

(C₆H₆)_n-Kohlenwasserstoffe¹⁾

Über spezifische Reaktionen am Bicyclo[2.2.2]octadienteil des Hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-5,13,15,17-tetraens

Jörg Daub*, Ulrich Erhardt, Martin Michna, Johannes Schmetzer und Volker Trautz

Institut für Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg*)

Eingegangen am 30. November 1977

Die Titelverbindung **1** enthält diastereotope Doppelbindungen im Homotropiliden- und Bicyclo[2.2.2]octadienteil. Mit Fe₂(CO)₉ reagiert der nichtkonjugierte Dienteil mit 41% Ausbeute zum Tricarbonylisen-Komplex **14**. Bei der Hydrierung mit dem homogenen Tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid-Katalysator (**2**) wird nur die 5,6-Doppelbindung abgesättigt. Die Zuordnung der Doppelbindungen erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch an Hand spezifisch deuterierter Proben. Die Resultate werden diskutiert.

(C₆H₆)_n-Hydrocarbons¹⁾

Specific Reactions at the Bicyclo[2.2.2]octadiene Part of Hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-5,13,15,17-tetraene

The title compound **1** contains diastereotopic double bonds in the homotropilidene and bicyclo[2.2.2]octadiene parts. The non-conjugated diene part reacts with Fe₂(CO)₉ to give the tricarbonyliron complex **14** in 41% yield. By hydrogenation in the presence of the homogenous catalyst tris(triphenylphosphine)rhodium(I) chloride (**2**) only the 5,6-double bond is saturated. Assignment of the double bonds was achieved with the help of specifically deuterated samples. The results are discussed.

Die Reaktivität von Hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-5,13,15,17-tetraen (**1**)²⁾ mit elektrophilen Reagenzien wird durch die Strukturelemente mit energetisch hochliegenden und besetzten Molekülorbitalen, demnach durch den *cis*-Divinylcyclopropan- und die (*Z*)-Alken-Molekülteile geprägt.

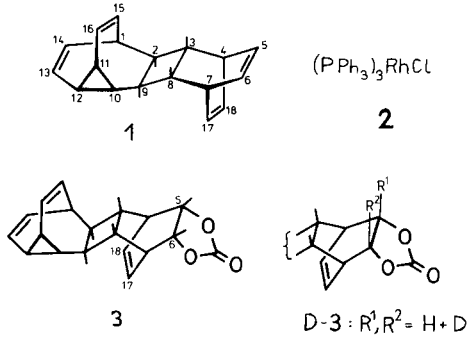
Die vier (*Z*)-Doppelbindungen sind paarweise gleich substituiert, durch die verschiedene räumliche Umgebung in jedem Paar jedoch diastereotop³⁾.

*¹⁾ Diese Untersuchungen wurden vorwiegend im Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart durchgeführt (1972–1973). Ausschnitte aus den Dissertationen U. Erhardt und V. Trautz und der Diplomarbeit J. Schmetzer, Univ. Stuttgart 1973.

¹⁾ 5. Mitteilung in dieser Reihe, 4. Mittel.: J. Daub, U. Erhardt und V. Trautz, Chem. Ber. **109**, 2197 (1976).

²⁾ ^{2a)} J. Daub und U. Erhardt, Tetrahedron **28**, 181 (1972). – ^{2b)} J. Daub, V. Trautz und U. Erhardt, Tetrahedron Lett. **1972**, 4435. – ^{2c)} J. Daub, U. Erhardt, J. Kappler und V. Trautz, J. Organomet. Chem. **69**, 423 (1974).

³⁾ Über die Begriffe: K. Mislow und M. Raban, Top. Stereochem. **1**, 1 (1967).



In dieser Arbeit wird geprüft, welche C=C-Doppelbindungen bei Reaktionen mit metallorganischen Reagenzien bevorzugt angegriffen werden.

Mittels dynamischer NMR-Spektroskopie konnte mit 1H -NMR gezeigt werden, daß die olefinischen Doppelbindungen C-5=C-6 und C-17=C-18 auch in dieser Entfernung durch die dynamische Valenzisomerisierung des Homotropilidens verschieden beeinflusst werden. Die diastereotopen Protonen z. B. 5-H und 18-H erfahren die Anisotropie des Homotropiliden-Molekülteils, was zu einer Änderung der Linienform bei verschiedenen Temperaturen führt^{2a)}. 17-H und 18-H werden als Folge der Valenzisomerisierung durch die 1H -NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur als gemittelte Signale aufgezeichnet. Bei Temperatursenkung verbreitern sich diese Signale vor den entsprechenden Änderungen für die konstitutionsgleichen Protonen 5-H, 6-H.

Zunächst wird die Komplexbildungsreaktion von **1** mit $Fe_2(CO)_9$ und die Hydrierung von **1** mit Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)-chlorid (**2**) im Vergleich betrachtet. Um verlässliche Aussagen über Struktur-Reaktion-Abhängigkeiten machen zu können, mußte zunächst eine zweifelsfreie Zuordnung der C-5=C-6- und C-17=C-18-Doppelbindungen vorgenommen werden. Dabei wurde eine gezielte Markierung mit Deuterium angewandt.

Markierung und Zuordnung der diastereotopen Doppelbindungen C-5=C-6 und C-17=C-18 in **1**

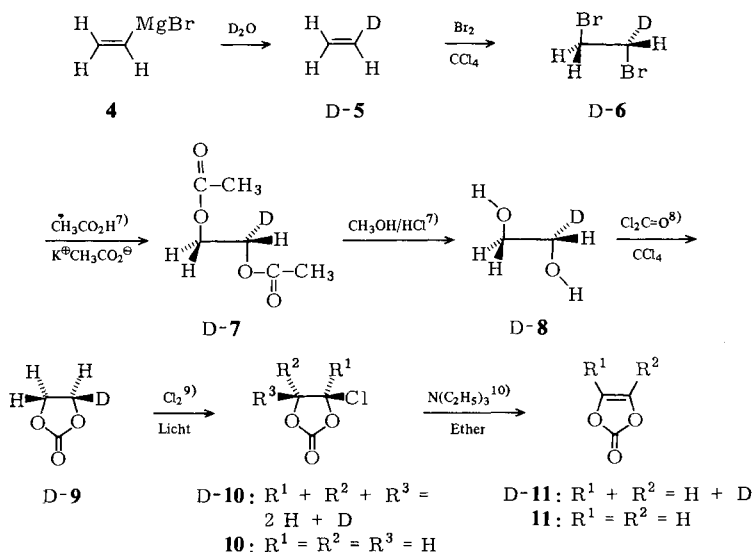
Als spektroskopische Methode für die Zuordnung der Doppelbindungen C-5=C-6 und C-17=C-18 in **1** wurde 1H -NMR, als Bezugssubstanz das Carbonat **3** ($^1T, ^2T, ^3T$)⁴⁾ gewählt. Die relative räumliche Anordnung der einzelnen Strukturelemente in **3** wurde durch Röntgenstrukturanalyse⁵⁾ und spektroskopische Untersuchungen¹⁾ bestimmt. Mit **3** als gesicherter Ausgangsstruktur wurden die diastereotopen Doppelbindungen C-5=C-6 und C-17=C-18 durch Deuterium an C-5 oder C-6 gezielt markiert (D-3). Um abzusichern, daß die Isotopsubstitution auf die chemische Verschiebung keinen meßbaren Einfluß hat⁶⁾, wurden die Isotopomere im Verhältnis 1:1 eingesetzt. In den Schemata **1** und **2** ist die Synthese von D-**1**/**1** über die Vinylencarbonate D-**11**/**11** und die Carbonate D-**3**/**3** dargestellt⁷⁻¹⁴⁾.

⁴⁾ Zur Nomenklatur für die Stereochemie siehe Lit.¹⁾

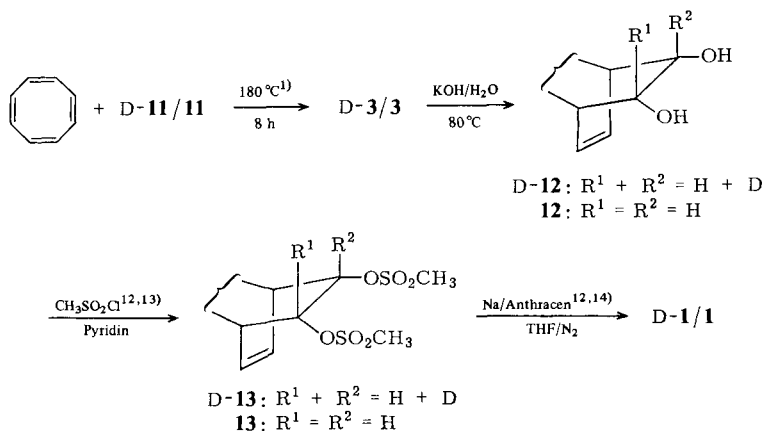
⁵⁾ J. J. Stezowski, *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 329 (1975).

⁶⁾ H. Batiz-Hernandez und R. A. Bernheim, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectros.* **3**, 63 (1967).

Schema 1. Synthese von Vinylencarbonat D-11/11



Schema 2. Synthese von Kohlenwasserstoff D-1/1



⁷⁾ Analog L. Gattermann und Th. Wieland, Die Praxis des Organischen Chemikers, 40. Aufl., S. 107, W. de Gruyter, Berlin 1961.

⁸⁾ Analog S. Petersen und H.-F. Piepenbrink in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 3. Aufl., Bd. VIII, S. 108, Thieme, Stuttgart 1952.

⁹⁾ Analog M. S. Newman und R. W. Addor, J. Am. Chem. Soc. **75**, 1263 (1953).

¹⁰⁾ Analog M. S. Newman und R. W. Addor, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3789 (1955).

¹¹⁾ Analog Lit.¹⁾

¹²⁾ Siehe U. Erhardt und J. Daub, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 83.

¹³⁾ Analog B. Helferich und A. Gnüchtel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 712 (1938).

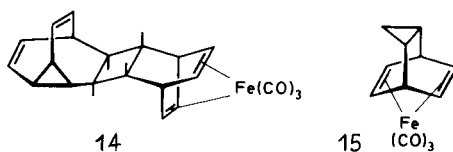
¹⁴⁾ Analog J. C. Carnahan jr. und W. D. Closson, Tetrahedron Lett. **1972**, 3447.

Aus den Integralwerten der Signale des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von D-7/7 wurde der Deuterierungsgrad für 5–9 mit 97–100% abgeleitet. Die Chlorierung von D-9 und die Eliminierung von Chlorwasserstoff aus D-10/10 verlaufen bezüglich der Markierung unspezifisch. Das gebildete Isotopengemisch D-11/11 hat die Zusammensetzung 52:48. Dabei wurde der Anteil der monodeuterierten Verbindung D-11 über die Massenspektroskopie bestimmt (siehe exp. Teil)¹⁵⁾. Die Syntheseschritte in Schema 2 verlaufen bis zur Bildung des Gemisches der Kohlenwasserstoffe D-1/1 ohne weiteren Deuteriumverlust. Da der Reaktionsablauf in Schema 2 stereospezifisch erfolgt¹⁾, muß die strukturelle Beschreibung des entstandenen Reaktionsprodukts wie folgt vorgenommen werden: 1) Bei schneller Valenzisomerisierung drei Verbindungen 1, (+)-D-1, (–)-D-1. 2) Bei fixiertem *cis*-Divinylcyclopropan sechs Verbindungen (+)-1, (–)-1 und zwei konstitutionsverschiedene Paare von enantiotopomeren monodeuterierten Verbindungen. Unter den gewählten Aufnahmebedingungen macht sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von D-1/1 ein Isotopeneffekt nicht bemerkbar.

Die beiden diastereotopen Gruppen von jeweils enantiotopen Protonen (im Falle der schnellen Valenzisomerisierung im Homotropiliden-Strukturteil) 5-, 6-H und 17-, 18-H haben die chemischen Verschiebungen $\delta = 6.1$ und 6.25 (siehe Tab. 1). Dabei ergibt sich aus den Integralwerten der beiden Signalgruppen, daß die Hochfeldsignale (6.1 ppm) den Protonen des zur Synthese verwendeten Vinylencarbonats D-11/11 und somit 5- und 6-H in 1 entsprechen. Durch dieses Markierungsexperiment bestätigt sich die frühere Ableitung, daß bei einer Temperatursenkung die Linienform von 17-H/18-H vor 5-H/6-H verbreitert wird^{2a)}. 17- und 18-H haben, verglichen mit 5- und 6-H, zum Homotropiliden einen geringeren Abstand, liegen nahezu in der Ebene, die durch C-1, C-2, C-9, C-10 definiert ist und erhalten durch die Anisotropie des Homotropiliden-Strukturteils eine größere chemische Verschiebungsdifferenz.

Komplexierung von 1 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von 1 und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in siedendem Benzol wurde als einziger Übergangsmetall-Olefin-Komplex die Tricarbonylisen-Verbindung 14 mit der Konfiguration (^1T)⁴⁾ in 41proz. Ausbeute isoliert.



Die CO-Gruppen von 14 absorbieren im IR-Spektrum bei 2020 und 1960 cm^{-1} (Hexan). Die vergleichbare Tricarbonylisen-Verbindung 15 hat Banden mit $\nu = 2030$ und 1960 cm^{-1} ^{16, 17)}. Die Signale der zum Bicyclo[2.2.2]octadien-Teil gehörenden olefinischen Protonen sind wie erwartet im Eisenkomplex 14 hochfeldverschoben. In Tab. 1 sind die Signale der „olefinischen“ Protonen aufgeschlüsselt.

¹⁵⁾ K. Biemann, *Mass Spectrometry Organic Chemical Application*, 1. Aufl., S. 204, Mc Graw Hill, New York 1962.

¹⁶⁾ J. Daub, J. Kappler, K.-P. Krenkler, S. Schreiner und V. Trautz, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1730.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen von **1** und **14** im Vergleich ^{a)}

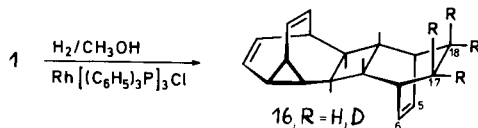
	5-H 6-H	17-H 18-H	13-H 16-H	11-H; 12-H 14-H; 15-H
1 ^{b)}	6.10	6.25	$\underbrace{5.55; 5.7}_{5.62}$	3.55
14 ^{c)}	3.3	3.3	$\underbrace{5.7; 5.9}_{5.8}$	3.75

^{a)} $T = 30^\circ C$. — ^{b)} In CS_2 . — ^{c)} In CD_2Cl_2 .

Die Strukturzuordnung konnte durch die Temperaturabhängigkeit des 1H -NMR-Spektrums von **14** bestätigt werden. Die Banden der Protonen 11-, 12-, 14- und 15-H verbreitern sich wie bei der Verbindung **1** ab $-40^\circ C$ (60 MHz). Im Massenspektrum von **14** ist ein Molekülpeak mit $m/e = 374$ signifikant. Fragmente mit $m/e = 346$, 318 und 290 weisen auf die CO-Abspaltung hin. Das Signal mit $m/e = 234$ entspricht dem M^{++} des carbocyclischen Liganden.

Hydrierung von **1** und D-1 mit Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)-chlorid (**2**) als Katalysator

Bei der homogenkatalysierten Hydrierung von **1** entsteht die Dihydroverbindung **16** (1T , 2C) ¹⁸⁾. Das 1H -NMR von **16** enthält die für den Homotropiliden-Molekülteil zu



erwartenden Banden: $\delta(11-, 12-, 14-, 15-H) = 3.6-4.2$; $\delta(13-, 16-H) = 5.6-6.2$ (siehe Tab. 2). Durch Hydrierung von D-1/1 unter gleichen Bedingungen wurde die Struktur-spezifität bestimmt.

In Abb. 1 sind Ausschnitte aus dem Bereich der olefinischen Protonen des 1H -NMR-Spektrums von D-1/1 und D-16/16 dargestellt. Das Integral für 11-, 12-, 14-, 15-H dient als interner Standard. In der Dihydroverbindung D-16/16 verbleibt demnach das Signal bei $\delta = 6.3$ mit einem Integraläquivalent von zwei Protonen. Ergänzend dazu haben die Dihydroverbindungen D-16/16 im aliphatischen Teil des Spektrums eine Absorption mit $\delta = 1.25$ und einem Integral von 3.5 Protonen.

¹⁷⁾ R. Burton, M. L. Green, E. W. Abel und G. Wilkinson, Chem. Ind. (London) **1958**, 1592; R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1266 (1959); C. W. Bird, R. C. Cookson und J. Hudec, Chem. Ind. (London) **1960**, 20; R. B. King, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4705 (1962); R. Pettit und G. F. Emerson, Adv. Organomet. Chem. **1**, 1 (1964); A. J. Tomlinson und A. G. Massey, J. Organomet. Chem. **8**, 321 (1967); J. M. Landesberg und J. Sieczkowski, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1655 (1968); D. F. Hunt, C. P. Lillya und M. D. Rausch, ebenda **90**, 2561 (1968); Inorg. Chem. **8**, 446 (1969); T. N. Margulis, L. Schiff und M. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3269 (1969); A. R. L. Bursics, E. Bursics-Szerkeres, M. Murray und F. G. A. Stone, J. Fluorine Chem. **7**, 619 (1976); N. S. Nametkine, V. D. Tyurine, A. I. Nekhaev, V. I. Ivanov und F. S. Bayanova, J. Organomet. Chem. **107**, 377 (1976).

¹⁸⁾ Die heterogene Hydrierung von **1** mit Pd/C, PtO_2 , Rh/ Al_2O_3 ergibt Gemische aus Tetrahydro-, Hexahydro- und Decahydroverbindungen. Dissertation U. Erhardt, Univ. Stuttgart 1973.

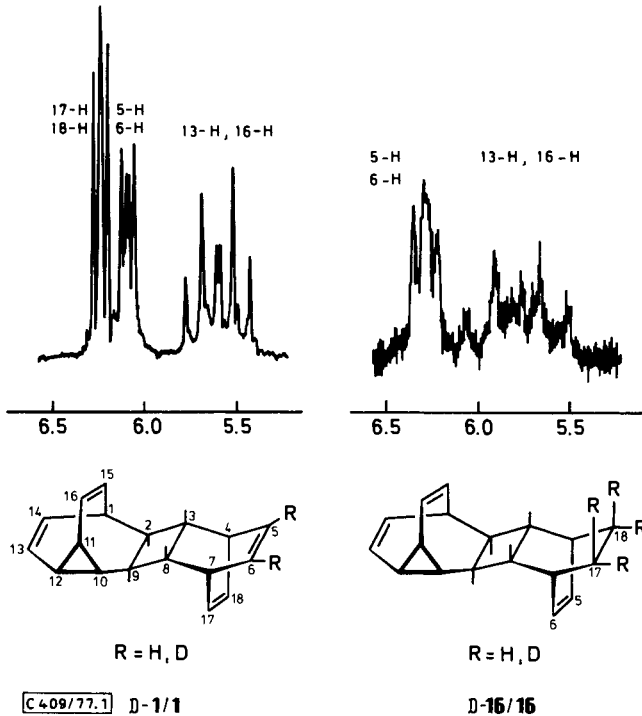


Abb. 1. Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von D-1/1 (100 MHz) und D-16/16 (60 MHz)

Diskussion

Für die Übergangsmetallkomplexierung und die homogene Hydrierung können aus den mit **1** erhaltenen Ergebnissen folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

1. Die Selektivität für die Komplexierungsreaktion der ungesättigten Molekülteile in **1** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ergibt die Abstufung: Vinylcyclopropan, *cis*-Divinylcyclopropan, (*Z*)-Alken-Molekülteile reagieren im Vergleich zu Bicyclo[2.2.2]octadien langsam. Es entsteht die Tricarbonyl-(η^4 -dien)eisen-Verbindung **14**.

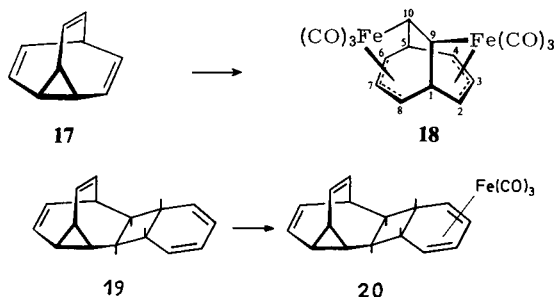
2. Bei der Hydrierung von **1** durch homogene Katalyse mit **2** reagieren Vinylcyclopropan, *cis*-Divinylcyclopropan, Bicyclo[2.2.2]octadien langsamer als ein (*Z*)-Alken-Teil des Bicyclo[2.2.2]octadiens.

3. Bei dieser homogenen Hydrierung reagiert von dem Bicyclo[2.2.2]octadien-Molekülteil in **1** die dem Cyclobutan nicht benachbarte Doppelbindung C-5=C-6 schneller. Es entsteht die Dihydroverbindung **16**.

Von Verbindungen mit vergleichbaren Einzelstrukturteilen sind Komplexierungen mit Eisencarbonylen bekannt. Aus Bullvalen (**17**) entsteht neben anderen Metallkomplexen als Folge einer σ -Bindungsspaltung der Komplex **18**¹⁹⁾. Ein Primärangriff an die C=C-Doppelbindung ist möglich. Die dabei durch die Donorwirkung des Alkens

¹⁹⁾ R. Aumann, Chem. Ber. **108**, 1974 (1975).

zu erwartende Verringerung der Elektronendichte an dem zum Cyclopropanring nachbarständigen Kohlenstoff kann, wie bei ähnlichen Reaktionen²⁰⁾, zu einer Schwächung der Cyclopropanbindung und damit zur Ringöffnung führen. Das Cyclooctatetraen-Dimere **19** koordiniert sich an das Tricarbonylisen bevorzugt über den *s-cis*-Butadien-Molekülteil, es entsteht der Tricarbonylisen-Komplex **20**²¹⁾.



Wieso ist in **1** der Bicyclo[2.2.2]octadien-Molekülteil bei der Komplexbildung mit $Fe_2(CO)_9$ bevorzugt?

Die Selektivität von Reaktionsabläufen entsprechend (1) wird über die Eyring-Gleichung mit Struktureigenschaften gleichgesetzt²²⁾. Bei isothermer Reaktionsführung (dies ist im



vorliegenden Fall gegeben) und mit der Annahme $\Delta S_1^\ddagger = \Delta S_2^\ddagger$ *) ergibt sich eine Abhängigkeit von Geschwindigkeiten und Aktivierungsenthalpien (Gleichung (2)).

$$\lg \frac{k_1}{k_2} = \text{const.} (\Delta H_2^\ddagger - \Delta H_1^\ddagger) \quad (2)$$

Chemische Reaktivitäten hängen mit Veränderungen in der Elektronenstruktur der beteiligten Spezies (z. B. A und B) beim Annäherungsprozeß zusammen. Die Wechselwirkungsenergie ($\Delta E_{\text{ges.}}$) setzt sich aus einem Term der ionischen Wechselwirkung, einem Term der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel und einem kovalenten Term zusammen²³⁾. Im Falle einer Konkurrenzreaktion entsprechend (1) wird die Selektivität durch

*) Diese Näherung kann im vorliegenden Fall gemacht werden, weil beide funktionellen Gruppen im gleichen Molekül sind.

²⁰⁾ Vgl. *W. Betz, J. Daub und K. M. Rapp*, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 2089, und zitierte Literatur. Im Falle von η^4 -Dienkomplexen konjugierter Diene wirkt $Fe(CO)_3$ allerdings als schwacher Donor, vgl. *R. Pettit, G. Emerson und J. Mahler*, J. Chem. Educ. **40**, 175 (1963); *J. M. Landesberg und L. Katz*, J. Organomet. Chem. **33**, C 15 (1971); *R. E. Davis, H. D. Simpson, N. Grice und R. Pettit*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6688 (1971); *D. Stierle, E. R. Biehl und P. C. Reeves*, J. Organomet. Chem. **72**, 221 (1974). $Fe(CO)_4$ sollte allerdings eine größere Akzeptorstärke ausüben.

²¹⁾ *G. N. Schrauzer und P. W. Glockner*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2800 (1968).

²²⁾ *C. D. Johnson*, Chem. Rev. **75**, 755 (1975); *B. Giese*, Angew. Chem. **89**, 162 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 125 (1977).

²³⁾ *G. Klopman* in Chemical Reactivity and Reaction Paths, Herausgeber *G. Klopman*, S. 55, Verlag Wiley, New York 1974; *R. F. Hudson*, Angew. Chem. **85**, 63 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 36 (1973).

einen $\Delta\Delta E_{\text{ges.}}$ -Term (3) erfaßt. Angewandt auf das Selektivitätsproblem der Komplexbildung des Homotropilidens oder Bicyclo[2.2.2]octadien-Molekülteils mit Carbonylisen

$$\Delta\Delta E_{\text{ges.}} = \Delta E_{1/\text{ges.}} - \Delta E_{2/\text{ges.}} \quad (3)$$

$$\Delta\Delta E_{\text{ges.}} = \Delta E_{1/\text{kov.}} - \Delta E_{2/\text{kov.}} \quad (4)$$

können näherungsweise die ionischen Terme und die für die Solvation einzusetzenden Terme vernachlässigt werden. Zur Diskussion steht somit die Differenz der $\Delta E_{\text{kov.}}$ (Gleichung (4)). Berücksichtigt man bei der Erfassung des Elektronenaustauschterms lediglich den Grenzoritalbereich²⁴⁾, so gehen jeweils die in Gleichung (5) aufgeführten Parameter ein²⁵⁾. Die Aktivierungsenergie verringert sich bei höherem Wechselwirkungsterm (oder $\lg k \approx \Delta E_{\text{kov.}}$)²⁶⁾.

$$\Delta E_{\text{kov.}} = \sum_{\substack{\text{über alle HOMO-LUMO-} \\ \text{Kombinationen}}} \frac{H_{ij}^2}{E_{1/\text{HOMO}} - E_{2/\text{LUMO}}} \quad (5)$$

$H_{ij} = c_i c_j \beta_{ij}$

Daher resultiert aus den Gleichungen (2) und (5) die Gleichung (6). Die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Komplexbildungen des Homotropiliden- oder Bicyclo[2.2.2]octadien-Molekülteils können somit jeweils aus den Koeffizienten (c) der Grenzorbitale, den Wechselwirkungsintegralen (β) und den Energiedifferenzen ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$) zwischen den höchsten besetzten und niedrigst unbesetzten Orbitalen abgeleitet werden.

$$\lg \frac{k_1}{k_2} \approx (\Delta E_{1/\text{kov.}} - \Delta E_{2/\text{kov.}}) \quad (6)$$

Index 1: Reaktionsweg 1, z. B. Komplexbildung am Bicyclo[2.2.2]octadien-Molekülteil.

Index 2: Reaktionsweg 2, z. B. Komplexbildung am Homotropiliden-Molekülteil.

Für $k_1 > k_2$ folgt $\Delta E_{1/\text{kov.}} > \Delta E_{2/\text{kov.}}$ und

$$\frac{(H_{ij})_1^2}{E_{1/\text{HOMO}} - E_{1/\text{LUMO}}} > \frac{(H_{ij})_2^2}{E_{2/\text{HOMO}} - E_{2/\text{LUMO}}} \quad (7)$$

Die Erweiterung der Basissätze geeigneter Näherungsverfahren auf d-Orbitale ermöglicht es, die Molekülorbitalmethode auch in quantitativer Form auf metallorganische Fragestellungen anzuwenden²⁷⁾.

Abb. 2 zeigt in qualitativer Form das Aufbauprinzip der Grenzorbitale für die vorliegende Problemstellung. Die Energie der Molekül- und Atomorbitale wurde aus

²⁴⁾ K. Fukui, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 1 (1970); K. Fukui in Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry, Bd. 2, Springer, Berlin 1975.

²⁵⁾ E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1969; M. J. S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York 1969; W. L. Jorgensen und L. Salem, Orbitale Organischer Moleküle, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

²⁶⁾ R. Sustmann, Pure Appl. Chem. **40**, 569 (1974); K. N. Houk, Acc. Chem. Res. **8**, 361 (1975).

²⁷⁾ ^{27a)} R. F. Fenske, Prog. in Inorg. Chem. **21**, 179 (1976). — ^{27b)} D. M. P. Mingos, Adv. Organomet. Chem. **15**, 1 (1977). — ^{27c)} A. Rossi und R. Hoffmann, Inorg. Chem. **14**, 365 (1975). — ^{27d)} M. Elian und R. Hoffmann, ebenda **14**, 1058 (1975).

Berechnungen mit dem EHMO-Verfahren²⁸⁾ oder aus den Photoelektronenspektren abgeschätzt²⁹⁾.

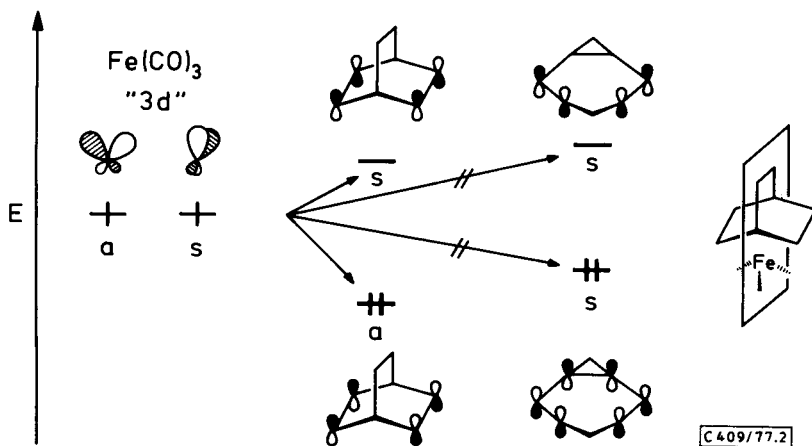


Abb. 2. Grenzorbitale (HOMO und LUMO) für Fe(CO)₃, Homotropiliden und Bicyclo[2.2.2]-octadien

Aus Abb. 2 kann unter Hinzuziehung von (7) folgende Interpretation für die Wechselwirkung gemacht werden: Das Fe(CO)₃ besitzt zwei energiereiche Orbitale, zu deren Besetzung zwei Elektronen zur Verfügung stehen^{27d)}. Gegen den Liganden kann das Übergangsmetall-Fragment somit sowohl als Donor als auch als Akzeptor wirken. E_{kov} ist dann groß, wenn die Energiedifferenz der an der Wechselwirkung beteiligten Orbitale klein ist. Dieser Beitrag läßt keine Entscheidung über die bevorzugte Wechselwirkung zu.

Die beiden Atomorbitale in Abb. 2 sind zu einer Symmetrieebene, die den Vorgang der Wechselwirkung beschreibt, als symmetrisch und antisymmetrisch definiert. Wechselwirkung (β verschieden von 0) erfolgt dann, wenn die Grenzorbitale (HOMO und LUMO) des Liganden ebenfalls symmetrisch und antisymmetrisch in bezug auf dieses Symmetrieelement sind. Im Falle des nichtkonjugierten (und auch eines konjugierten) Diens ist dies der Fall (Abb. 2). Für Homotropiliden ist diese Beziehung nicht erfüllt. Erst unter Einbeziehung eines energetisch nächstfolgenden Molekülorbitals würde eine Wechselwirkung von der Symmetrie her erlaubt sein³⁰⁾. Als dritten Faktor beeinflussen die Atomorbitalkoeffizienten den E_{kov} -Term. Diese Koeffizienten müssen zusätzlich die

²⁸⁾ 28a) Tiefste unbesetzte MO's nach einer EH-Rechnung: Dihydrobullvalen: $E = -7.53$; -8.01 eV, Bicyclo[2.2.2]octadien: $E = -7.56$; -8.15 eV. R. Gleiter, persönl. Mitteilung. —

28b) MO-Diagramm für Homotropiliden siehe z. B. R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6941 (1971); für Norcaradien W. Betz und J. Daub, Chem. Ber. **107**, 2095 (1974).

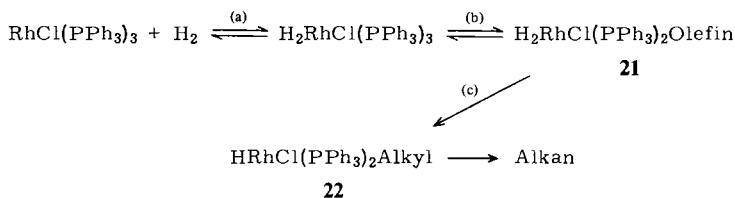
²⁹⁾ P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, Helv. Chim. Acta **53**, 1645 (1970): Dihydrobullvalen $I = 8.32$; 8.73 eV. Berechnung nach der EHMO-Methode: $\epsilon = -11.76$; -12.04 eV. — P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv. Chim. Acta **52**, 1745 (1969): Bicyclo[2.2.2]octadien $I = 8.87$; 9.45 eV.

³⁰⁾ J. A. Berson und L. Salem, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8917 (1972); J. A. Berson, Acc. Chem. Res. **5**, 406 (1972).

Komplexierung am nichtkonjugierten Dien begünstigen, denn die erhöhte Delokalisierung im *cis*-Divinylcyclopropan entspricht einer Erniedrigung der entsprechenden Koeffizienten in den Grenzorbitalen. Der Zähler des Bruches in (7) ist somit entscheidend und hat für den Homotropiliden-Strukturteil (Index 2) den geringeren Betrag, was zu einer geringeren Wechselwirkungsenergie und damit zu einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu der Reaktion am Bicyclo[2.2.2]octadien-Molekülteil führt.

Die Bildung des Kohlenwasserstoffes **16**³¹⁾ aus **1** durch homogene Hydrierung³²⁾ mit **2** als Katalysator³³⁾ sollte wie ähnliche Verbindungen über die Hydridroute als Reaktionsmechanismus erfolgen (Schema 3)³⁴⁾. Am Beispiel des Cyclohexens wurde über den Isotopeneffekt der Reaktionsschritt (c) in Schema 3 als geschwindigkeitsbestimmend nachgewiesen³⁵⁾. Zur Erklärung von Reaktionsselektivitäten bei der homogenen Hydrierung werden sterische Effekte herangezogen³²⁾.

Schema 3. Die „Hydridroute“ der homogenen Hydrierung



Die Selektivität der Hydrierung von **1** kann nicht ausschließlich auf sterische Effekte zurückgeführt werden, eine Verknüpfung von elektronischen und sterischen Effekten ist zur Erklärung notwendig. Im Homotropiliden- und Bicyclo[2.2.2]octadien-Molekülteil hat jeweils eine Doppelbindung gleiche sterische Spannung. Die Diskriminierung von Homotropiliden-Doppelbindung und Bicyclo[2.2.2]octadien-Doppelbindung bei der Wasserstoffaddition muß auf elektronische Effekte zurückgehen. Dabei kann die größere Stabilität des entsprechenden Olefinkomplexes **21** oder (und) die höhere Stabilität des entsprechenden Alkylkomplexes **22** die Bevorzugung des Bicyclo[2.2.2]octadien-Molekülteils bewirken. Beim Vergleich mit der Fe(CO)₃-Komplexierung drängt sich auf, daß die erhöhte Stabilität eines Komplexes **21** mit Koordination am Bicyclo[2.2.2]octadien-Teil durch die größeren Atomorbitalkoeffizienten dieses Liganden möglich ist.

An den experimentellen Arbeiten war Frau A. Hasenhündl beteiligt, die GC-Messungen wurden durch Frau G. Koller durchgeführt. Für die MS-Spektren danken wir Dr. W. Rozdzinski, Dr. K. Mayer und E. Fischer und für die graphischen Arbeiten FrI. G. Surek. Diese Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie finanziell gefördert.

³¹⁾ Vinylcyclopropane können mit **2** als Katalysator hydriert werden: C.H. Heathcock und S.R. Pouter, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2755.

³²⁾ Übersichtsartikel über die homogene Hydrierung mit **2** als Katalysator: B.R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, Kap. XI, Wiley Interscience, New York 1973; G. Henrici-Olivé, *Coordination and Catalysis*, Kap. 8, Verlag Chemie, Weinheim 1977; F.J. McQuillin, *Homogeneous Hydrogenation in Organic Chemistry*, Reidel, Boston 1975.

³³⁾ J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.

³⁴⁾ J. Halpern und C. S. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 629.

³⁵⁾ J. Halpern, T. Okamoto und A. Zakhanev, *J. Mol. Catal.* **2**, 65 (1977).

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Registrierphotometer Modell 221, Firma Perkin-Elmer, Bodenseewerk; IR-33, Firma Beckman. — 1H -NMR-Spektren: A-60, T-60, XL-100 der Firma Varian. — MS: CH-5-Spektrometer, MAT 711-Spektrometer, Firma Varian.

1,2-Dibrom-[D₁]ethan (D-6): Zu einer aus 449 g (4.2 mol) Vinylbromid und 100 g Magnesium in 1.5 l wasserfreiem Tetrahydrofuran dargestellten Vinylmagnesiumbromid-Lösung werden 80.1 g (4.0 mol) D₂O (Uvasol Fa. Merck, Darmstadt, Deuteriumgrad 99.75%) getropft. Das frei werdende [D₁]Ethylen wird durch vier hintereinander geschaltene, eisgekühlte Waschflaschen mit 639.5 g (4 mol) Brom in CCl₄ als Inhalt geleitet. Durch Destillation werden 458 g D-6 (60.7%) mit Sdp. 131°C (Lit.³⁶) 131.6°C isoliert.

[D₁]Glycoldiacetat D-7: Eine Mischung aus 236 g (1.25 mol) D-6, 75 g (1.25 mol) Eisessig und 245 g (2.5 mol) frisch geglühtem Kaliumacetat wird 2 h unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Die flüssige Phase wird anschließend abdestilliert. Das Destillat wird mit weiteren 222 g (1.18 mol) D-6 und 300 g (3.06 mol) Kaliumacetat versetzt und wie oben beschrieben behandelt. Durch Destillation werden im Siedebereich 182–188°C 251 g D-7 (70.4%) erhalten (Lit.³⁷) Sdp. 186°C. Die Reinheit wurde gaschromatographisch geprüft.

IR (fl. Kap.): 1740 (C=O), 1370 cm⁻¹ (C–O). — 1H -NMR (CDCl₃): δ = 4.27 (s, 3H), 2.08 (s, CH₃). — MS (25 eV): m/e = 117 (3%, M⁺ – CH₂O), 116 (3, M⁺ – CHDO), 114 (2), 104 (1), 103 (5), 87 (13), 86 (14), 43 (100). Die Peaks m/e = 117 und 116 folgen aus der Abspaltung von CH₂O oder CHDO aus dem Molekül-Ion. In der nichtdeuterierten Verbindung wird lediglich die Abspaltung von CH₂O aus dem Molekül-Ion beobachtet: m/e = 116 (5%), 86 (22), 43 (100).

[D₁]1,2-Ethandiol (D-8): 251 g (1.7 mol) D-7 werden mit 306 ml 5proz. methanolischer Salzsäure 0.5 h unter Rückfluß gekocht. Die fraktionierende Destillation ergibt 81.0 g (75.4%) D-8 mit Sdp. 194–196°C.

IR (KBr): 2930 (CH), 2140 cm⁻¹ (CD). — 1H -NMR (CDCl₃): δ = 3.64 (s, 3H). — MS (25 eV): m/e = 63 (2%, M⁺), 62 (4), 61 (2), 45 (5), 31 (100).

[D₁]1,3-Dioxolan-2-on (D-9): Reaktionsdurchführung wie in Lit.³⁸. Einwaage 79.0 g (1.25 mol) D-8, 250 g CCl₄, 150.0 g (1.5 mol) Phosgen. Ausb. 53.0 g (47.5%), Sdp. 112–114°C/8–10 Torr (Lit.³⁸) 239°C).

IR (KBr): 1800 cm⁻¹ (CO). — 1H -NMR (CDCl₃): δ = 4.55 (s, 3H). — MS (70 eV): m/e = 89 (14%, M⁺), 45 (14), 44 (30), 43 (25), 32 (100). Bestimmung des Deuterierungsgrades durch ein gemittelttes Spektrum aus acht Spektren (70 eV, 0.8 mA, Auflösung 800, 200°C Quelle, Direkteinlaß):

9		rel.	D-9		rel.
m/e	Ion	Intensität (%)	m/e	Ion	Intensität (%)
89	M ⁺ – 1	7.3	90	M ⁺ + 1	10.2
88	M ⁺	100.0	89	M ⁺	100.0
87	M ⁺ – 1	<0.4	88	M ⁺ – 1	3.4

Reduzierter Molekül-Ion-Peak: 99.55. Daraus folgt eine Reinheit x der monodeuterierten Verbindung von: 96.6% < x < 100%.

³⁶) Nichtdeuterierte Verbindung: *J. Verhulst und J. C. Jungers, Bull. Soc. Chim. Belg.* **58**, 75 (1949).

³⁷) Nichtdeuterierte Verbindung: Lit.⁷).

³⁸) Nichtdeuterierte Verbindung: Lit.⁸).

Chlor-[D₁]-1,3-dioxolan-2-on (D-10), 4-Chlor-1,3-dioxolan-2-on (10): Unter Bestrahlung (Osram-HWLS-500 W) des Gefäßes von außerhalb leitet man bei 63–70°C durch 51.0 g (0.57 mol) D-9 einen kräftigen Chlorstrom. Nach einer Gewichtszunahme von 20 g wird die Reaktion abgebrochen. D-10/10 wird von den in geringer Ausbeute entstandenen 4,5-Dichlor-1,3-dioxolan-2-onen durch fraktionierte Destillation abgetrennt. Ausb. D-10/10: 35.0 g (49.7%), Sdp. 104–105°C/8–10 Torr (Lit.³⁹⁾ 106–107°C/10–11 Torr). Nach GC-Untersuchungen enthält die Probe 2.5% D-9.

IR (CCl₄): 1840 (C=O), 1780 cm⁻¹ (CO). – MS (70 eV): *m/e* = 125 (0.9%), 124 (1.2), 132 (2.3), 122 (1.6), 121 (0.7), 88 (89.4), 87 (18.6), 63 (26.6), 28 (100). Die Vergleichssubstanz 10 hat – aufgenommen unter gleichen Bedingungen wie D-10/10 folgendes MS-Spektrum (70 eV): *m/e* = 124 (0.7), 123 (1.0), 122 (2.1), 88 (5.5), 87 (82.9), 43 (100).

[D₁]-1,3-Dioxolen-2-on (D-11), 1,3-Dioxolen-2-on (11): 33.0 g (0.27 mol) D-10/10 werden in 40 ml wasserfreiem Ether bei gleichzeitiger Zugabe von 34.1 g (0.34 mol) frisch destilliertem wasserfreien Triethylamin unter Rückfluß gekocht. Nach insgesamt 40 h Rückflußkochen trennt man die dunkel gefärbte, flüssige Phase vom kristallinen Triethylaminhydrochlorid ab. Der Feststoff wird viermal mit Benzol/Ether (1:1) ausgewaschen; die fraktionierte Destillation ergibt 13.5 g (58.2%) D-11/11, Sdp. 51–52°C/10 Torr (Lit.³⁹⁾ 73–74°C/32 Torr).

IR (CCl₄): 1845 (C=O), 1835 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.3. – MS (70 eV): *m/e* = 88 (5.2%), 87 (57.2), 86 (50.3), 44 (35.9), 43 (23.7), 42 (21.4), 28 (100). Bestimmung des Deuterierungsgrades aus gemittelten Spektren von D-11/11 und 11 (70 bzw. 12 eV, 0.8 mA, Auflösung 800, 195°C Quellentemperatur, –50°C Direkteinlaß):

<i>m/e</i>	70 eV		12 eV	
	rel. Intensität (%)		rel. Intensität (%)	
	D-11/11	11	D-11/11	11
86	87.5	100.0	42.5	100
87	100.0	4.2	47.0	4.0
88	9.1	0.8		
89	0.9	–		
reduzierter Molekül-Ion-Peak	96.3		45.3	
Deuterierungsgrad	x = 52.4%		x = 51.7%	

Das Reaktionsgemisch hat somit die Zusammensetzung D-11/11 = 52:48.

[5(6)-D₁]Hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-13,15,17-trien-5,6-ylencarbonat (D-3); Hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-13,15,17-trien-5,6-ylencarbonat (3): 36.2 g (0.35 mol) Cyclooctatetraen und 10.0 g (0.12 mol) D-11/11 werden bei 180°C im Autoklaven 8 h erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml Ether geschüttelt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Ausb. 13.4 g (39.5%) D-3/3, Schmp. 229–230°C (aus Ethanol) (Lit.⁴⁰⁾ 229–230°C).

IR (KBr): 1775 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: siehe Tab. 2. – MS (70 eV): *m/e* = 296 (M⁺ von ¹²C₁₉H₁₇D₁O₃ und ¹³C¹²C₁₈H₁₈O₃, 100%), 294 (M⁺ von ¹²C₁₉H₁₈O₃, 76%). Aus diesem MS-Spektrum und einem Spektrum der Vergleichssubstanz ergibt sich das Verhältnis D-3:3 = 52:48.

C ₁₉ H ₁₈ O ₃ (294.3)	Ber. C 77.53	Gef. C 77.06
C ₁₉ H ₁₇ D ₁ O ₃ (295.3)	Ber. C 77.26	

³⁹⁾ Nichtdeuterierte Verbindung: Lit.⁹⁾

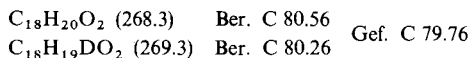
⁴⁰⁾ Nichtdeuterierte Verbindung: Lit.¹⁾

Tab. 2. Chemische Verschiebungen δ der Verbindungen D-1/1, D-3/3, D-13/13 und 16

	1-H, 10-H	2-H, 3-H 8-H, 9-H	4-H, 7-H	11-H, 12-H 14-H, 15-H	5-H, 6-H	13-H, 16-H	17-H, 18-H
D-1/1 ^{a)}	1.9 (m)	1.8 (m)	3.4 (m)	3.6 (m)	6.1 (q)	5.5 (t) 5.65 (t)	6.2 (t)
D-3/3 ^{b)}	1.8 (m)	2.2 (m)	3.0 (m)	3.7 (m)	4.5 (m)	5.7 (m)	6.25 (m)
D-13/13 ^{c)}	1.9 (m)	2.3 (m)	3.0 (m)	3.8 (m)	4.7 (m)	5.8 (m)	6.4 (m)
16 ^{d)}	1.9 (m)	2.2 (br. s)	2.45 (br. s)	3.75 (m)	6.3 (t)	5.9 (t) 5.7 (t)	1.25 (s)

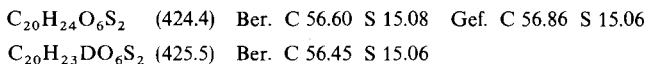
^{a)} 100-MHz-Spektrum, Solvens CS_2 . – ^{b)} In $CDCl_3$. – ^{c)} CH_3 : $\delta = 3.0$. – ^{d)} Von der Konstitution der Verbindungen 1, 3, 13 aus betrachtet, müssen 5-H und 6-H mit 17-H und 18-H vertauscht werden.

[5(6)-D₁]Hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-13,15,17-trien-5,6-diol (D-12); Hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-13,15,17-trien-5,6-diol (12): 10.0 g (33.9 mmol) D-3/3 werden in 50 ml Wasser und 50 ml Ethanol mit 4.0 g (71.5 mmol) KOH bei 80°C 2 h gerührt. Anschließend wird mit Eisessig angesäuert, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Ausb. 8.9 g (97.5%) D-12/12 mit Schmp. 211°C (Essigester/Hexan 1:1) (Lit.⁴⁰⁾ 213°C). – IR (KBr): 3470, 3360 cm^{-1} (OH).



[5(6)-D₁]Hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-13,15,17-trien-5,6-diol-dimesylat (D-13); Hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-13,15,17-trien-5,6-diol-dimesylat (13): 6.5 g (24.1 mmol) D-12/12 werden in 100 ml wasserfreiem Pyridin gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung werden langsam 5 ml = 7.4 g (64.6 mmol) Methansulfonylchlorid zugegeben. Zunächst wird 3 h bei 0°C und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Eis gegossen und weiteres Wasser zugegeben, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Ausb. 7.4 g (72%) D-13/13 als farblose Nadeln mit Schmp. 226°C (Ethanol/Aceton).

IR (KBr): 3010 (=C-H), 1625 (C=C), 1160, 1340 cm^{-1} (SO_2). – MS (70 eV): $m/e = 425$ (8.6%), 424 (6.5), 130 (35.6), 129 (44.1), 128 (20.2), 117 (10.3), 115 (20.5), 92 (13.5), 91 (100).



[5(6)-D₁]Hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-5,13,15,17-tetraen (D-1), Hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-5,13,15,17-tetraen (1): Apparatur: Dreihalskolben mit Thermometer, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter (mit Druckausgleich). In den Tropftrichter mündet ein Gaseinleitungsrohr, außerdem ist ein Magnetstab zum Rühren enthalten. Durch die Lösung von 6.4 g (15.0 mmol) Dimesylat (D-13/13) in 150 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird bei -10°C trockener Stickstoff geleitet. Im Tropftrichter werden 4.7 g (26.3 mmol) Anthracen in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird mit trockenem Stickstoff begast. Anschließend werden 1.2 g (52.2 mmol) Natrium in kleinen Stücken zur Anthracenlösung gegeben. Nach 5 stdg. Rühren ist das Natrium weitgehend umgesetzt. Die tief dunkelblaue Lösung Na/Anthracen wird anschließend bei -10°C langsam zur Mesylat-Lösung getropft, bis die blaue Farbe im Kolben erhalten bleibt. Überschüssiges Na/Anthracen wird unter Durchsaugen von Luft zerstört, 200 ml Wasser werden dann zugegeben. Die flüssige Phase wird darauf mit Pentan extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand über 200 g Kieselgel (Korngröße 0.05–0.2 mm, Firma Machery, Nagel) mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. 1. Fraktion

(1000 ml) Anthracen; 2. Fraktion (400 ml) Übergangsfraction aus Anthracen, 9,10-Dihydroanthracen und D-1/1; 3. Fraktion (ca. 400 ml) 450 mg D-1/1 nach Umkristallisieren aus Methanol; 4. Fraktion (ca. 700 ml) nach Umkristallisieren 750 mg D-1/1; 5. Fraktion (ca. 900 ml) 300 mg etwas verunreinigte Kohlenwasserstoffe D-1/1. Reinausb. aus den Fraktionen 3 und 4 nach Umkristallisieren aus Methanol 1.17 g (33.2%) D-1/1, Schmp. 104–105°C (Lit.⁴¹⁾ Schmp. 110 bis 111°C).

IR (KBr): 1620 cm^{-1} (C=C). — ¹H-NMR: siehe Tab. 2, Abb. 1. — MS (70 eV): $m/e = 236$ ($[^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{D}_1]^+$, 24%), 235 (100), 234 (80), 233 (5).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ (234.3) Ber. C 92.26 Gef. C 91.52

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{D}$ (235.3) Ber. C 91.86

Tricarbonyl(5-6:17–18-η-hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-5,13,15,17-tetraen)eisen (14): 470 mg (20 mmol) **1** und 1.09 g (30 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in 10 ml wasserfreiem Benzol 54 h unter Rückfluß erhitzt. In dem Reaktionsgemisch konnte als einziger Eisenkomplex **14** nachgewiesen werden. Die Abtrennung erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Elution Petrolether (tiefsiedend): Benzol 10:2). Ausb. 310 mg (41%), Schmp. 160°C.

IR (KBr): 2030, 1945, 1920 cm^{-1} (CO); IR (Hexan): 2020 s, 1960 cm^{-1} s. — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 5.75$ (br. q, 13-, 16-H), 3.75 (br. t, 11-, 12-, 14-, 15-H), 3.25 (br. s, 5-, 6-, 17-, 18-H), 3.0 (br. s 4-, 7-H), 2.25, 1.9 (je br. s, 1-, 2-, 3-, 8-, 9-, 10-H). — MS (70 eV, Ionenquelle $T = 105^\circ\text{C}$): $m/e = 374$ (M^+ , 9.6%), 346 ($\text{FeL}(\text{CO})_2^+$, 36.1), 318 ($\text{FeL}(\text{CO})^+$, 74.7), 290 (FeL^+ , 76.5), 234 (L^+ , 5.6), 134 ($\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$, 100%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{FeO}_3$ (374.2) Ber. C 67.40 H 4.84 Gef. C 66.47 H 4.87

Hydrierung von 1 mit Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)-chlorid (2): 200 mg (0.854 mmol) **1** werden mit 30 mg **2** in 5 ml wasserfreiem Methanol hydriert. Nach Aufnahme von 20 ml (ber. 19.15 ml) Wasserstoff wird die Hydrierung unterbrochen. Durch Filtrieren über eine Säule mit 5 g Kieselgel wird der Katalysator abgetrennt. Der in quantitativer Ausb. erhaltene Kohlenwasserstoff **16** hat nach Umkristallisieren den Schmp. 87.0°C.

IR (KBr): 3020 (=CH), 1635 cm^{-1} (C=C). — ¹H-NMR: siehe Tab. 2.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ (236.3) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.27 H 8.77

Hydrierung von D-1/1 mit Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)-chlorid (2): 200 mg (0.849 mmol) D-1/1 werden mit 30 mg **2** in 5 ml wasserfreiem Methanol hydriert. Nach Aufnahme von 8 ml Wasserstoff wird das Substanzgemisch säulenchromatographiert (Kieselgel, Laufmittel tiefsiedender Petrolether). Aus der ersten Fraktion (300 ml) werden nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Methanol 30 mg (15%) der analysenreinen Dihydroverbindung D-16/16 isoliert, Schmp. 87°C. Nach einer Zwischenfraktion können aus einer 3. Fraktion (600 ml Petrolether) 80 mg (40%) der Ausgangsverbindung D-1/1 zurückgewonnen werden.

⁴¹⁾ Nichtdeuterierte Verbindung: Diplomarbeit J. Schmetzer, Univ. Stuttgart 1973.