

## Ketene und Carbene als Zwischenstufen der metallinduzierten Fragmentierung von Bicyclopentan-Systemen<sup>1)</sup>

Rudolf Aumann\* und Horst Wörmann

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

Carl Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Lembkestr. 5, D-4330 Mülheim-Ruhr

Eingegangen am 13. Juli 1976<sup>\*)</sup>

Der von Tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en (1) abgeleitete Tetracarbonyleisen-olefin-Komplex 2 gibt bei Addition von Kohlenmonoxid unter Spaltung der mittleren Bindung der Bicyclopentan-Einheit und Isomerisierung des Kohlenstoffgerüsts den  $\sigma,\sigma$ -Komplex 4-(Tetracarbonylferra)tetracyclo[4.2.1.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,7</sup>]nonan-5-on (3), bei lichtinduzierter Abspaltung von Kohlenmonoxid hingegen den  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplex 8-Tricarbonylferra-2,3- $\eta$ -tricyclo[4.2.0.0<sup>4,7</sup>]oct-2-en (4), der im Gleichgewicht mit der Acylverbindung 9-Tricarbonylferra-2,3- $\eta$ -tricyclo[4.3.0.0<sup>4,7</sup>]non-2-en-8-on (5) vorliegt. 4 enthält als hervorstechendes Strukturmerkmal eine  $\sigma$ -gebundene Cyclobutyl-Einheit, die thermisch zur Carbenzwischenstufe 6 fragmentiert. Von 6 leitet sich der zweikernige Carbenkomplex 7 ab, dessen Struktur röntgenographisch gesichert ist. In Gegenwart von freiem Kohlenmonoxid gibt 6 Ketenenkomplexe der mutmaßlichen Strukturen 8 und 9. Intramolekulare Cycloaddition von 9 führt zum Ketonkomplex 2-Tricarbonylferra-6,7- $\eta$ -tricyclo[3.2.2.0<sup>3,8</sup>]non-6-en-4-on (10), aus dem durch Carbonylierung Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-on (14) abgespalten werden kann. Durch Methanolyse von 8 und 9 lassen sich die isomeren Ester Tricarbonyl-{5-[(methoxycarbonyl)methyl]-1,3-cyclohexadien}eisen (19), 7-Tricarbonylferra-2,3- $\eta$ -bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-carbonsäure-methylester (20) und 8-Tricarbonylferra-2,3- $\eta$ -bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-carbonsäure-methylester (21) erhalten. Mechanismen dieser Reaktion werden anhand von Markierungsexperimenten diskutiert. Die Strukturvorschläge stützen sich auf spektroskopische Untersuchungen, bei 21 zusätzlich auf eine Kristallstrukturanalyse.

### Ketene and Carbene Intermediates on Metal Induced Fragmentation of Bicyclopentanes<sup>1)</sup>

The tetracarbonyliron olefin complex 2, which is readily available from tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-ene (1), reacts smoothly with CO under skeletal rearrangement with opening of the central bond of the bicyclopentane unit to give the  $\sigma,\sigma$ -derivative 4-(tetracarbonylferra)tetracyclo[4.2.1.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,7</sup>]nonan-5-one (3). Light-induced disengagement of CO from 2 on the other hand leads to the formation of the  $\pi$ -allyl, $\sigma$ -complex 8-tricarbonylferra-2,3- $\eta$ -tricyclo[4.2.0.0<sup>4,7</sup>]oct-2-ene (4), which is in equilibrium with the acyl complex 9-tricarbonylferra-2,3- $\eta$ -tricyclo[4.3.0.0<sup>4,7</sup>]non-2-en-8-one (5). The most striking structural element of 4 is a  $\sigma$ -bonded cyclobutane ring, which can be fragmented easily to a CH-carbene intermediate 6. From 6 a binuclear CH-carbene

<sup>\*)</sup> Ergänzt am 26. 10. 1976.

<sup>1)</sup> 16. Mitteil. der Reihe: Reaktionen gespannter CC-Einfachbindungen mit Übergangsmetallen; 15. Mitteil.: R. Aumann und H. Averbach, *Angew. Chem.* **88**, 641 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 610 (1976).

complex **7** can be derived, the structure of which has also been proved crystallographically. In the presence of free carbon monoxide, **6** gives isomeric ketene complexes, supposedly of structures **8** and **9**. Intramolecular cycloaddition of **9** leads to the formation of the ketone complex 2-tricarbonylferra-6,7- $\eta$ -tricyclo[3.2.2.0<sup>3,8</sup>]non-6-en-4-one (**10**), from which on carbonylation tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-one (**14**) can be disengaged. Methanolysis of **8** and **9** leads to the isolation of the isomeric esters tricarbonyl{5-[(methoxycarbonyl)methyl]-1,3-cyclohexadiene}iron (**19**), methyl 7-tricarbonylferra-2,3- $\eta$ -bicyclo[3.2.1]oct-2-ene-6-carboxylate (**20**), and methyl-8-tricarbonylferra-2,3- $\eta$ -bicyclo[4.2.0]oct-2-ene-7-carboxylate (**21**). Mechanisms of these reactions are suggested on the basis of labeling experiments. The structures of the compounds described in this paper have been determined spectroscopically. Crystal data of **21** are given in addition.

Vinylcyclopropan-Systeme reagieren mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  thermisch, mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  photochemisch unter Spaltung des Cyclopropanrings zu  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplexen<sup>2)</sup>. Bei dieser sehr allgemein gültigen Reaktion wird zunächst ein in vielen Fällen isolierbarer<sup>2a, c)</sup> Tetracarbonyleisen-olefin-Komplex gebildet, in dem durch die Metall-Ligand-Rückbindung die benachbarten Bindungen des Cyclopropanrings labilisiert sind und im nachfolgenden Reaktionsschritt dabei leicht gespalten werden. Durch Einbau des Cyclopropanrings in eine Bicyclobutan-<sup>3)</sup> bzw. Bicyclopentan-Einheit eröffnet sich hierbei die Möglichkeit einer stufenweisen Spaltung zweier Bindungen des Dreierings und somit der Synthese von Carbenkomplexen, wie nachfolgend gezeigt wird.

Umsetzung von Tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en (**1**)<sup>4)</sup> mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (20°C, 20 h) gibt die Carbonyleisenkomplexe **2**, **7** und **10** im Verhältnis 5:1:3 in einer Gesamtausbeute von 45%. Unter stets gleichbleibenden Reaktionsbedingungen ist die Produktzusammensetzung gut reproduzierbar. Bei Verkürzung der Reaktionszeit tritt jedoch eine deutliche Verschiebung der Ausbeuten zugunsten von **2** ein, was darauf hindeutet, daß **7** und **10** Folgeprodukte von **2** sind.

Um den Reaktionsverlauf aufzuklären, versuchten wir

- durch Tieftemperaturphotolyse von **2** eventuell thermolabile metallorganische Zwischenstufen zu fassen, bzw. diese
- durch Carbonylierung oder/und
- durch Methanolyse abzufangen.

Die Untersuchungen wurden in allen Fällen zur Kontrolle der Stereochemie auch mit der 6-*endo*-D<sub>1</sub>-Form von **1** durchgeführt.

### Die lichtinduzierte Reaktion von **1** mit Pentacarbonyleisen

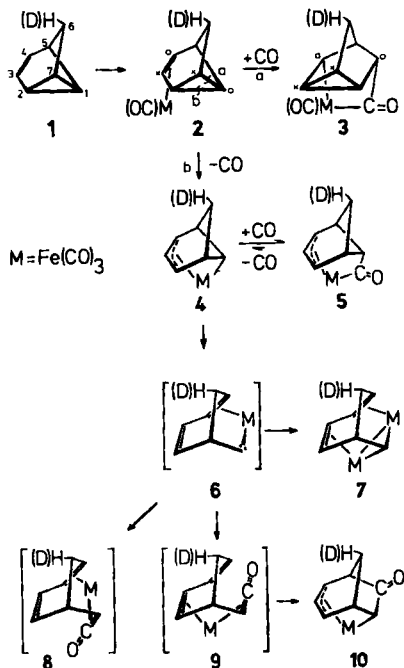
Bei der Tieftemperaturphotolyse (−60°C) von Pentacarbonyleisen in Gegenwart von **1** erhält man nur zwei Produkte: **2** und den thermolabilen Acylkomplex **5**, der sich

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> R. Aumann, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2631 (1974). – <sup>2b)</sup> Chem. Ber. **108**, 1974 (1975). – <sup>2c)</sup> J. Organomet. Chem. **66**, C6 (1974). – <sup>2d)</sup> Angew. Chem. **83**, 175 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 188 (1971). – <sup>2e)</sup> Offen bleibt, ob die Bildung des  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplexes **4** durch direkte intramolekulare Umlagerung oder intermolekular durch Angriff eines weiteren Eisen-carbonylrests am Cyclopropanring des Tetracarbonylkomplexes **2** erfolgt<sup>2f)</sup>. – <sup>2f)</sup> M. Green, J. A. K. Howard, R. P. Hughes, S. C. Kellett und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 2007.

<sup>3)</sup> R. Aumann und H. Wörmann, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>4)</sup> P. R. Story, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3347 (1961).

in Form blaßgelber Nadeln isolieren läßt. **2** bildet die Vorstufe von **5**, da die Photolyse von reinem **2** ausschließlich **5** ergibt. Offensichtlich reagiert die durch lichtinduzierte Eliminierung eines Äquivalents Kohlenmonoxid aus **2** zunächst entstehende ungesättigte Tricarbonyleisenspezies unter Insertion des Metalls in die C-1,C-2-Bindung (b) zum  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplex **4**<sup>2e)</sup>, der im Gleichgewicht mit der Acylverbindung **5** steht.



**2** und **5** stellen offensichtlich Schlüsselverbindungen dar, aus denen sich alle hier beschriebenen Komplexe ableiten lassen.

### Tetracarbonyl(3,4- $\eta$ -tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en)isen (**2**) und Folgeprodukte

Das Ringskelett des Kohlenwasserstoff-Liganden von **2** wurde anhand des experimentell ermittelten Protonenkopplungsmusters bestimmt (Abb. 1). Die Protonenkopplungskonstanten lassen sich gut sowohl mit denen von **1** als auch mit denen substituierter Tricycloheptene vergleichen<sup>5)</sup>.

Da die Verbindung sehr zersetzlich ist, konnten keine reproduzierbaren Elementaranalysenwerte erhalten werden. Die Bruttozusammensetzung folgt jedoch eindeutig aus der durch „peak matching“ bestimmten Molekülmasse. Auf die Anwesenheit einer Tetracarbonyleisen-Gruppe deuten sowohl das Fragmentierungsmuster des Massenspektrums als auch die typischen  $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ -Banden bei 2076, 1998 und 1980 bis  $1982\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum hin, deren Lage fast identisch mit denen von Semibullvalen-

<sup>5)</sup> H. Prinzbach und M. Thyes, Chem. Ber. **104**, 2489 (1971); M. G. Waite, G. A. Sim, C. R. Olander, R. J. Warnet und D. M. S. Wheeler, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7763 (1969).

$\text{Fe}(\text{CO})_4^{2c)}$  ist. Die *exo*-Stellung des  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Rests in **2** konnte nicht bewiesen werden, sie ist jedoch aus sterischen Gründen sehr wahrscheinlich.

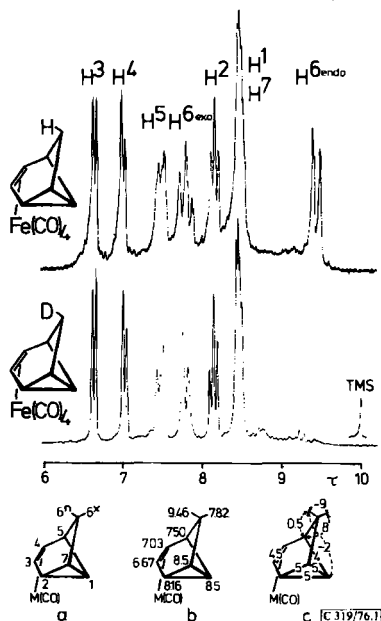


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** (in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $10^\circ\text{C}$ , 100 MHz). Chemische Verschiebung der Resonanzsignale in  $\tau$ -Werten (b), Protonenkopplungskonstanten in Hz (c)<sup>6)</sup>

Bemerkenswert ist die Isomerisierung des Kohlenstoffgerüsts von **2** bei Einwirkung von CO ( $25^\circ\text{C}$ , 80 at, 10d). Hierbei erfolgt eine fast quantitative Bildung von 4-(Tetracarbonylferra)tetracyclo[4.2.1.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,7</sup>]nonan-5-on (**3**)<sup>7)</sup>. Analog verläuft die Addition eines Äquivalents Triphenylphosphin. In beiden Fällen ist das Reaktionszentrum die mittlere Bindung<sup>8)</sup> des Bicyclo[2.1.0]pentan-Systems (im Formelschema mit a gekennzeichnet), die sich unter Ausbildung einer C-3,C-7-Verknüpfung öffnet. Die am Metall freiwerdende Koordinationsstelle wird dabei von CO bzw.  $\text{Ph}_3\text{P}$  besetzt. Es besteht eine gewisse Ähnlichkeit dieser Reaktion mit der elektrophilen Addition von Dicyanacetylen an Tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan<sup>9)</sup>. In unserem Fall greift die am Eisen koordinierte Doppelbindung von der Innenseite des Bicyclopentan-Systems an, unter Umwandlung der  $\pi$ - in zwei  $\sigma$ -Bindungen.

Der  $\pi$ -Komplex **2** gibt also bei Addition von CO den  $\sigma,\sigma$ -Komplex **3**, bei lichtinduzierter Abspaltung von CO hingegen den  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplex **4**.

<sup>6)</sup> Die Bezifferung der Protonen entspricht nicht den IUPAC-Regeln. Die Protonenkopplungskonstanten wurden anhand von Doppelresonanzexperimenten abgeschätzt.

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> R. Aumann, J. Organomet. Chem. **76**, C32 (1974). — <sup>7b)</sup> B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. J. Thompson und B. Heil, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 567.

<sup>8)</sup> F. S. Collins, J. K. George und C. Trindle, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3732 (1972); R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. von E. Doering, J. F. Coburn jr. und M. Pomerantz, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4315 (1968); S. Chang, D. McNally, S. Shary-Therany, M. J. Hickey und R. H. Boyd, ebenda **92**, 3109 (1970).

<sup>9)</sup> P. G. Gassmann und G. D. Richmond, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2090 (1970).

**8-Tricarbonylferra-2,3- $\eta$ -tricyclo[4.2.0.0<sup>4,7</sup>]oct-2-en (4) sowie dessen Acylderivat 9-Tricarbonylferra-2,3- $\eta$ -tricyclo[4.3.0.0<sup>4,7</sup>]non-2-en-8-on (5)**

4 ist sehr thermolabil und wurde bisher nicht in Substanz gefaßt. Es gelang jedoch die Isolierung der kristallinen Acylverbindung 5. Anhand der Änderung der Banden des IR-Spektrums im  $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ -Bereich läßt sich zeigen, daß bei Durchleiten eines Stickstoffstroms durch eine Hexanlösung von 5 eine Umwandlung zu 4 eintritt. Diese kann durch anschließendes Durchleiten von Kohlenmonoxid wieder rückgängig gemacht werden. Die Zuordnung der dabei beobachteten Absorptionsbanden bei 2062, 2003, 1995  $\text{cm}^{-1}$  zu 5 bzw. bei 2048 und 1974  $\text{cm}^{-1}$  zu 4 läßt sich eindeutig durch Vergleich mit den beiden ähnlich gebauten, vom Semibullvalen abgeleiteten  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplexen<sup>2c)</sup> zeigen, bei denen die Wellenzahlen 2052, 1995, 1990 bzw. 2051, 1979  $\text{cm}^{-1}$  bestimmt wurden. Letztere Verbindungen konnten beide in Substanz gefaßt und anhand von spektroskopischen Messungen analysiert werden. Die Struktur des Kohlenstoff-Grundgerüsts von 5 folgt aus dem Protonenkopplungsmuster des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (Abb. 2). Sowohl das <sup>1</sup>H- als auch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum<sup>10)</sup> zeigen die Spiegelsymmetrie der Verbindung durch Isochronie der entsprechenden Resonanzsignale.

Die Brückencarbonylgruppe gibt sich im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum durch ein charakteristisches Resonanzsignal bei 248.2 ppm, im IR-Spektrum durch eine intensive Absorptionsbande bei 1650  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen.

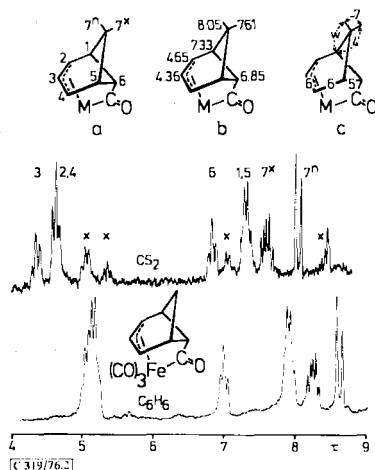
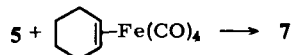


Abb. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 5 (in CS<sub>2</sub> (–20°C) bzw. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (0°C), 100 MHz). Die im CS<sub>2</sub>-Spektrum durch x gekennzeichneten Signale rühren von 4 her und verschwinden beim Durchleiten von CO durch die Lösung. Chemische Verschiebungen (CS<sub>2</sub>, int. TMS) in  $\tau$ -Werten (b), Protonenkopplungskonstanten in Hz (c)<sup>6)</sup>

In Benzol lagert 5 in einem unter Argon abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 20°C in wenigen h, bei 40–50°C innerhalb 15 min zu 10 um. Dabei entsteht kein im <sup>1</sup>H-NMR erkennbares Nebenprodukt. Kohlenmonoxid scheint diese Umlagerung zu inhibieren, da unter 90 at Druck bei 20°C nach 3 d noch 67% Ausgangsmaterial zurückgewonnen

<sup>10)</sup> <sup>13</sup>C-NMR-Daten: s. Experimenteller Teil. Die Bezifferung der Kohlenstoffatome entspricht der Numerierung der Protonen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

werden. Erst bei Steigerung der Temperatur auf 80°C, 12 h, läßt sich hierbei die Umwandlung erzwingen. Die Inhibierung durch Kohlenmonoxid deutet auf einen Reaktionsverlauf über die Zwischenstufe 4, die im Gleichgewicht mit 5 vorliegt. Eine direkte Fragmentierung von 5 zu 8 bzw. 9 sollte durch Kohlenmonoxid nicht inhibiert werden. Wir postulieren daher, daß 4 unter Ausbildung eines Carbenkomplexes 6 fragmentiert<sup>11)</sup>. 6 konnte durch spektroskopische Methoden nicht nachgewiesen werden. Hinweise auf die Existenz dieser Verbindung geben jedoch die Folgeprodukte. So könnte z. B. der zweikernige CH-Carbenkomplex 7 ein Folgeprodukt von 6 darstellen. In der Tat reagiert 5 bei Umsetzung mit Cyclohexen-Fe(CO)<sub>4</sub><sup>2b)</sup> zu 7.



Bekanntlich geben einkernige Carbenkomplexe bei Metallierung zweikernige Verbindungen dieses Typs<sup>12)</sup>. In unserem Fall ließe sich allerdings die Entstehung von 7 zwanglos auch durch oxidative Addition der Vorstufe 4 an eine Carbonyleisenspezies erklären. Deutliche Hinweise auf die Zwischenstufe 6 geben jedoch die Ergebnisse der Methanolyse von 5 (s. u.), bei der die Ester 19, 20 und 21 gebildet werden, die sich offensichtlich von den Ketenkomplexen 8 bzw. 9 ableiten. Unseres Erachtens entstehen 8 und 9 durch *exo*- bzw. *endo*-Addition von Kohlenmonoxid an 6<sup>13)</sup>. In Abwesenheit von Methanol liefert der Ketenkomplex 9 durch intramolekulare Cycloaddition den Ketenkomplex 10. Die thermischen Folgeprodukte von 8 konnten unter diesen Bedingungen nicht gefaßt werden. Da die Thermolyse von 5 jedoch ausschließlich 10 ergibt, wird angenommen, daß 8 und 9 über einen 1,3-Dien-Komplex im Gleichgewicht stehen, aus welchem dann 9 zu 10 abreagiert.

## 2-Tricarbonylferra-6,7-η-tricyclo[3.2.2.0<sup>3,8</sup>]non-6-en-4-on (10)

Die Struktur des carbocyclischen Liganden von 10 folgt eindeutig aus dem durch Doppelresonanzexperimente ermittelten Protonenkopplungsmuster (Abb. 3). Der Habitus des Protonenresonanzspektrums läßt sich zudem gut mit dem aus Barbaralon zugänglichen Carbonyleisenkomplex 12<sup>7b,14)</sup> vergleichen (Abb. 3), dessen Struktur röntgenographisch<sup>15)</sup> gesichert ist.

10 läßt sich durch Lösen in konz. Schwefelsäure zum Enolkomplex 11 protonieren, aus dem es durch anschließende Hydrolyse unzersetzt zurückgewonnen werden kann. In ähnlicher Weise erfolgt die Protonierung von 12 zu 13<sup>3)</sup>. Erwartungsgemäß wird bei Protonierung von 10 das Resonanzsignal 6-H um ca. 2 ppm nach tieferem Feld verschoben, wohingegen die übrigen Signale nur geringfügige Änderungen erfahren.

<sup>11)</sup> Vgl. hierzu W. G. Dauben und A. J. Kielbania jr., J. Am. Chem. Soc. **94**, 3669 (1972); P. G. Gassmann und T. J. Atkins, ebenda **93**, 4597 (1971); M. Sakai und S. Masamune, ebenda **93**, 4610 (1971).

<sup>12)</sup> E. O. Fischer, E. Winkler, G. Huttner und D. Regler, Angew. Chem. **84**, 214 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 238 (1972).

<sup>13)</sup> C. Rüchardt und G. N. Schrauzer, Chem. Ber. **93**, 1840 (1960).

<sup>14)</sup> R. Aumann, Angew. Chem. **84**, 583 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 522 (1972); V. Heil, B. F. G. Johnson, J. Lewis und D. J. Thompson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 270; A. Eisenstadt, Tetrahedron Lett. **1972**, 2005.

<sup>15)</sup> A. H. J. Wang und I. C. Paul sowie R. Aumann, J. Organomet. Chem. **69**, 301 (1974).

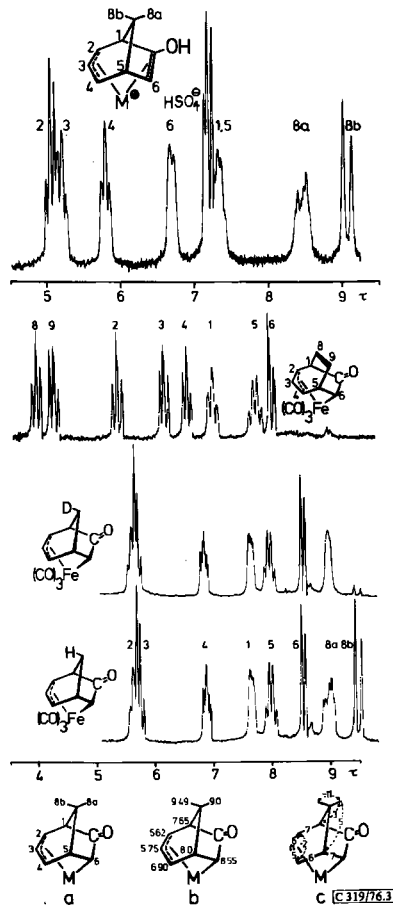
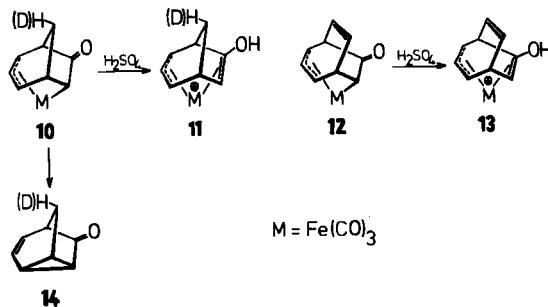


Abb. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 10, 12 (in  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 100 MHz) und 11 (konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 100 MHz). Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale in  $\tau$ -Werten (b), Protonenkopplungskonstanten in Hz (c)<sup>6)</sup>



Durch Carbonylierung von **10** (130 at CO, 175°C, 12 h) erhält man in 97% Ausbeute Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-on (**14**)<sup>16)</sup>. Wie bei der Carbonylierung von **12**<sup>7b)</sup> wird auch hierbei der  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplex unter Bildung eines Vinylcyclopropan-Systems gespalten, ganz im Gegensatz zu anderen  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplexen, bei denen unter diesen Bedingungen eine Verknüpfung der endständigen Kohlenstoffatome des Vinylcyclopropan-Systems durch eine Carbonylbrücke erfolgt<sup>17)</sup>.

### Der zweikernige CH-Carbenkomplex **7**

Die Bruttozusammensetzung von **7** läßt sich anhand der Elementaranalyse und des Massenspektrums eindeutig bestimmen. Aus der roten Farbe des Kohlenwasserstoff-Komplexes und der Tatsache, daß im IR-Spektrum keine Brückencarbonyl-Absorptionen beobachtet werden, schließen wir auf das Vorliegen einer Fe-Fe-Bindung. Die Analyse des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums wird dadurch erschwert, daß in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln zwei Protonenresonanzsignale nahezu isochron sind. Abgesehen von dieser dadurch bedingten Unsicherheit paßt die in Abb. 4 angegebene Zuordnung widerspruchsfrei auf Struktur **7**. Der Strukturvorschlag wird noch unterstützt durch die Ergebnisse der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie<sup>10)</sup>, die eindeutig die Anwesenheit von sechs Methin- und nur einem Methylen-Kohlenstoffatom zeigen.

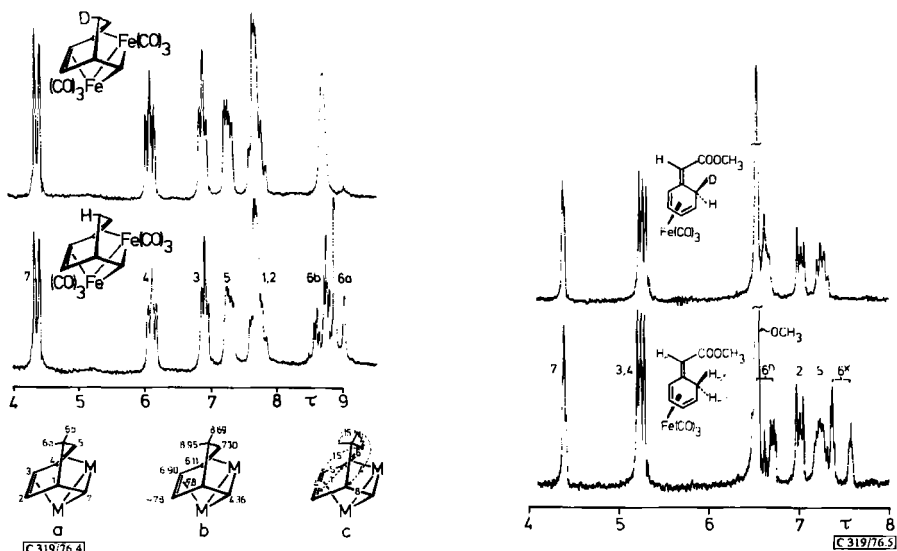


Abb. 4 (links). <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **7** (in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 100 MHz). Chemische Verschiebung der Protonenresonanzsignale in  $\tau$ -Werten (b), Protonenkopplungskonstanten<sup>6)</sup> in Hz (c)

Abb. 5 (rechts). <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **15** (in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 100 MHz)

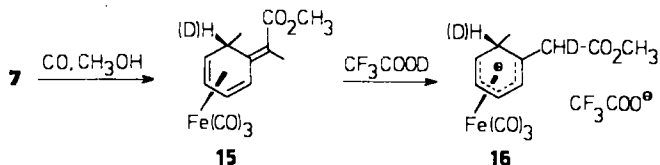
Es wurde versucht, die Struktur von **7** durch Abbaureaktionen zu erhärten. Carbonylierung der Verbindung ergibt den Ketonkomplex **10**, wenngleich in nur geringer Ausbeute.

<sup>16)</sup> M. Sakai, Tetrahedron Lett. 1973, 347; M. Ohlbricht, Dissertation, Univ. Bochum 1974.

<sup>17)</sup> R. Aumann, Chem. Ber. 110, 1432 (1977), vorstehend.

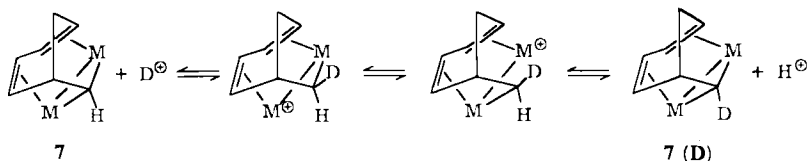


Carbonylierung von **7** in Gegenwart von 10% Methanol jedoch ergibt in hoher Ausbeute Tricarbonyl{*trans*-5-[(methoxycarbonyl)methylen]-1,3-cyclohexadien}eisen (**15**)<sup>18)</sup>.



Verwendung des D<sub>1</sub>-Komplexes von **7** als Ausgangsmaterial für die Methanolyse ermöglichte die Zuordnung von *endo*- und *exo*-6-H im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **15** (Abb. 5). Die Resonanzsignale dieser Protonen sind durch die Anisotropie der Esterfunktion beide auffallend stark nach tieferem Feld verschoben. *endo*-6-H koppelt erwartungsgemäß (Molekülmodell) aufgrund des kleineren Interplanarwinkels stärker mit 5-H als dies bei *exo*-6-H der Fall ist.

Löst man **15** in CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D, so bildet sich Kation-Komplex **16**<sup>18)</sup>. Unseres Erachtens stützen diese Ergebnisse den für **7** gemachten Strukturvorschlag, vor allem im Hinblick auf das Kohlenstoffgerüst der Verbindung. Der endgültige Strukturbeweis für **7** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse erbracht<sup>19)</sup>. **7** ist der erste, bei Raumtemperatur stabile CH-Carbenkomplex<sup>20)</sup>, der durch metallinduzierte Fragmentierung eines Bicyclopentan-Systems<sup>11)</sup> synthetisiert worden ist. Wird **7** in CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D gelöst, so erfolgt bei 25 °C innerhalb von 24 h ein nahezu vollständiger H/D-Austausch am Carbenkohlenstoff. Dies deutet auf die Ausbildung eines intermediären, rasch equilibrierenden Kations (bzw. eines überbrückten Carboniumions).



### Ergebnisse der Methanolyse

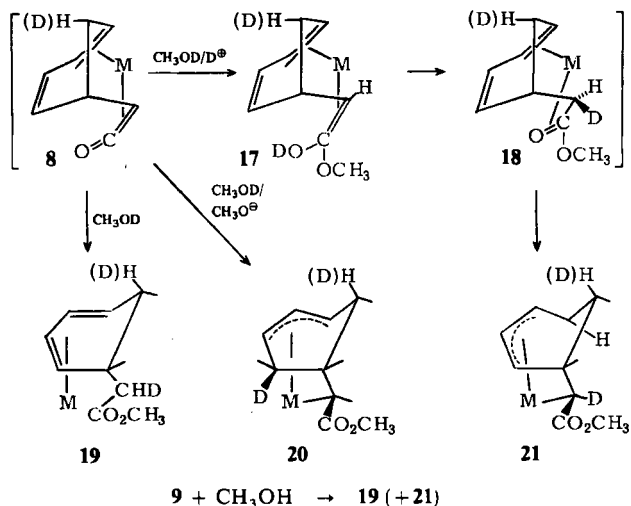
Die bei der Reaktion von **1** mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> als Zwischenstufen postulierten Ketenkomplexe **8** und **9** lassen sich durch Zusatz von CH<sub>3</sub>OH bzw. CH<sub>3</sub>OD zum Reaktionsansatz abfangen. Wir erhielten so neben den bereits beschriebenen Komplexen **2**, **7** und **10** zusätzlich noch die Ester **19**, **20** und **21**.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Tieftemperaturphotolyse von **1** in Gegenwart von Fe(CO)<sub>5</sub> und 10% Methanol erzielt.

<sup>18)</sup> R. J. H. Cowles, B. F. G. Johnson, J. Lewis und A. W. Parkins, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1768.

<sup>19)</sup> R. Aumann und H. Wörmann sowie C. Krüger, Angew. Chem. **88**, 640 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 609 (1976).

<sup>20)</sup> K. Öfele, Angew. Chem. **80**, 1032 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 950 (1968); R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6796 (1974).



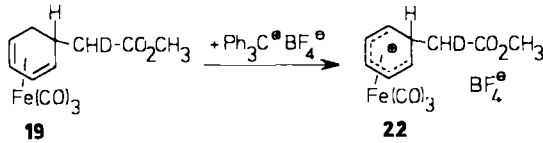
Auch die Umsetzung von 5 mit Methanol führt zu den Estern 19 und 20, allerdings in schwankenden Ausbeuten. Zusatz von Spuren Säure zum Reaktionsansatz begünstigt die Bildung von 21 auf Kosten von 20. Zusatz von Natriummethylat hingegen begünstigt die Bildung von 20. Die Ausbeute an 19 bleibt im Bereich von 30–35% gleich. 19 kann sowohl aus 8 als auch aus 9 hervorgegangen sein durch Addition von  $\text{CH}_3\text{OD}$  an der Ketengruppe. Die Entstehung des  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplexes 20 hingegen läßt sich plausibel zwar aus dem Keten 8, nur schwer jedoch aus 9 erklären, da man den stereo- und regio-spezifischen Einbau von Deuterium auf der Metallseite des Ringliganden beobachtet. Unseres Erachtens kann dies nahezu als Beweis für das intermediäre Auftreten von Komplex 8 gewertet werden. Die säurekatalysierte Methanolyse zum Ester 21 scheint mehrstufig zu sein. Eindeutig erfolgt der Einbau von Deuterium (aus  $\text{CH}_3\text{OD}$ ) ausschließlich an dem durch eine  $\sigma$ -Bindung an das Eisen koordinierten C-Atom. Nachträglicher H-D-Austausch an dieser Position unter den Bedingungen der Synthese von 21 wurde durch Kontrollexperimente ausgeschlossen. Ausgeschlossen wurde so auch die nachträgliche Isomerisierung von 20 zu 21. Als mögliche Vorstufen von 21 kommen die Verbindungen 17 und 18 in Frage, wobei die Zwischenstufe 18 über das Keto-Enol-Gleichgewicht aus 17 bzw. direkt aus 8 entstehen könnte. Die Umlagerung von 18 zu 21 erfordert die Übertragung des am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der Estergruppe auf der Metallseite befindlichen Protons auf den Kohlenstoffring.

**Tricarbonyl{5-[(methoxycarbonyl)methyl]-1,3-cyclohexadien}eisen (19), 7-Tricarbonylferra-2,3- $\eta$ -bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-carbonsäure-methylester (20) und 8-Tricarbonylferra-2,3- $\eta$ -bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-carbonsäure-methylester (21)**

Die spektroskopischen Daten der Allproteoform von 19 stimmen mit entsprechenden Literaturdaten<sup>21)</sup> überein. Die Lokalisierung des Deuteriums in der Methylengruppe

<sup>21)</sup> K. E. Hine, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 81; A. J. Birch und D. H. Williamson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1975, 1892; A. J. Birch, K. B. Chamberlain, M. A. Huas und D. J. Thompson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1973, 1882.

der Seitenkette aufgrund von  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen (unter Verwendung von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  bzw.  $\text{Pr}(\text{fod})_3$  als Verschiebungsreagenzien) war nicht eindeutig. Jedoch ist durch Hydrid-abstraktion des in der Methylengruppe der Seitenkette monodeuterierten **19** das Kation **22** zugänglich, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse eine sichere Zuordnung (Abb. 6 und 7) ermöglichte.



Die in Abb. 6 im 3. Spektrum von oben gezeigte regio- und stereospezifisch *exo*-monodeuterierte Verbindung wurde sowohl aus monodeuteriertem **1** als auch durch  $\text{D}^\ominus$ -Addition ( $\text{NaBD}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ) an **22** erhalten. Die im 2. Spektrum von oben gezeigte *endo*-monodeuterierte Verbindung isoliert man nach Auflösen von **19** in  $\text{D}_2\text{SO}_4$  und anschließender Hydrolyse in  $\text{D}_2\text{O}$ . Die relative Lage der Resonanzsignale der *exo*- und *endo*-Ringmethylenprotonen entspricht der bei analog gebauten Komplexen gefundenen<sup>21)</sup>. Interessanterweise entsteht bei Umsetzung mit Trityltetrafluorborat in

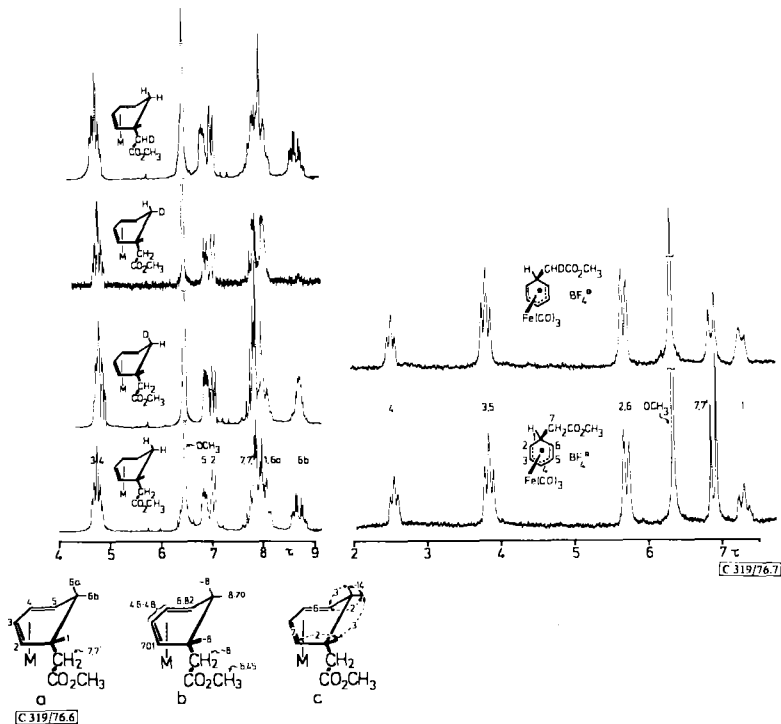


Abb. 6 (links).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **19** ( $\text{CS}_2$ , int. TMS, 100 MHz). Chemische Verschiebungen in  $\tau$ -Werten (b), Protonenkopplungskonstanten in Hz (c)<sup>6)</sup>

Abb. 7 (rechts).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **22** ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , int. TMS, 100 MHz)

Methylenchlorid aus der *endo*-deutierten Verbindung ausschließlich die Allproteform von **22**, aus der *exo*-deutierten Verbindung jedoch das in 2-Stellung monodeuterte Kation **22**. Diesen zunächst überraschenden Befund einer bisher nicht beobachteten stereospezifischen *endo*-Wasserstoffabstraktion<sup>3)</sup> durch Trityltetrafluorborat führen wir auf die Vorkoordination des Tritylkations an der Esterfunktion zurück.

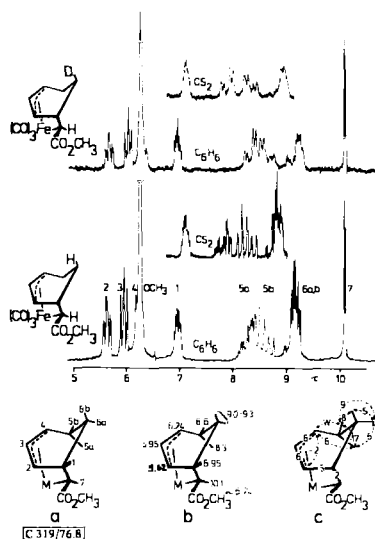


Abb. 8.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **21** ( $\text{C}_6\text{H}_6$  bzw.  $\text{CS}_2$ , int. TMS, 100 MHz). Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) in  $\tau$ -Werten (b), Protonenkopplungskonstanten in Hz (c)<sup>6)</sup>

Tab. 1. Kristallographische Daten der Verbindung **21**

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{FeO}_5$  Mol.-Masse 291.07

$a = 25.073$  (6),  $b = 8.127$  (2),  $c = 12.778$  (2) Å,  $\beta = 105.95$  (2)°

$V = 2503$  Å<sup>3</sup>  $d_{\text{calc}} = 1.544$  gcm<sup>-3</sup>  $\mu = 12.36$  cm<sup>-1</sup>

Raumgruppe  $Cc$  (oder  $C2/c$ )  $Z = 8$

Nonius-CAD-4-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71069$  Å

2843 Reflexe ( $hkl$ ,  $\bar{h}kl$ ) gemessen, davon 994 als unbeobachtet [ $I = 2\sigma(I)$ ] klassifiziert<sup>24)</sup>

Die Struktur des  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplexes **21** läßt sich mit Hilfe des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Abb. 8) leicht ermitteln. Zusatz von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  zu einer  $\text{CDCl}_3$ -Lösung von **21** führt zu einer starken Verschiebung der Resonanzsignale von 7-H, 1-H und 2-H, im Einklang mit der im Formelbild angegebenen Position der Methoxycarbonylgruppe<sup>22)</sup>. Im IR-Spektrum der Verbindung ist die  $\nu\text{C}=\text{O}(\text{Ester})$ -Bande auffallend stark ( $1685$  cm<sup>-1</sup>)

<sup>22)</sup> Auffallend ist der große Unterschied der chemischen Verschiebungen von  $\tau = \text{ca. } 2.4$  bzw.  $\delta = 46$  ppm für 7-H bzw. C-7 bei **20** und **21**, der möglicherweise durch unterschiedliche Anisotropie- und/oder Rückbindungseffekte verursacht wird.

Tab. 2. Atomkoordinaten mit Standardabweichungen ( $\times 10000$ ) und thermische Parameter ( $\times 1000$ ) von **21**

ATOM	X	Y	Z	U <sub>1,1</sub>	U <sub>2,2</sub>	U <sub>3,3</sub>	U <sub>1,2</sub>	U <sub>1,3</sub>	U <sub>2,3</sub>	ATOM	U <sub>iso</sub>
FE1	965 (1)	4931 (1)	2616 (1)	40.	36.	78.	6.	17.	3.	H11A	47.
FE2	3827 (1)	61 (3)	2178 (1)	36.	36.	42.	2.	9.	-7.	H11B	46.
FE3	163 (3)	7180 (17)	1190 (6)	96.	131.	73.	63.	27.	60.	H12A	41.
O1	618 (3)	6026 (8)	4512 (5)	105.	61.	43.	19.	44.	-2.	H12B	56.
O2	249 (2)	2115 (8)	1688 (5)	1372.	7551.	2927.				H13	50.
O3	4499 (3)	2908 (12)	3031 (7)	49.	51.	100.	-24.	3.	-30.	H14	59.
O4	4179 (2)	-814 (9)	265 (5)	87.	102.	86.	-7.	14.	-21.	H15	70.
O5	4632 (3)	-2051 (10)	3683 (6)	60.	60.	53.	24.	20.	5.	H16	44.
O6	1849 (3)	680 (8)	3313 (6)	62.	61.	76.	9.	15.	3.	H17	0.
O7	1069 (2)	1712 (8)	4643 (6)	89.	36.	93.	0.	44.	-23.	H19A	61.
O8	3465 (3)	4377 (8)	1369 (6)	88.	73.	40.	-6.	31.	6.	H19B	118.
O9	3756 (2)	3301 (7)	276 (5)	68.	43.	66.	-1.	37.	-10.	H19C	36.
O10	467 (3)	6284 (11)	1696 (6)	61.	40.	66.	-9.	36.	-2.	H21A	41.
Cl1	722 (3)	5519 (11)	3773 (7)	40.	56.	31.	29.	7.	31.	H21B	36.
Cl2	542 (3)	3192 (11)	2111 (7)	43.	46.	45.	-9.	18.	9.	H22A	90.
Cl3	4738 (4)	1861 (14)	2693 (9)	32.	49.	41.	15.	-6.	-4.	H22B	67.
Cl4	4036 (3)	-609 (11)	1040 (7)	56.	68.	70.	-15.	35.	-12.	H23	18.
Cl5	4268 (4)	-1240 (14)	3098 (9)	45.	43.	38.	27.	-0.	-4.	H24	33.
Cl6	2426 (2)	4782 (12)	3676 (8)	49.	75.	81.	-15.	38.	-28.	H25	26.
Cl7	2107 (4)	5663 (12)	3773 (8)	36.	56.	61.	-4.	22.	2.	H26	198.
Cl8	1653 (3)	6730 (10)	2884 (8)	59.	56.	59.	-19.	32.	-12.	H29A	86.
Cl9	1572 (4)	5855 (12)	1916 (8)	48.	31.	68.	-1.	29.	-1.	H29B	139.
Cl10	1671 (3)	4277 (12)	1987 (7)	59.	59.	50.	15.	31.	25.	H29C	50.
Cl11	2012 (3)	3684 (9)	3170 (7)	37.	57.	41.	-4.	16.	-6.	C-19176, Tab. 2b	
Cl12	1537 (2)	3465 (9)	3770 (5)	31.	31.	47.	14.	20.	2.		
Cl13	1373 (5)	1804 (19)	3840 (10)	24.	30.	3.	8.	5.	5.		
Cl14	825 (6)	21 (15)	4778 (13)	71.	104.	78.	2.	39.	5.		
Cl15	2300 (3)	-32 (14)	1174 (8)	120.	58.	136.	-47.	67.	1.		
Cl16	2644 (4)	-1471 (12)	1015 (8)	41.	75.	55.	-12.	-2.	16.		
Cl17	3213 (3)	-1840 (12)	2015 (7)	69.	51.	61.	-20.	19.	-10.		
Cl18	3247 (3)	-844 (11)	2956 (6)	22.	48.	48.	47.	2.	14.		
Cl19	3156 (3)	927 (10)	2785 (6)	36.	46.	37.	-4.	7.	-7.		
Cl20	2637 (3)	1529 (12)	1721 (7)	54.	41.	41.	2.	30.	-9.		
Cl21	3233 (4)	1497 (11)	1279 (8)	46.	51.	46.	-11.	12.	0.		
Cl22	3477 (2)	3209 (7)	597 (6)	57.	41.	63.	-3.	24.	-3.		
Cl23	4001 (4)	4910 (12)	202 (11)	21.	6.	42.	3.	1.	-2.		
Cl24				67.	40.	103.	3.	31.	28.		

verschoben. Möglicherweise sind hierfür Rückbindungseffekte verantwortlich zu machen<sup>23)</sup>. Die Struktur der Verbindung wurde röntgenographisch gesichert (Tab. 1).

Die Lösung der Struktur erfolgte nach direkten Methoden<sup>24)</sup> in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$ . Sie konvergierte mit den Meßdaten in dieser Raumgruppe lediglich bis zu einem  $R$ -Wert von 0.218. Übergang zur zugehörigen azentrischen Raumgruppe  $Cc$  erlaubte die weitere Verfeinerung der Molekularparameter sowie die Lokalisierung von Wasserstoffatomen. Der abschließende  $R$ -Wert der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate lag bei 0.053. Die Atomparameter beider Moleküle sind in Tab. 2 wiedergegeben; in Tab. 3 sind über beide unabhängige Moleküle gemittelte Bindungsabstände und Winkel angegeben. Abb. 9 zeigt die perspektivische Darstellung eines Moleküls, Numerierungsschema sowie das thermische Schwingungsverhalten der Atome (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Koordinationsgeometrie des Zentralatoms ist trigonal-bipyramidal, wobei eine  $\pi$ -Allyl-Gruppe (C13–C14–C15) sich in der trigonalen Ebene befindet und die apikalen Positionen von einem  $\sigma$ -gebundenen Kohlenstoffatom (C17) sowie einer Carbonylgruppe besetzt werden. Diese Anordnung des Ringsystems um das Zentralatom erzwingt eine Verdrillung der  $\pi$ -Allyl-Gruppierung aus der trigonalen Ebene, in der sich idealisiert

Tab. 3. Gemittelte Bindungsabstände (Å) und Winkel ( $^{\circ}$ ) von 21

Fe-C1	1,793(12)	C1-Fe-C2	93,4(5)
Fe-C2	1,788(10)	C3-Fe-C1	91,5(5)
Fe-C3	1,785(12)	C3-Fe-C2	104,1(5)
Fe-C13	2,184(10)	C17-Fe-C1	176,1(5)
Fe-C14	2,106(9)	C17-Fe-C2	85,2(4)
Fe-C15	2,178(9)	C17-Fe-C3	91,6(5)
Fe-C17	2,109(11)	C16-C17-C18	112,8(8)
C11-C12	1,516(15)	Q7-C18-Q7	121,8(1,2)
C12-C13	1,522(15)		
C13-C14	1,413(14)	C16-C11-C12	109,6(8)
C14-C15	1,385(14)	C11-C12-C13	111,3(9)
C15-C16	1,526(13)	C12-C13-C14	118,2(9)
C16-C11	1,545(15)	C13-C14-C15	117,4(9)
C16-C17	1,523(15)	C14-C15-C16	116,2(8)
C17-C18	1,479(17)	C15-C16-C11	109,2(9)
C1-O1	1,144(14)		
C2-O2	1,140(12)		
C3-O3	1,139(15)		
C18-O7	1,199(16)		
C18-O8	1,371(15)		
C19-O8	1,460(15)		

C 319/76, Tab. 3

lediglich C13 und C14 befinden. Unterschiedliche Fe–C-Abstände, wobei Fe–C14 am kürzesten ist (Fe–C14 2.106 Å), unterstreichen diesen sterischen Effekt. Der Abstand der Fe–C14-Bindung schließt sich in verwandten Systemen gefundenen Werten (2.06(2) Å<sup>23)</sup>, 2.076(1) Å<sup>25)</sup>, 2.09(3) Å<sup>26)</sup>) an. Der sechsgliedrige Ring (C11–C16) liegt in der Wannenform vor.

<sup>23)</sup> M. L. H. Green, J. K. P. Ariyatne, A. M. Bjerrum, M. Ishag, C. K. Prout und M. G. Swanwick, *J. Chem. Soc. A* 1969, 1309.

<sup>24)</sup> Zur Meß- und Rechenmethodik vgl. D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts und Y. H. Tsay, *Chem. Ber.* 107, 3706 (1974). Eine Liste der Strukturparameter ist auf Wunsch von den Autoren (C. K.) erhältlich.

<sup>25)</sup> C. Krüger, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>26)</sup> M. Green, S. Tolson, J. Weaver, D. C. Wood und P. Woodward, *J. Chem. Soc. D* 1971, 222.

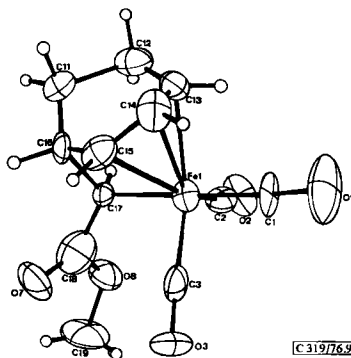


Abb. 9. Molekülgeometrie, Numerierungsschema und thermisches Schwingungsverhalten der Atome von 21

Die Summenformel des  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplexes 20 ergibt sich aus Elementaranalyse und Massenspektrum.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen <sup>10)</sup> zeigen zwei  $\text{CH}_2$ - und fünf  $\text{CH}$ -Gruppen. Das Kohlenstoffgerüst des Liganden läßt sich anhand des Protonenkopplungsmusters

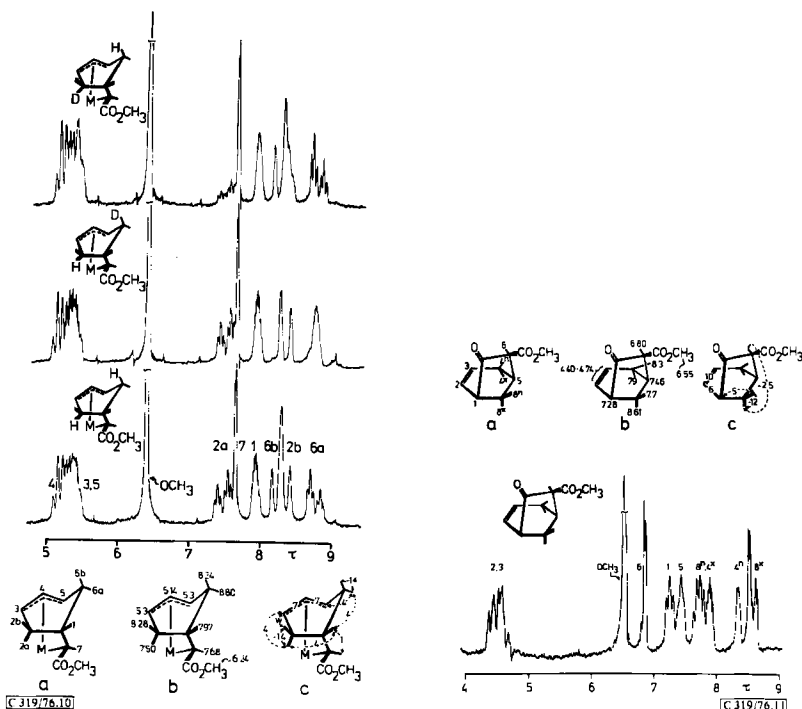
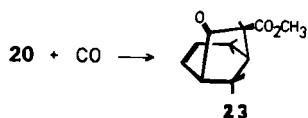


Abb. 10 (links).  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 20 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , int. TMS, 100 Hz). Chemische Verschiebungen in  $\tau$ -Werten (b), Protonenkopplungskonstanten in Hz (c) <sup>6)</sup>

Abb. 11 (rechts).  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 23 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , 100 MHz). Chemische Verschiebungen in  $\tau$ -Werten (b), Protonenkopplungskonstanten in Hz (c) <sup>6)</sup>

(Doppelresonanzexperimente) eindeutig bestimmen (Abb. 10). Die Methoxycarbonylgruppe zeigt (wie bei **21**) eine Verschiebung der  $\nu\text{C}=\text{O}$ -Bande nach  $1685\text{ cm}^{-1}$ . Die gleichzeitige Anwesenheit einer Brückencarbonylgruppe kann anhand des IR-Spektrums nicht, wohl aber anhand des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums ausgeschlossen werden. Für eine Esterfunktion an der angegebenen Position spricht die starke paramagnetische Verschiebung der Protonenresonanzsignale 7-H, 1-H und 2a-H bei Zugabe von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  zu einer  $\text{CDCl}_3$ -Lösung von **20**. In Übereinstimmung mit der für **20** angegebenen Struktur entsteht bei Carbonylierung der Verbindung<sup>17)</sup> ( $110^\circ\text{C}$ , 100 at CO, 12 h) der bicyclische Ketoester **23**, dessen Struktur anhand des Protonenkopplungsmusters ( $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Zusatz) ermittelt wurde.



Es entsteht ausschließlich der *exo*-Ester. Im Übergangszustand einer zum *endo*-Ester führenden Reaktion würde man eine stärkere sterische Wechselwirkung der Esterfunktion mit dem Eisencarbonylrest erwarten.

## Experimenteller Teil

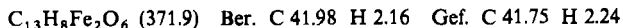
1. *Tetracarbonyl(3,4-η-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en)eisen (2)*, 7 und *2-Tricarbonylferra-6,7-η-tricyclo[3.2.2.0<sup>3,8</sup>]non-6-en-4-on (10)* durch Umsetzung von *Tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en (1)* mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ : 2.0 g (22 mmol) **1**<sup>4)</sup> und 20.0 g (55 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  sowie 150 ml trockener Ether werden in einem Kolben durch Verdampfen von 2–3 ml Lösungsmittel entgast und unter Luftausschluß 20 h bei  $20^\circ\text{C}$  lebhaft gerührt. Man filtriert nichtumgesetztes  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  ab und verdampft das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ( $20^\circ\text{C}$ , 15 Torr). Der Rückstand wird unter Luftausschluß an Kieselgel mit Petrolether chromatographiert (Säule  $30 \times 2\text{ cm}$ ). Die erste Fraktion enthält das gelbe **2**. Nach der dunkelgrünen Zone aus  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  wandert **7** als dunkelrote, gelb auslaufende Fraktion. Mit Ether eluiert man **10** als letzte, gelbe Fraktion.

**2**: Ausb. 1.28 g (25%). Gelbes, sehr luft- und wärmeempfindliches Öl; gut löslich in Hexan.

IR (Hexan):  $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$  2076, 1998, 1980–1982  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR: Abb. 1. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 211.7$  ( $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{O}$ ); 64.0, 59.0 (C-3, C-4); 44.2, 35.7; 29.5 (C-6); 28.6, 23.6 ppm. – MS (70 eV):  $m/e = 259.9776$  (Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{FeO}_4$ : 259.9771; 10%,  $\text{M}^+$ ), 232 (0.12%,  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 204 (2%,  $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 176 (28%,  $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ), 148 (100%,  $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ ).

**7**: Ausb. 0.35 g (4%). Rote Prismen aus Pentan ( $-70^\circ\text{C}$ ). Langsame Zers. oberhalb  $98^\circ\text{C}$ .

IR (Hexan):  $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$  2058, 2016, 1991–1992, 1971  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR: Abb. 4. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 214.4, 212.1$  ( $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{O}$ ); 106.9, 73.6, 64.7, 48.1; 39.7 (C-8); 30.0 ppm. – MS (70 eV):  $m/e = 372$  (15%,  $\text{M}^+$ ), 344 (28%,  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 316 (33%,  $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 288 (10%,  $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ), 260 (16%,  $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ ), 232 (50%,  $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ ), 204 (100%,  $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ ).



**10**: Ausb. 0.85 g (16%). Blaßgelbe Kristalle, Schmp.  $87.5^\circ\text{C}$  (Hexan); gut löslich in Benzol oder Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in kaltem Hexan.

IR (Hexan):  $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$  2067, 2010  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr):  $\nu\text{C}=\text{O}$  1670  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR: Abb. 3. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 191.0$  ( $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{O}$ ); 89.7, 61.4, 51.1 ( $\pi$ -Allyl-C); 38.2, 34.4



(C-1, C-5); 35.0 (C-8); 11.1 ppm (C-6). – MS (70 eV):  $m/e = 260$  (4%,  $M^+$ ), 232 (29%,  $M^+ - CO$ ), 204 (18%,  $M^+ - 2CO$ ), 176 (19%,  $M^+ - 3CO$ ), 148 (32%,  $M^+ - 4CO$ ), 134 (100%,  $C_6H_6Fe^+$ ), 120 (13%,  $M^+ - Fe(CO)_3$ ), 91 (75%,  $C_7H_7^+$ ).

$C_{11}H_8FeO_4$  (260.0) Ber. C 50.81 H 3.10 Gef. C 50.86 H 3.06

2. **2 und 9-Tricarbonylferra-2,3- $\eta$ -tricyclo[4.3.0.0<sup>4,7</sup>]non-2-en-8-on (5) durch Photolyse von  $Fe(CO)_5$  in Gegenwart von 1:** 1.38 g (14.9 mmol) **1** und 10 ml  $Fe(CO)_5$  in 190 ml trockenem Ether werden in einer geschlossenen Photolyseapparatur (Druckausgleich über Hg-Überdruckventil) mit einem 125-W-Hg-Hochdruckbrenner durch ein auf  $-60^\circ C$  gekühltes Tauchrohr aus Duran belichtet. Das Tauchrohr muß in Abständen von 2 h von abgeschiedenem  $Fe_2(CO)_9$  gereinigt werden. Nach 8 h wird die Photolyse abgebrochen (die Lösung enthält lt. GC-Analyse noch Reste nichtumgesetzten Ausgangsmaterials **1**), die hellgelbe Lösung bei  $-60^\circ C$  filtriert und bei  $-10^\circ C/15$  Torr eingeeengt (zuletzt bei 0.1 Torr zur Entfernung von  $Fe(CO)_5$ -Resten). Aus dem thermolabilen Rückstand (2.5 g) erhält man nach Zugabe von 20 ml Hexan (auf  $-80^\circ C$  vorgekühlt) blaßgelbe Nadeln (16 h,  $-80^\circ C$ ) von **5**. Man dekantiert, wäscht den Festkörper mit wenig kaltem Hexan und trocknet bei  $-10^\circ C/15$  Torr. Ausb. 1.45 g (39%). Beim Einengen der Mutterlauge ( $0^\circ C$ , 15 Torr) bleiben 0.74 g (20%) **2** zurück.

**5:** Blaßgelbe, luft- und wärmeempfindliche Nadeln vom Schmp.  $60^\circ C$  (Zers. auch unter Argon). Gut löslich in Benzol oder Schwefelkohlenstoff, schlecht löslich in Hexan.

IR (Hexan):  $\nu(M) - C \equiv O$  2062, 2003, 1995  $cm^{-1}$  (**5** verliert in verdünnter Lösung rasch CO und zeigt dann die Absorptionssignale von **4**, vgl. **5**); (KBr):  $\nu C = O$  1650  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR: Abb. 2. –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $-10^\circ C$ ):  $\delta_{TMS} = 248.2$  ( $Fe - CO -$ ); 210.6, 205.9 ( $Fe - C \equiv O$ ); 90.4 (C-3); 85.0 (C-6); 84.4 (C-2, C-4); 43.6 (C-7); 35.7 ppm (C-1, C-5). – MS (70 eV):  $m/e = 259.9782$  (Ber. für  $C_{11}H_8FeO_4$ : 259.9771; 14%,  $M^+$ ), 232 (6%,  $M^+ - CO$ ), 204 (14%,  $M^+ - 2CO$ ), 176 (54%,  $M^+ - 3CO$ ), 148 (100%,  $M^+ - 4CO$ ).

3. **5 durch Photolyse von 2:** 0.85 g (3.25 mmol) **2** werden in trockenem Ether 4 h bei  $-60^\circ C$  photolysiert und aufgearbeitet (wie unter **2** beschrieben). Man erhält 0.18 g (21%) **5**. Die Mutterlauge enthält ausschließlich nichtumgesetztes **2** (NMR-Kontrolle).

4. **4-(Tetracarbonylferra)tetracyclo[4.2.1.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,7</sup>]nonan-5-on (3) durch Carbonylierung von 2:** 0.30 g (11 mmol) **2** in 1 ml Benzol werden mit 80 at CO bei  $25^\circ C$  umgesetzt. Nach 10 d enthält die Lösung **3** als Hauptprodukt sowie Spuren von Tetracarbonyl(2,7- $\eta$ -tricyclo[2.2.1.0<sup>3,5</sup>]heptan-2,7-diyl-2,7-dicarbonyl)eisen, das nach Zugabe von Hexan bei  $-10^\circ C$  auskristallisiert. **3** kann nach Einengen der Mutterlauge und Umkristallisieren aus Hexan bei  $-60^\circ C$  analysenrein erhalten werden. Farblose Nadeln; Schmp.  $68.5^\circ C$  (Lit.<sup>7b</sup>)  $63 - 65^\circ C$ ). Die Identifizierung von **3** erfolgt durch Vergleich der NMR- und IR-Spektren mit denen von authent. Material<sup>7a</sup>).

5. **10 durch thermische Isomerisierung von 5. Untersuchung des Gleichgewichts zwischen 4 und 5**

a) 0.36 g (1.38 mmol) **5** werden in 2 ml Benzol unter 90 at CO bei  $20^\circ C$  3 d umgesetzt. Nach Abzentrifugieren brauner unlöslicher Zersetzungsprodukte und Verdampfen des Lösungsmittels ( $20^\circ C$ , 15 Torr) kristallisieren 0.24 g (67%) Ausgangsmaterial **5**.

b) Behandelt man **5** wie oben, jedoch 12 h bei  $80^\circ C$ , so erhält man in nahezu quantitat. Ausb. ( $^1H$ -NMR-spektroskop. Analyse) **10**.

c) Die Umlagerung von **5** in **10** läßt sich ohne CO-Druck in einem unter Argon abgeschmolzenen NMR-Röhrchen verfolgen (Benzol,  $50^\circ C$ : glatte Umlagerung in ca. 15 min).

d) **5** zeigt unmittelbar nach Lösen in mit CO gesättigtem Hexan die IR-Absorptionen  $\nu(M) - C \equiv O$  2062, 2003 und 1995  $cm^{-1}$ . Nach wenigen min treten die Absorptionsbanden von **4** bei 2048 und 1974 (breit)  $cm^{-1}$  auf. Die Reaktion  $4 \rightarrow 5$  ist reversibel: **4** läßt sich innerhalb 12 h bei  $-10^\circ C$  durch Aufpressen von 90 at CO fast vollständig in **5** überführen. – Versuche,

4 durch Eindampfen (0°C, 15 Torr) einer ether. Lösung oder durch Einleiten von Argon in eine  $\text{CDCl}_3$ -Lösung von **5** rein zu isolieren, sind fehlgeschlagen. Man erhält braune, unlösliche Zersetzungsprodukte, aus denen sich mit Benzol wenig **5** extrahieren läßt.

6. **7** durch Umsetzung von **5** mit *Cyclohexen-Fe(CO)<sub>4</sub>*: Aus 200 ml Cyclohexen und 10 ml  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  wird photochemisch bei  $-80^\circ\text{C}$  eine Lösung von *Cyclohexen-Fe(CO)<sub>4</sub>* in Cyclohexen bereitet<sup>2b)</sup>. Man fügt 0.35 g (1.34 mmol) **5** in wenig Cyclohexen zu und läßt auf Raumtemp. aufwärmen. Anschließend wird eingedampft (20°C, 15 Torr) und an Kieselgel mit Petrolether chromatographiert. Die dunkelrote Zone nach  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  enthält 0.11 g (22%) **7**.

7. Umsetzung von **1** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Gegenwart von Methanol

a) Unter Säurekatalyse: 1.75 g (18.9 mmol) **1**, 3.95 g (123 mmol) Methanol und 0.06 g konz. Salzsäure (mit 0.02 g (0.65 mmol)  $\text{HCl}$ ) in 100 ml trockenem Ether werden mit 20.0 g (55 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  3 d gerührt. Man filtriert die dunkelrote Lösung und entfernt das Lösungsmittel (20°C, 15 Torr). Der Rückstand wird an Kieselgel (Säule  $3 \times 30$  cm) mit Petrolether chromatographiert. Man eluiert nacheinander gelbes **2** (0.96 g, 20%), grünes  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , rotes **7** (0.86 g, 12%). Anschließend läßt sich mit Benzol das gelbe **19** (1.81 g, 32%), dann mit Methylenechlorid blaßgelbes **21** (0.42 g, 7.5%) und zuletzt mit Ether **10** (0.13 g, 2.6%) eluieren. Die Bildung von **20** wird nicht beobachtet.

b) Unter Zusatz von Base: 0.01 g (0.4 mmol) Natrium werden in 3.95 g Methanol gelöst und mit 200 ml trockenem Ether verdünnt. Man fügt 1.75 g (18.9 mmol) **1** und 20.0 g (55 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  zu und verfährt wie unter a) beschrieben. Man erhält auf diese Weise statt **21**, aber an der gleichen Stelle, Komplex **20** (0.25 g, 4.5%). Ausbeuten der übrigen Komplexe: **2** (0.61 g, 12%), **7** (0.89 g, 14%), **19** (1.76 g, 31%), **10** (0.13 g, 2.6%).

*Tricarbonyl[5-[(methoxycarbonyl)methyl]-1,3-cyclohexadien]eisen (19)*: Blaßgelbe Kristalle vom Schmp.  $14-15^\circ\text{C}$  (aus Methanol bei  $-80^\circ\text{C}$ ).

IR (Hexan):  $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$  2056, 1982 (breit)  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr):  $1730 \text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ : Abb. 8. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{TMS}}$  = 212.5 ( $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{O}$ ); 172.0 ( $-\text{CO}_2-$ ); 86.5, 83.8, 66.7, 63.1 (olefin. C); 50.95 ( $\text{OCH}_3$ ); 41.3 (C-6); 34.3 (C-1); 30.28 ppm (C-7). — MS (70 eV):  $m/e$  = 292 (0.6%,  $\text{M}^+$ ), 264 (10%,  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 236 (62%,  $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 208 (100%,  $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{FeO}_5$  (292.1) Ber. C 49.35 H 4.14 Gef. C 49.36 H 4.14

*7-Tricarbonylferra-2,3- $\eta$ -bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-carbonsäure-methylester (20)*: Hellgelbe Kristalle (aus Hexan bei  $-60^\circ\text{C}$ ) vom Schmp.  $55^\circ\text{C}$ .

IR (Hexan):  $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$  2059, 2002,  $1987 \text{ cm}^{-1}$ ; (KBr):  $1685 \text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ : Abb. 10. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{TMS}}$  = 214.1, 213.6, 207.7 ( $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{O}$ ); 179.8 ( $-\text{CO}_2-$ ); 98.2 (C-4); 78.9, 78.5 (C-3, C-5); 50.3 ( $\text{OCH}_3$ ); 46.9 (C-7); 39.9 (C-1); 33.3 (C-6); 30.1 ppm (C-2). — MS (70 eV):  $m/e$  = 292 (1%,  $\text{M}^+$ ), 264 (20%,  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 236 (33%,  $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 208 (100%,  $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{FeO}_5$  (292.1) Ber. C 49.35 H 4.14 O 27.38 Gef. C 49.46 H 3.95 O 27.74

*8-Tricarbonylferra-2,3- $\eta$ -bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-carbonsäure-methylester (21)*: Hellgelbe Prismen vom Schmp.  $101^\circ\text{C}$  (aus Hexan bei  $0^\circ\text{C}$ ).

IR (Hexan):  $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$  2060, 2000,  $1987 \text{ cm}^{-1}$ ; (KBr):  $1685 \text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ : Abb. 8. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta_{\text{TMS}}$  = 213.6, 211.1, 206.4 ( $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{O}$ ); 181.1 ( $-\text{CO}_2-$ ); 92.4, 64.8, 62.1 ( $\pi$ -Allyl-C); 50.9 ( $\text{OCH}_3$ ); 31.6 (C-1); 24.4, 21.5 (C-5, C-6);  $-9.0$  ppm (C-7). — MS (70 eV):  $m/e$  = 292 (1%,  $\text{M}^+$ ), 264 (13%,  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 236 (17%,  $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 208 (1%,  $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ), 148 (47%), 134 (100%,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Fe}^+$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{FeO}_5$  (292.1) Ber. C 49.35 H 4.14 Gef. C 49.48 H 4.28

8. **19** und **20** aus **5**: 0.10 g (0.38 mmol) **5** löst man in 100 ml Benzol/Methanol (10 : 1) und entgast durch kurzes Evakuieren des Kolbens. Nach 2 h Stehenlassen bei 25°C wird zur Trockne eingedampft (25°C/15 Torr). Aus dem braunen Rückstand kann man mit Benzol 50–60 mg eines gelben Öls extrahieren, das lt. NMR-Analyse eine Mischung aus **19** und **20** ist. Die Ausbeuten sind schlecht reproduzierbar und streuen zwischen 20 und 60% Anteil an **19** bei 60–70% Gesamtausbeute.

9. *Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-on (14)* durch Carbonylierung von **10**: 0.60 g (2.3 mmol) **10** in Toluol werden im Autoklaven mit CO umgesetzt (130 at CO, 175°C, 12 h). Man erhält 0.27 g (97%) **14**, das gaschromatographisch gereinigt wird (2 m × 5 mm 10% SE 30 auf Chromosorb W AW DMCS; 33 ml/min He, Säulentemp. 200°C, Retentionszeit ca. 10 min). **14**: Farbloses Öl.

IR (Film): 3060, 3000, 2940, 2975, 1735, 1610, 1450, 1370, 1350, 1290, 1260, 1195, 925, 870, 815, 770, 715 cm<sup>-1</sup> (Lit.<sup>16)</sup> 3050, 2930, 2870, 1720, 1610, 1450, 1295, 1185, 1150, 1105, 925, 870, 815, 770, 715, 645 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> 200 nm (Schulter bei 225 nm), sehr schwache Extinktion. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>TMS</sub> = 211.0 (C=O); 128.1, 125.1 (olefin. C); 44.15; 26.6 (Methylen-C); 25.93, 22.8, 19.6 ppm. – MS (70 eV): m/e = 120 (100%, M<sup>+</sup>), 91 (52), 79 (19), 78 (19), 77 (21), 65 (10).

10. *Tricarbonyl{trans-5-[(methoxycarbonyl)methylen]-1,3-cyclohexadien}eisen (15)* durch Carbonylierung von **7** in Gegenwart von Methanol: 0.20 g (0.53 mmol) **7** in 2 ml Benzol und 0.2 ml Methanol werden bei 80°C, 70 at CO, 20 h carbonyliert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl, das in ca. 5 ml Hexan aufgenommen wird. Bei –20°C kristallisieren 0.14 g (90%) **15** in Form zitronengelber Prismen, Schmp. 99°C (Lit.<sup>18)</sup> 86–88°C). Bei Verwendung von CH<sub>3</sub>OD anstatt CH<sub>3</sub>OH wird kein Deuterium in das Molekül eingebaut.

IR (Hexan): ν(M)–C≡O 2053, 1992, 1980 cm<sup>-1</sup>; (KBr): 1690, 1610 cm<sup>-1</sup> (Lit.<sup>18)</sup> 1700, 1610 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> 210 (Schulter bei 240); 275 nm. – <sup>1</sup>H-NMR: Abb. 5. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 30°C): δ<sub>TMS</sub> = 210.8 (Fe–C≡O); 166.5 (–CO<sub>2</sub>–); 158.4 (C-7); 107.94 (C-1); 85.2, 84.6, 65.2, 59.0; 50.3 (OCH<sub>3</sub>); 30.1 ppm (C-6). – MS (70 eV): m/e = 290 (M<sup>+</sup>), 262 (M<sup>+</sup> – CO), 234 (M<sup>+</sup> – 2CO), 206 (M<sup>+</sup> – 3CO).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>FeO<sub>5</sub> (290.1) Ber. C 49.61 H 3.47 Gef. C 49.77 H 3.45

11. *7-Oxobicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-carbonsäure-methylester (23)* durch Carbonylierung von **20**: 0.50 g (1.71 mmol) **20** in 2 ml Benzol werden im Autoklaven unter 100 at CO-Druck auf 110°C erwärmt. Nach 12 h enthält die jetzt rosafarbene Lösung ausschließlich **23** (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskop. Kontrolle), das nach Kristallisation aus Pentan (–80°C) in Form farbloser Kristallbüschel isoliert werden kann. Ausb. 0.21 g (67%), Schmp. 5–6°C.

IR (Film): 2950, 1755 (br), 1725 (br), 1430, 1330, 1280, 1250, 1190, 1150, 1040, 980, 855, 710 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> = 205 nm (ε = 4350). – <sup>1</sup>H-NMR: Abb. 11. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, +30°C): δ<sub>TMS</sub> = 205.1 (C-7); 130.8 (C-9); 128.5 (C-3); 126.4 (C-2); 59.0 (C-6); 46.8 (OCH<sub>3</sub>); 34.9, 34.8 (C-8, C-5); 30.5 ppm (C-4). – MS (70 eV): m/e = 180 (34%, M<sup>+</sup>), 149 (15), 147 (17), 101 (100), 91 (62), 80 (56).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (180.2) Ber. C 66.59 H 6.71 Gef. C 66.36 H 6.67

12. *Tricarbonyl{5-[(methoxycarbonyl)methyl]-1,3-cyclohexadienylium}eisen-tetrafluoroborat (22)* durch Hydridabstraktion aus **19**: 0.50 g (1.7 mmol) **19** und 0.60 g (1.8 mmol) Trityltetrafluoroborat werden in 10 ml Methylenchlorid gelöst und nach Stehenlassen über Nacht bei 25°C einiged bei –20°C aufbewahrt. Dabei fällt **22** als hellgelbes Pulver aus, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton/Hexan (10 : 1) bei 0°C analysenrein erhalten wird. Gelbe Nadeln vom Schmp. 133°C (Zers.); Ausb. 0.11 g (17%).

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(M)–C≡O 2076, 2055, 1975 cm<sup>-1</sup>; (KBr): 1730 (–CO<sub>2</sub>–), 1220–960 cm<sup>-1</sup> (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR: Abb. 7.

[C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>FeO<sub>5</sub>]<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (377.9) Ber. C 38.14 H 2.93 Gef. C 37.94 H 2.94

## 13. Deuterium-Einbau in 19

a) Zu ca. 50 mg (0.13 mmol) **19** tropft man unter lebhaftem Rühren 1 ml  $D_2SO_4$ . Nach 30 min kühlt man die nunmehr homogene dunkelrot gefärbte Lösung auf  $0^\circ C$  ab und hydrolysiert durch langsame Zugabe von 3 ml  $D_2O$ . Das Produkt wird durch Ausschütteln mit Methylenchlorid, Trocknen mit  $MgSO_4$  und Eindampfen der Lösung isoliert. Die  $^1H$ -NMR-spektroskopische Analyse zeigt einen Deuterium-Austausch in der 6-*endo*-Position.

b) Ca. 80 mg (0.22 mmol) **22**, gelöst in 2 ml Acetonitril, werden mit etwa 80 mg (1.9 mmol)  $NaBD_4$  in 1 ml Wasser versetzt. Nach 1 h Stehenlassen bei  $20^\circ C$  schüttelt man mit Methylenchlorid aus, nachdem man mit Wasser verdünnt hat. Nach Trocknen mit  $MgSO_4$  und Eindampfen erhält man [6-*exo*- $D_1$ ]-Tricarbonyl{5-[(methoxycarbonyl)methyl]-1,3-cyclohexadien}eisen. Ausb. 0.06 g (93%).

[319/76]