2,5,10-trien-8-on (5) freisetzt (Ausb. 80%). 5 läßt sich zwar in kristalliner Form isolieren, ist jedoch sehr thermolabil und isomerisiert in Lösung bei 55°C innerhalb 1 h durch Cope-Umlagerung glatt zu Tricyclo[5.4.0.0^{2,11}]undeca-3,5,9-trien-8-on (6), das sich ebenfalls kristallin isolieren läßt. Die treibende Kraft dieser Umlagerung ist vermutlich die Ausbildung des konjugierten π -Systems in 6. Interessanterweise ist auch 6 thermolabil und isomerisiert bereits bei 110°C durch Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung glatt zu Tricyclo[5.4.0.0^{2,9}]undeca-3,5,10-trien-8-on (7). 7 stellt somit die Endstufe der thermischen Isomerisierung von 5 dar. So lassen sich durch Carbonylierung des Bullvalenderivats 2 über den einkernigen Carbonylisenkomplex 4 stufenweise die C₁₁-Ketone 5, 6 und 7 herstellen.



Thermische Isomerisierung des Dien-Komplexes 4 sowie Carbonylierung des dabei entstehenden π -Allyl, σ -Komplexes 9

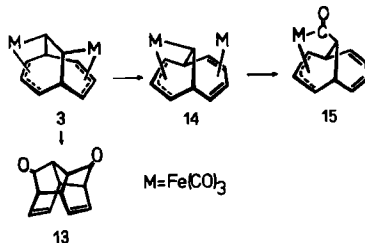
Bei 100°C isomerisiert der Dien-Komplex 4 in Benzol unter sorgfältigem Luftausschluß langsam aber vollständig zum π -Allyl, σ -Komplex 9. Die beim freien Ketonliganden 5 beobachtete Cope-Umlagerung wird im Komplex also durch den Metallrest unterbunden. Im Komplex erfolgt vielmehr (formal) eine 1,2-Verschiebung einer σ -Bindung. Möglicherweise wird dabei eine dipolare Zwischenstufe 8 durchlaufen, in der das Heptadienylsystem durch den Tricarbonylisenrest, das Allylanion zusätzlich durch die Carbonylgruppe stabilisiert ist. Die Verknüpfung der im Formelbild von 8 durch Dreiecke gekennzeichneten Kohlenstoffatome führt zu 9. Die σ -Bindung wird dabei zwischen Zentren höchster Nucleophilie und Elektrophilie des Systems ausgebildet⁷⁾. Zudem erfordert dieser Reaktionsverlauf eine nur geringfügige Änderung der Geometrie des

⁷⁾ R. Aumann, J. Organomet. Chem. 47, C29–C32 (1973).

Gesamtsystems, wohingegen die Verknüpfung der mit Sternchen bezeichneten C-Atome eine größere konformative Änderung zur Folge hätte, was man anhand von Modellbetrachtungen ersehen kann. Trotzdem gelingt es, durch Wahl geeigneter Bedingungen den Reaktionsverlauf in der einen bzw. anderen Richtung zu steuern. Isomerisiert man nämlich den Dien-Komplex **4** in Gegenwart von freiem Kohlenmonoxid oder Spuren von Säuren oder Luftsauerstoff, die eine partielle Zersetzung des Komplexes unter Freisetzung von CO bewirken, so erhält man in glatter Reaktion das bereits bekannte Keton **12**⁸⁾. Es konnte gezeigt werden, daß der π -Allyl, σ -Komplex **11**, den man durch unabhängige Synthese aus **12** herstellen kann, unter Carbonylierungsbedingungen rasch zu **12** zerfällt. Letzteres mag zunächst überraschen, da man nach dem oben beschriebenen Reaktionsverlauf einen Einbau von Kohlenmonoxid in den Liganden erwarten würde. Inzwischen sind aber bereits mehrere Reaktionen bekannt, bei denen π -Allyl, σ -Komplexe des Eisens unter Carbonylierungsbedingungen zu Vinylcyclopropansystemen zerfallen⁹⁾. Dies scheint besonders bei „starren“ Ringliganden der Fall zu sein. Es ist also durchaus möglich, daß bei der Isomerisierung von **4** unter Carbonylierungsbedingungen das Keton **12** über den π -Allyl, σ -Komplex **11** gebildet wird, der über die Zwischenstufe **8** mit **9** im Gleichgewicht steht. Da **9** erst unter drastischen Bedingungen (130 at CO, 110°C, 3d) zu **10** carbonyliert wird, wohingegen der Zerfall von **11** zu **12** unter milderen Reaktionsbedingungen erfolgt, also **11** kinetisch wesentlich labiler als **9** ist, entsteht hierbei nur **12**. Die Synthese des tetracyclischen Diketons **10** aus **4** läßt sich dementsprechend nur in zwei Stufen erreichen. In der ersten Stufe wird unter Ausschluß von freiem Kohlenmonoxid **4** zu **9** isomerisiert. Diese Isomerisierung erfolgt vollständig, was darauf hindeutet, daß **9** thermodynamisch stabiler als **11** ist. In der zweiten Stufe wird **9** zu **10** carbonyliert.

Carbonylierung des Bis- π -Allyl, σ -Komplexes **3** zum C₁₂-Diketon **13**

3 isomerisiert bei 120–130°C glatt zu **14**³⁾. Erwartungsgemäß erhält man bei Carbonylierung von **3** oberhalb 120°C fast ausschließlich den einkernigen Acylkomplex **15**, der sich von **14** durch Insertion von Kohlenmonoxid in die Fe–C- σ -Bindung und Verdrängung des Tricarbonylisenrests von der Dieneinheit ableitet. Die Carbonylierung von **3** zu **13** gelingt jedoch in 87proz. Ausbeute bei 90–95°C/130 at Kohlenmonoxid. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Carbonylierung von **3** rascher als die Isomerisierung des Kohlenstoffgerüsts.



⁸⁾ M. J. Goldstein und S. A. Kline, J. Am. Chem. Soc. **95**, 935 (1973).

⁹⁾ B. F. G. Johnson, L. Lewis und B. Heil, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 567; R. Aumann und H. Wörmann, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Strukturaufklärung der Produkte

Die Bruttozusammensetzung von **4** folgt eindeutig aus der Elementaranalyse und dem Massenspektrum. Aufgrund von ^{13}C -NMR-Messungen¹⁰⁾ konnte die Anwesenheit von zehn CH-Einheiten sowie einer freien Doppelbindung nachgewiesen werden. Im IR-Spektrum beobachtet man drei $\nu(\text{Fe})\text{C}\equiv\text{O}$ Banden, deren Wellenzahlen und Intensitätsverhältnisse sich mit entsprechenden Banden der Verbindung **2**³⁾ vergleichen lassen. Da man bei 30°C nur ein (gemittelt)es ^{13}C -NMR-Signal für die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe beobachtet, liegt ein Dien-Komplex vor. Auf eine Cyclohex-3-enoneinheit deutet die $\nu\text{C}=\text{O}$ -Absorption im IR bei 1720 cm^{-1} und die ^{13}C -Resonanzlinie bei $206.3\text{ ppm}^{11)}$ hin. Die Kopplungskonstanten der Protonen der freien Doppelbindung sowohl miteinander als auch mit den jeweils benachbarten CH-Einheiten stimmen gut mit denen des entsprechenden Strukturelements des freien Liganden **5** überein (Abb. 1). Bei Zusatz von $\text{Pr}(\text{fod})_3$ als Verschiebungsreagenz wandern die Protonenresonanzsignale der der Carbonylgruppe benachbarten CH-Einheiten nach höherem Feld. Die hierbei entnehmbaren Kopplungskonstanten stimmen ebenfalls mit denen der entsprechenden Strukturelemente von **5** überein. Einen weiteren Hinweis auf die für **4** vorgeschlagene Struktur liefert die oxidative Zersetzung, die in 80proz. Ausbeute **5** ergibt.

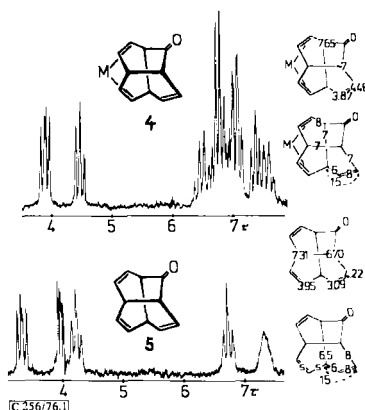


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren von **4** (CS_2 -Lösung, 100 MHz) und **5** (Benzol-Lösung, 100 MHz). Die chemischen Verschiebungen sind in τ -Werten, die Protonen-Kopplungskonstanten sind (soweit sie experimentell abgeschätzt werden konnten) in Hz angegeben

Das Kohlenstoffgrundgerüst von **5** konnte durch Protonen-Doppelresonanzexperimente leicht ermittelt werden. **5** weist eine C_2 -Symmetrie auf, die sowohl im ^1H -NMR-(Abb. 1) als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum¹⁰⁾ gut zu erkennen ist. Mit Ausnahme der Protonen-Kopplungskonstanten des AA'BB'-Systems ($\tau = 3.95$ und 7.31) sind die ungefähren Kopplungskonstanten aus dem Spektrum direkt entnehmbar. Die $\nu\text{C}=\text{O}$ -Bande im IR ist gegenüber der von **4** um 20 Wellenzahlen nach 1700 cm^{-1} bathochrom verschoben, was vermutlich auf Hyperkonjugationseffekte unter Einbeziehung der freien Doppelbindungen zurückzuführen ist.

¹⁰⁾ Siehe Experimenteller Teil.

¹¹⁾ Gurudata und J. B. Stothers, Can. J. Chem. 47, 3601 (1969).

^{13}C -NMR-Messungen an **6**¹⁰⁾ zeigen die Anwesenheit von zehn CH-Gruppen ("off resonance") mit sechs Resonanzsignalen im Bereich der olefinischen und drei im Bereich der Cyclopropylkohlenstoffe. Eine intensive $\nu\text{C}=\text{O}$ Bande im IR bei 1660 cm^{-1} weist auf eine α,β -ungesättigte Ketofunktion. Durch Protonen-Doppelresonanzmessungen läßt sich unschwer das in Abb. 2 angegebene Kopplungsmuster ermitteln, das in guter Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur steht.

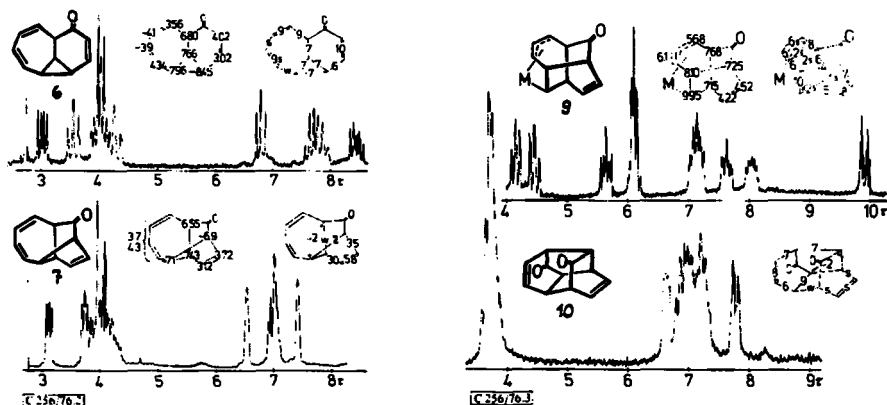


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren von **6** und **7** (CDCl_3 , 100 MHz). Die chemischen Verschiebungen sind in τ -Werten, die Protonen-Kopplungskonstanten in Hz angegeben

Abb. 3. ^1H -NMR-Spektren von **9** (C_6H_6 , 100 MHz) und **10** (CDCl_3 , 100 MHz). Die chemischen Verschiebungen sind in τ -Werten, die Protonen-Kopplungskonstanten, soweit sie experimentell abgeschätzt werden konnten (bei **10** unter Verwendung von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als Verschiebungsreagenz) sind in Hz angegeben

7, das thermische Isomerisierungsprodukt von **6**, enthält wie dieses laut ^{13}C -NMR-Messungen¹⁰⁾ ebenfalls zehn CH-Einheiten, sechs davon im olefinischen Bereich, jedoch keine Resonanzsignale, die Cyclopropylkohlenstoffatomen zugeordnet werden könnten. Die $\nu\text{C}=\text{O}$ -Bande im IR bei 1735 cm^{-1} deutet auf ein Cyclopentanonssystem. ^1H -NMR-Messungen zeigen das Vorliegen einer Norbornenon-Einheit mit den hierfür zu erwartenden Protonen-Kopplungskonstanten von 5.8 Hz für die Kopplung der olefinischen Protonen miteinander, und 3.0 bzw. 3.5 Hz für die Kopplung zu den benachbarten Brückenkopfprotonen. Charakteristisch ist ferner die 4J -Kopplung von ca. -2 Hz zwischen den Protonen mit Resonanzsignalen bei $\tau = 7.1$ und 6.55 (W-Form)¹²⁾ und die nur schwache Kopplung zwischen den Protonen mit Resonanzsignalen bei $\tau = 7.43$ und 6.55 . In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur ist das UV-Spektrum¹⁰⁾, das auf konjugierte Doppelbindungen hinweist.

^{13}C -NMR-Messungen an **9** zeigen die Anwesenheit von zehn CH-Einheiten, von denen zwei einer freien Doppelbindung angehören¹⁰⁾. Das Auftreten von vier getrennten ^{13}C -Resonanzsignalen im Bereich der Carbonylgruppen (drei für $\text{Fe}(\text{CO})_3$, eine Brückencarbonylgruppe) deutet auf eine π -Allyl, σ -Tricarbonylengruppe. Die Struktur des carbocyclischen Liganden folgt eindeutig aus dem durch Protonen-Doppelresonanz-

¹²⁾ Siehe z. B. *J. Meinwald, Y. C. Meinwald und T. N. Baker III, J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4074 (1964).

experimenten an C_6H_6 - und $CDCl_3$ -Lösungen (bessere Trennung der Resonanzsignale) ermittelten Protonen-Kopplungsmuster (Abb. 3), das sowohl hinsichtlich der 3J - als auch 4J -Kopplungen gut mit Modellverbindungen übereinstimmt. Bei Zugabe von $Eu(fod)_3$ zu einer C_6H_6 -Lösung von **9** werden erwartungsgemäß die Signale bei $\tau = 7.25$ und 7.68 am stärksten paramagnetisch verschoben.

Die Bruttozusammensetzung des durch Carbonylierung von **9** erhältlichen Diketons **10** folgt aus Elementaranalyse und Massenspektrum. Eine breite, intensive Absorptionsbande (langwellige Schulter) im IR bei 1735 cm^{-1} deutet auf ein Cyclopentanonsystem. Bei Zugabe einer größeren Menge $Eu(fod)_3$ zu einer $CDCl_3$ -Lösung der Verbindung erreicht man eine fast vollständige Trennung der Protonenresonanzsignale mit Ausnahme zweier olefinischer Protonen. Das Protonen-Kopplungsmuster (Abb. 3) konnte auf diese Weise partiell ermittelt werden. Die ermittelten Daten sprechen für die vorgeschlagene Struktur. Ein eindeutiger Strukturbeweis (Kristallstrukturanalyse) steht noch aus.

Das Kohlenstoffgrundgerüst von **11** läßt sich leicht und eindeutig anhand von Protonen-Doppelresonanzexperimenten ermitteln. Die in Abb. 4 angegebenen 3J - und 4J -Kopplungen stimmen gut mit den für **11** erwarteten Werten überein. Auf das Vorliegen eines α,β -ungesättigten Ketons deutet die $\nu C=O$ -Bande im IR bei 1660 cm^{-1} .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **13** weist insgesamt sechs Resonanzsignale auf, von denen eines im Bereich der carbonylischen-, zwei im Bereich der olefinischen- und drei im Bereich der aliphatischen C-Atome liegen. Anhand des Protonen-Kopplungsmusters (Doppelresonanzexperimente) läßt sich die Struktur der Verbindung leicht ermitteln. Die $\nu C=O$ -Bande im IR bei 1735 cm^{-1} deutet auf ein Cyclopentanonsystem, in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur.

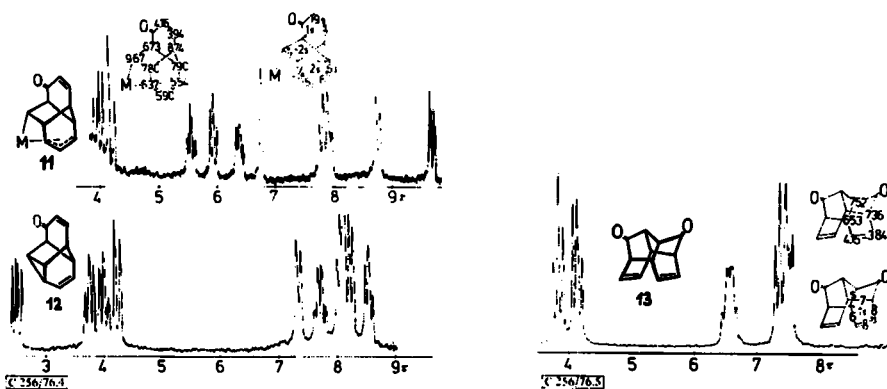


Abb. 4. 1H -NMR-Spektren von **11** (C_6H_6 , 100 MHz) und **12** ($CDCl_3$, 100 MHz). Chemische Verschiebungen in τ -Werten, Protonen-Kopplungskonstanten in Hz

Abb. 5. 1H -NMR-Spektrum von **13** ($CS_2/CDCl_3$ 1:1, 100 MHz). Chemische Verschiebungen in τ -Werten, Protonen-Kopplungskonstanten in Hz

Experimenteller Teil

1. *Tricarbonyl(tricyclo[5.4.0.0^{4,9}]undeca-2,5,10-trien-8-on)eisen* (**4**): 2.70 g (20.7 mmol) Bullvalen und 35.00 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in 150 ml trockenem, luftfreiem Ether in einem sorgfältig evakuierten Kolben³⁾ bei 25°C lebhaft (wichtig!) gerührt, bis eine einheitliche, braune Lösung entstanden ist (ca. 12 h, höchstens 20 h). Es wird filtriert, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 100 ml Pentan behandelt, wobei sich ein kristalliner Körper absetzt. Man läßt unter Stickstoff 24 h bei 0°C stehen und dekantiert dann die Mutterlauge. Es verbleiben ca. 4.8 g eines kristallinen Gemisches aus 0.2 g $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, 3.0 g **2** und 1.6 g **3**. Bei genauer Einhaltung folgender Reaktionsbedingungen kann das Gemisch ohne vorherige Trennung³⁾ zur Darstellung von **4** direkt verwendet werden: Man carbonyliert genau 24 h bei 80–85°C unter 100 at CO in 40 ml Benzol in einem Zentrifugenglas, das sich in einem 100-ml-Autoklaven befindet, aus dem man durch dreimaliges Aufpressen von je ca. 20 at CO und anschließendes „Abfackeln“ die Luft verdrängt hat. Anschließend zentrifugiert man die fast klare, gelbe Lösung und versetzt sie mit 80 ml Petrolether. Bei –30°C kristallisieren innerhalb 24 h ca. 1.6 g **3**. Die Mutterlauge wird an Kieselgel (Säule 30 cm × 2 cm) mit Benzol chromatographiert, wobei sich eine rasch wandernde Zone mit 0.7 g nicht umgesetztem **2** sowie etwas **3** abtrennen läßt. Mit Ether kann man anschließend eine blaßgelbe Zone eluieren. Durch Umkristallisieren aus 5 ml Ether bei –60°C erhält man daraus 1.50 g (89%, bezogen auf umgesetztes **2**³⁾) **4** in Form gelber, pilzförmiger Kristalle, Schmp. 100–102°C (aus Ether).

IR (Hexan): $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$: 2039, 1977, 1966 cm^{-1} ; (KBr): 3040, 2960, 1720 ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1355, 700, 630, 620, 600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Abb. 1. – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ_{TMS} = 214.8 ($\text{FeC}\equiv\text{O}$); 206.3 ($\text{>C}=\text{O}$); 137.4, 121.5 ($\text{C}=\text{C}$); 67.1, 57.3, 47.2 (doppelte Intensität), 45.2, 32.0, 30.3, 23.3 ppm. – MS (70 eV): m/e = 298 (28%, M^+), 270 (50%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 242 (62%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 214 (92%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 186 (100%, $\text{M}^+ - 4\text{CO}$), 160 (24%, $\text{M}^+ - 4\text{CO} - \text{C}_2\text{H}_2$), 134 (61%), 121 (50%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{FeO}_4$ (298.1) Ber. C 56.41 H 3.38 Fe 18.74 Gef. C 56.38 H 3.45 Fe 18.90

2. *Tricyclo[5.4.0.0^{4,9}]undeca-2,5,10-trien-8-on* (**5**): Zu 0.60 g (2 mmol) **4** in 25 ml Ether werden unter lebhaftem Rühren bei 0°C portionsweise insgesamt 5.0 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Nach 10–15 min ist die Gasentwicklung (CO und CO_2) beendet. Man dekantiert nun von ausgefallenem FeCl_2 und wäscht rasch mit 2 × 25 ml eiskaltem Ether nach. Die vereinigten Etherlösungen werden zweimal mit je 10 ml wäßriger NaHCO_3 -Lösung und dann mit Eiswasser gewaschen. Man dampft ein (10°C, 15 Torr), nimmt mit 2 ml Benzol auf, verdünnt mit 30 ml Petrolether und zentrifugiert rasch. Bei –60°C kristallisieren insgesamt 0.25 g (80%) **5**, Schmp. 80°C. Die Verbindung ist in kristallinem Zustand im Kühlschrank monatelang haltbar.

IR (KBr): 3030, 2960, 1700 ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1360, 735, 630 cm^{-1} . – UV (Cyclohexan): λ_{max} 227 (ϵ = 3600), 285 nm (920). – $^1\text{H-NMR}$: Abb. 1. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ_{TMS} = 206.3 ($\text{C}=\text{O}$); 143.6, 134.8, 126.0 ($\text{C}=\text{C}$), 46.6, 36.9 ppm. – MS (70 eV): m/e = 158 (30%, M^+), 130 (70%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 129 (100%, $\text{M}^+ - \text{CHO}$), 128 (60%), 115 (55%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ (158.2) Ber. C 83.52 H 6.37 Gef. C 83.40 H 6.52

3. *Tricyclo[5.4.0.0^{2,11}]undeca-3,5,9-trien-8-on* (**6**): 0.10 g **5** in 1 ml CDCl_3 wird in einem NMR-Röhrchen auf 55°C erwärmt. Anhand der Änderung der Protonenresonanzsignale läßt sich gut erkennen, daß nach 1 h vollständige Umlagerung zu **6** eingetreten ist. **6**, Schmp. 47°C, läßt sich durch Umkristallisieren aus Petrolether analysenrein erhalten.

IR (KBr): 3005, 1660 ($\nu\text{C}=\text{O}$), (1630, 1605), 1400, 740, 680 cm^{-1} . – UV (Cyclohexan): λ_{max} 238 (ϵ = 8450), 280 nm (1300). – $^1\text{H-NMR}$: Abb. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ_{TMS} = 196.5 ($\text{C}=\text{O}$); 147.1, 134.9 (2C), 132.8, 129.4, 127.4, 127.1 (olefinische C-Atome); 41.9; 26.5, 26.4, 8.3 ppm (Cyclopropan C-Atome). – MS (70 eV): m/e = 158 (71%, M^+), 129 (100%), 115 (58%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ (158.2) Ber. C 83.52 H 6.37 Gef. C 83.62 H 6.43

4. *Tricyclo[5.4.0.0^{2,9}]undeca-3,5,10-trien-8-on* (7): 0.10 g **6** in 2 ml sorgfältig entgastem n-Octan wird in einem NMR-Röhrchen 1 h auf 110°C erwärmt. Die Umlagerung von **6** zu **7** erfolgt hierbei zu ca. 95% (Protonenresonanzspektren). Wird die Probe auf -50°C gekühlt, so kristallisiert **7** in analysenreinen Kristallen vom Schmp. 40°C.

IR (KBr): 3040, 3027, 3000, 2940, 1735, 1600 (w), 740, 700 cm⁻¹. - UV (Cyclohexan): λ_{max} 200 (ε = 4530), 223 (4810), 240 (5670), 269 (3150), 286 (312), 325 nm (191). - ¹H-NMR: Abb. 2. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ_{TMS} = 210.0 (C=O); 146.1, 133.0, 132.6, 129.1, 127.2, 126.0 (olefinische C-Atome); 72.7, 62.8, 46.2, 41.7 ppm. - MS (70 eV): m/e = 158 (75%, M⁺), 129 (100%), 115 (58%).

C₁₁H₁₀O (158.2) Ber. C 83.52 H 6.37 Gef. C 83.80 H 6.48

5. *Tricarbonyl(2,4,5,6-η-8-oxotricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undeca-5,10-dien-2,4-diyl)eisen* (9): 0.30 g **4** in 10 ml völlig luftfreiem, trockenem Benzol werden in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Ampulle 3 d auf 100°C erwärmt. Die Lösung muß dabei hell bleiben. Es darf sich kein Festkörper abscheiden. Bei Säulenchromatographie an Kieselgel (Säule 30 cm × 2 cm) mit Ether erhält man eine langsam wandernde Zone, aus der sich ein fast farbloses Öl gewinnen läßt. Dieses wird mit 5 ml Petrolether überschichtet und mehrere Tage bei 5°C aufbewahrt, wobei sich fast farblose, pilzförmige Kristalle bilden. Schmp. 115–117°C (aus Benzol/Petrolether). Ausb. 0.28 g (95%).

IR (Hexan): ν(M)C≡O 2054, 1986 cm⁻¹; (KBr): 3060, 2980, 2960, 1715 (νC=O), 600 cm⁻¹. - ¹H-NMR: Abb. 3. - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ_{TMS} = 214.6, 213.9, 203.2, 203.0 (Carbonyl-C-Atome); 138.3, 124.2 (freie olefinische C-Atome); 94.0, 75.9, 66.7, 56.4, 56.1, 44.9, 36.8; 10.0 ppm (FeC). - MS (70 eV): m/e = 298 (38%, M⁺), 270 (30%, M⁺ - CO), 242 (75%, M⁺ - 2CO), 214 (80%, M⁺ - 3CO), 186 (100%, M⁺ - 4CO), 160 (38%, M⁺ - 4CO - C₂H₂), 134 (100%).

C₁₄H₁₀FeO₄ (298.1) Ber. C 56.41 H 3.38 Fe 18.74 Gef. C 56.50 H 3.50 Fe 18.60

6. *Tetracyclo[6.3.1.0^{2,7}.0^{4,9}]dodeca-5,10-dien-3,12-dion* (10): 0.30 g (1 mmol) **9** in 5 ml Benzol werden unter Luftausschluß in einem Autoklaven 3 d bei 110°C und 130 at CO umgesetzt. Die farblose Lösung wird eingedampft und der Rückstand in 3 ml Ether aufgenommen. Bei -10°C kristallisieren insgesamt 0.13 g (70%) farblose Nadeln, Schmp. 135°C, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Ether analysenrein sind.

IR (KBr): 3060, 2985, 2970, 1735 (νC=O, breit; Aufspaltung 1730, 1740?), 750, 700 cm⁻¹. - ¹H-NMR: Abb. 3. - MS (70 eV): m/e = 186 (100%, M⁺), 158 (60%), 129 (100%).

C₁₂H₁₀O₂ (186.2) Ber. C 77.41 H 5.41 Gef. C 77.70 H 5.62

7. *Tricarbonyl(2,4,5,6-η-11-oxotricyclo[5.4.0.0^{3,8}]undeca-5,9-dien-2,4-diyl)eisen* (11): 156 mg (1 mmol) **12** und 2.0 g Fe₂(CO)₉ in 5 ml Ether werden in einem evakuierten Kolben bei 25°C 24 h lebhaft gerührt. Man filtriert, dampft das Filtrat ein und chromatographiert an Kieselgel mit Benzol, bis Fe₃(CO)₁₂ vollständig eluiert ist. Durch Elution mit Ether läßt sich nun **11** gewinnen. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Petrolether erhält man 70 mg (24%) gelbe Kristalle, Schmp. 109°C (Ausb. nicht optimiert).

IR (Hexan): ν(M)C≡O: 2057, 1990, 1984 cm⁻¹; (KBr): νC=O 1660 cm⁻¹. - ¹H-NMR: Abb. 4. - MS (70 eV): m/e = 298 (15%, M⁺), 270 (60%, M⁺ - CO), 242 (90%, M⁺ - 2CO), 214 (100%, M⁺ - 3CO), 186 (25%, M⁺ - 4CO), 160 (25%, M⁺ - 4CO - C₂H₂) 134 (70%, M⁺ - 4CO - C₄H₄).

C₁₄H₁₀FeO₄ (298.1) Ber. C 56.41 H 3.38 Fe 18.74 Gef. C 56.70 H 3.42 Fe 18.62

8. *Tetracyclo[5.4.0.0^{3,8}.0^{2,11}]undeca-4,9-dien-6-on* (12) durch Carbonylierung von **4** bzw. **11**: 300 mg (1 mmol) **4** in 5 ml Benzol und einer Spur BF₃-Etherat werden in einem Autoklaven 2 d unter 100 at Kohlenmonoxid auf 100°C erwärmt. Anschließend wird Benzol abgedampft (20°C, 15 Torr). Es bleiben 156 mg (99%) eines fast farblosen Öls zurück, das ohne Reinigung das in Abb. 4 gezeigte ¹H-NMR-Spektrum aufweist. Die Identifizierung von **12** erfolgte durch Vergleich mit

Literaturdaten⁹⁾. Carbonylierung von **11** unter den genannten Reaktionsbedingungen gibt ebenfalls ausschließlich **12**.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ_{TMS} = 203.4 (C=O); 158.6, 128.2, 127.6, 126.7 (C=C); 52.0, 45.2, 37.6, 28.6, 28.4, 19.8 ppm.

9. *Tetracyclo[6.3.1.0^{2,7}.0^{4,11}]dodeca-5,9-dien-3,12-dion (13)*: 1.64 g (4 mmol) **3** und 5 ml Benzol werden 3 d unter 130 at CO auf 90–95°C erwärmt. Nach Eindampfen erhält man 0.65 g (87%) farblose Kristalle, Schmp. 208°C (aus Ether).

IR (KBr): 3040, 3000, 2980, 1735 ($\nu_{\text{C=O}}$). – ¹H-NMR: Abb. 5. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ_{TMS} = 208.7 (C=O); 134.2, 131.8 (olefinische C-Atome); 48.5, 46.2, 45.2 ppm. – MS (70 eV): m/e = 186 (100%, M⁺).

C₁₂H₁₀O₂ (186.2) Ber. C 77.41 H 5.41 Gef. C 77.56 H 5.52

[256/76]