

4,5-Homotropyliden-Übergangsmetallkomplexe. Thermische und photochemische Umlagerungen ¹⁾

Rudolf Aumann* und Jochen Knecht

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

Eingegangen am 3. Februar 1978

Der Einfluß der Koordination an Übergangsmetalle auf die Cope-Umlagerung von *cis*-Divinylcyclopropan-Systemen wurde am 4-Azabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien-4-carbonsäure-ethylester (**10**) untersucht. Das durch Komplexierung von **10** erhaltene 4-Aza-8-(tricarboxylferra)-2,3- η -bicyclo[5.1.1]nona-2,5-dien-4-carbonsäure-ethylester (**11**) isomerisiert photochemisch irreversibel zu 9-Aza-8-(tricarboxylferra)-2,3- η -bicyclo[5.1.1]nona-2,5-dien-9-carbonsäure-ethylester (**12**), einem π -Allyl, σ -Komplex der bislang nicht beobachteten Divinylaziridinform **10'** von **10**. **11** und **12** zeigen rasche, entartete Valenzisomerisierungen **11** \rightleftharpoons **11'** bzw. **12** \rightleftharpoons **12'** durch π -Allyl \rightleftharpoons σ -Allyl-Umlagerung unter Konfigurationsumkehr am Zentralmetall. Die Carbonylierung von **11** bzw. **12** liefert 9-Oxo-2-azabicyclo[3.3.1]nona-3,7-dien-2-carbonsäure-ethylester (**13**) in glatter Reaktion. Beim Erwärmen zerfällt **11** langsam zu **10**, **12** hingegen isomerisiert zu 2-Aza-8-(tricarboxylferra)-5,6- η -bicyclo[5.1.1]nona-3,5-dien-2-carbonsäure-ethylester (**15**) über die isolierbare Zwischenstufe 9-Aza-8-(tricarboxylferra)-2,3- η -bicyclo[5.1.1]nona-2,4-dien-9-carbonsäure-ethylester (**14**). Im Gegensatz zu Eisen, das mit **10** ausschließlich *exo*-Addukte bildet, erhält man mit Rhodium(1 +) nur das *endo*-Addukt.

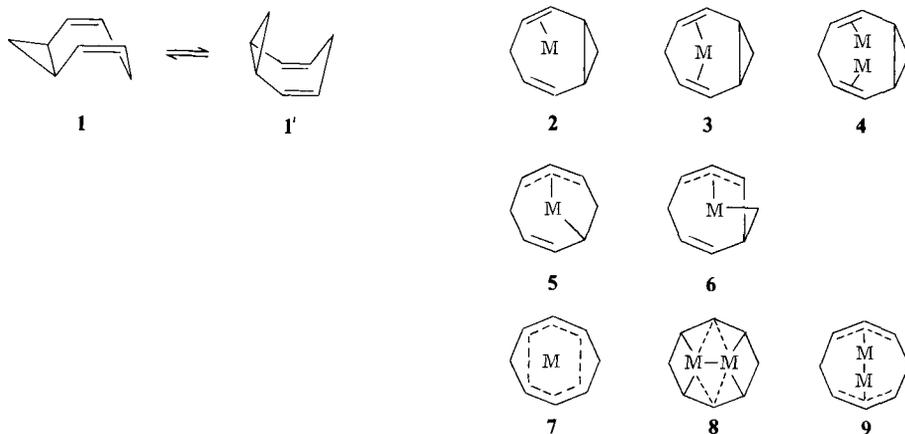
4,5-Homotropylidene Transition Metal Complexes. Thermal and Photochemical Rearrangements ¹⁾

The influence of complexation to transition metals on the Cope rearrangement of *cis*-divinylcyclopropanes has been studied using ethyl 4-azabicyclo[5.1.0]octa-2,5-diene-4-carboxylate (**10**) as a substrate. Reaction of **10** with pentacarbonyliron yields ethyl 4-aza-8-(tricarboxylferra)-2,3- η -bicyclo[5.1.1]nona-2,5-diene-4-carboxylate (**11**), which on irradiation with UV light rearranges to give ethyl 9-aza-8-(tricarboxylferra)-2,3- η -bicyclo[5.1.1]nona-2,5-diene-9-carboxylate (**12**). **12** can be considered as π -allyl, σ -C derivative of the hitherto unknown divinylaziridine **10'**, which may exist, though in low concentration, in a hypothetical Cope equilibrium **10** \rightleftharpoons **10'**. Both **11** and **12** undergo rapid degenerate valence isomerisations **11** \rightleftharpoons **11'** and **12** \rightleftharpoons **12'**, resp., by π -allyl \rightleftharpoons σ -allyl interconversion involving inversion at the metal center. Carbonylation of **11** resp. **12** yields ethyl 9-oxo-2-azabicyclo[3.3.1]nona-3,7-diene-2-carboxylate (**13**) exclusively. **11** on heating decomposes to give starting material **10**, while **12** on thermolysis isomerizes with formation of ethyl 2-aza-8-(tricarboxylferra)-5,6- η -bicyclo[5.1.1]nona-3,5-diene-2-carboxylate (**15**) via ethyl 9-aza-8-(tricarboxylferra)-2,3- η -bicyclo[5.1.1]nona-2,4-diene-9-carboxylate (**14**). In contrast to iron, which forms *exo* adducts with **10**, rhodium gives an *endo* adduct **18** only.

¹⁾ 17. Mitteil. der Reihe: Reaktionen gespannter CC-Einfachbindungen mit Übergangsmetallen; 16. Mitteil.: R. Aumann und H. Wörmann sowie C. Krüger, Chem. Ber. 110, 1442 (1977). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Der Substituenteneinfluß auf die Geschwindigkeit der Cope-Umlagerung von Homotropyliiden-Systemen sowie auf die Stabilität der Reaktanden und Produkte ist Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Arbeiten²⁾. Wenig untersucht ist der Einfluß der Komplexbildung mit Übergangsmetallen auf den Reaktionsverlauf³⁾.

Von Homotropyliiden-Systemen **1** lassen sich Übergangsmetall-Komplexe unter Koordination von zwei, vier und sechs Kohlenstoffatomen an ein, zwei oder mehrere Metallreste ableiten.



Mit Ausnahme von **7** und **9** sind Vertreter der Komplextypen **2**–**6** und **8** bekannt (Tab. 1).

Tab. 1. Bisher bekannte Übergangsmetallkomplexe von 4,5-Homotropyliiden-Systemen

Typ	Konformation		Position von M		Metall
	offen	geschlossen	exo	endo	
2		+		+	Ag, W ^{3a)} , Fe ^{3b)}
3		+	+	+	Cr, Mo, W ^{4a)} , Rh, Ir ^{4b)}
4	+	+		++	Fe ^{3b)}
5		+	+		Fe ⁵⁾
6		+		+	Fe ^{3b, 5, 6)} , Rh ⁷⁾
8		+	+		Fe ⁸⁾

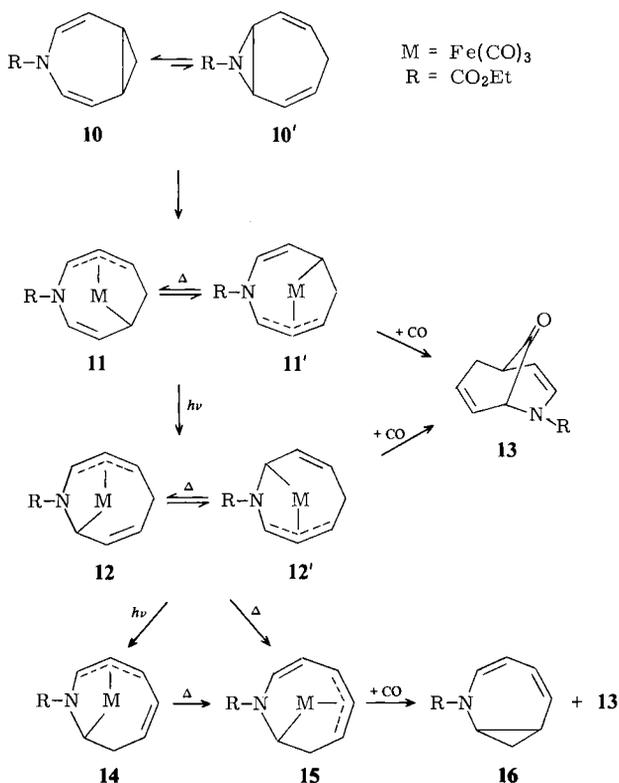
²⁾ ^{2a)} Vgl. R. Wehrli, D. Belluš, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Chimia* **30**, 416 (1976). — ^{2b)} Z. B. R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6941 (1971).

³⁾ ^{3a)} R. M. Moriarty, C.-L. Yeh und E.-L. Yeh sowie K. C. Ramey, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 9229 (1972). — ^{3b)} R. Aumann, *J. Organomet. Chem.* **76**, C 6 (1974); **77**, C 33 (1974).

⁴⁾ ^{4a)} R. Aumann, *Angew. Chem.* **82**, 810 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 800 (1970). — ^{4b)} (Bullvalen)rhodium-2,4-pentandionat, R. Aumann, unveröffentlicht; V. Aris, J. M. Brown, J. A. Conneely und D. H. Williamson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 797. — ^{4c)} N. W. Alcock, J. M. Brown, J. A. Conneely, B. T. Golding und D. H. Williamson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 4. — ^{4d)} E. J. Reardon und M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4311 (1973); G. Deganello, H. Maltz und J. Kozarich, *J. Organomet. Chem.* **60**, 323 (1973).

⁵⁾ ^{5a)} R. Aumann, *Angew. Chem.* **83**, 175 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 189 (1971); *Chem. Ber.* **108**, 1974 (1975). — ^{5b)} R. Aumann und J. Knecht, *Chem. Ber.*, im Druck.

Da das Metall sowohl „endo“ (n) als auch „exo“ (x) koordiniert und sowohl die „offene“ (o) als auch „geschlossene“ (g) Konformation **1** bzw. **1'** des Homotropylidens fixiert sein kann, wird die Vielfalt noch gesteigert. Eine Cope-Umlagerung dieser Systeme wurde bisher nur am Komplextyp **2_{n,g}** nachgewiesen³⁾. Wir berichten nunmehr über eine Cope-analoge Umlagerung des Komplextyps **5_{e,g}** am Beispiel der von 4-Azabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien-4-carbonsäure-ethylester (**10**)⁹⁾ durch Umsetzung mit Pentacarbonylisen erhaltenen Verbindung **11**, über entartete Valenzisomerisierungen der Komplexe **11** ⇌ **11'** und **12** ⇌ **12'** sowie thermische und lichtinduzierte Umlagerungen dieser Verbindungen.



⁶⁾ B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. J. Thompson und B. Heil, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 567; F. A. Cotton und J. M. Troup, J. Organomet. Chem. **76**, 81 (1974); A. H.-J. Wang, I. C. Paul und R. Aumann, ebenda **69**, 301 (1974); Y. Becker, A. Eisenstadt und Y. Shvo, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 1156; R. M. Moriarty, C.-L. Yeh und K. C. Ramey, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6709 (1971).

⁷⁾ (Semibullvalen)rhodium-2,4-pentandionat, R. Aumann, unveröffentlicht.

⁸⁾ R. Aumann, H. Averbek und C. Krüger, unveröffentlicht.

⁹⁾ ^{9a)} W. H. Okamura, Tetrahedron Lett. **1969**, 4717; W. H. Okamura, W. H. Snider und T. J. Katz, ebenda **1968**, 3367; L. A. Paquette und R. J. Haluska, Chem. Commun. **1968**, 1370. — ^{9b)} L. A. Paquette und R. J. Haluska, J. Org. Chem. **35**, 132 (1970).

Strukturaufklärung sowie photochemische und thermische Isomerisierungen der Komplexe

4-Aza-8-(tricarboxylferra)-2,3- η -bicyclo[5.1.1]nona-2,5-dien-4-carbonsäure-ethylester (**11**) zeigt im IR-Spektrum neben der für NCO_2Et erwarteten intensiven Absorptionsbande bei 1705 (Schulter 1730) eine Bande mittlerer Intensität bei 1635 cm^{-1} , die auf eine freie Doppelbindung in Nachbarschaft zum Stickstoff hindeutet.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten von **11**, **12**, **14**, **15** (CDCl_3 , -20°C , δ -Werte gegen TMS)^{a)}

11	12	14	15	A	Zuordnung
214.6	214.5	212.9	215.6	s	FeCO
211.0	213.7	212.2	209.9	s	
203.7	205.5	203.9	204.5	s	
155.3	154.7		152.3	s	C=O
126.9 ^{a)}	134.5 ^{a)}	129.7 ^{a)}	123.9 ^{a)}	d	C=C
121.6	132.6	121.9 ^{a)}	102.6	d	
83.0	83.4	84.9	88.6	d	π -Allyl
78.1 ^{a)}	80.4	75.6	60.1	d	
64.2	66.1 ^{a)}	56.2	59.9	d	
62.9	61.3	61.5	62.4	t	OCH ₂
31.1	24.4	29.2 ^{a)}	31.7	t	—CH ₂ —
14.6	14.5	14.6	14.4	q	CH ₃
-11.1	17.4 ^{a)}	17.7 ^{a)}	8.6	d	$\sigma\text{Fe}-\text{C}$

^{a)} Aufspaltung bei -20°C infolge gehinderter Rotation um die $\text{N}-(\text{CO}_2\text{Et})$ -Bindung. A = Multiplizität bei Protonen-Off-Resonance-Entkopplung.

Die Koordination der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe über eine π -Allyl, σ -Bindung erkennt man im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 2) am Auftreten von drei getrennten ^{13}CO -Resonanzlinien bei $\delta = 214.6$, 211.0 und 203.7. Durch Protonen-Off-Resonanz-Entkopplung lassen sich die Signale bei $\delta = 155.3$, 62.9 und 14.6 der Ethoxycarbonylgruppe, die Signale bei 31.1 und -11.1 der Ringmethylen- bzw. der $\sigma\text{Fe}-\text{C}$ -Einheit zuordnen. Die Linienform der ^{13}C -Signale zeigt ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Im unteren Grenzspektrum (-20°C) sind infolge gehinderter Rotation um die $\text{N}-(\text{CO}_2\text{Et})$ -Bindung die Signale des mittleren Allylkohlenstoffs und des dem Stickstoff benachbarten C-Atoms der freien Doppelbindung aufgespalten ($2:3$, $\Delta = 1.5$ bzw. 0.6 ppm), was sich anhand von Modellbetrachtungen plausibel deuten läßt. Bei 0°C beobachtet man infolge der nunmehr rascheren Rotation jeweils nur ein Resonanzsignal. Weitere Temperaturerhöhung (20°C) führt zu einer starken Verbreiterung der beiden Hochfeldsignale, nicht jedoch des Tieffeldsignals der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe, sowie der Resonanzsignale aller Ringkohlenstoffatome mit Ausnahme des Methylenkohlenstoffs. Beim Abkühlen erscheint wieder das ursprüngliche Grenzspektrum. Dieses Phänomen deutet auf eine rasche, entartete Valenzisomerisierung $\mathbf{11} \rightleftharpoons \mathbf{11}'$, die sich anhand der temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren (Abb. 1) detailliert analysieren läßt.

Die Rotation um die $\text{N}-(\text{CO}_2\text{Et})$ -Gruppe ist bei 213 K so langsam, daß beide Rotameren nebeneinander beobachtet werden, was sich besonders deutlich an der Aufspaltung der Dubletts für 2-H und 8-H zu erkennen gibt. Durch Doppelresonanzexperimente

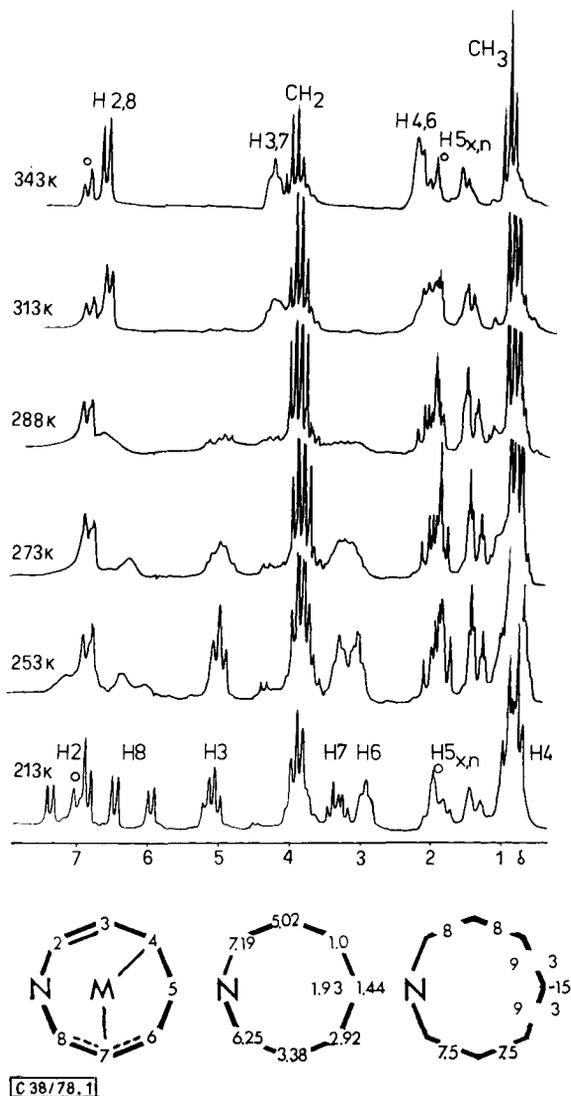
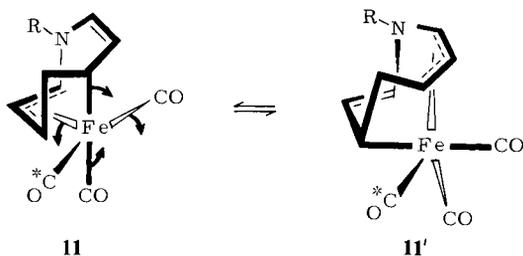


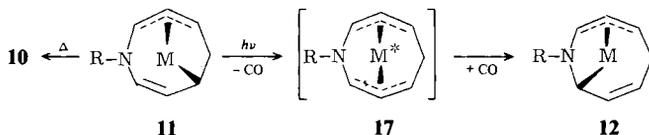
Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von **11** (90 MHz, [D₈]Toluol, Restprotonen durch o gekennzeichnet) bei verschiedenen Temperaturen. Chemische Verschiebungen in δ-Werten, Protonenkopplungskonstanten (DR-Experimente) in Hz

kann die Struktur des Ringliganden ermittelt werden. Beim Aufwärmen macht sich zunächst die zunehmend rascher werdende Esterrotation, dann die Valenzisomerisierung $\mathbf{11} \rightleftharpoons \mathbf{11}'$ bemerkbar, die bei 343 K im Hochtemperaturspektrum zu einer Mittelung der Resonanzsignale $2 \leftrightarrow 8$, $3 \leftrightarrow 7$ und $4 \leftrightarrow 6$ führt. Aufschlußreich hinsichtlich des Mechanismus der Valenzisomerisierung ist die bereits erwähnte Beobachtung, daß nur zwei Carbo-

nylgruppen am Eisen ihre magnetische Umgebung vertauschen, was auf folgende Topologie hindeutet:



Die axiale σ -Allyl- wandelt sich in eine äquatoriale π -Allylgruppe um, eine äquatoriale Carbonylgruppe in eine axiale und umgekehrt. Eine äquatoriale Carbonylgruppe bleibt unverändert, wie das dynamische ^{13}C -Spektrum zeigt. Der Vorgang ist mit einer Konfigurationsumkehr am Zentralmetall verbunden und hat formale Ähnlichkeit mit einer Berry-Pseudorotation¹⁰⁾. Bei Thermolyse zerfällt **11** zum Ausgangsmaterial **10**, bei kurzzeitiger Photolyse bildet sich jedoch 9-Aza-8-(tricarboxylferra)-2,3- η -bicyclo[5.1.1]nona-2,5-dien-9-carbonsäure-ethylester (**12**). Es ist denkbar, daß die Isomerisierung unter lichtinduzierter 1,3-metallotroper Verschiebung der σ -Bindung oder über einen Bisallylkomplex **17** unter zwischenzeitlicher Eliminierung von CO verläuft.



Die Rückreaktion **12** \rightarrow **11** wird nicht beobachtet, da die $\text{M}-\text{C}-\sigma$ -Bindung durch die Nachbarschaft zum Stickstoff stabilisiert ist. **12** kann formal als Metallkomplex der im Cope-Gleichgewicht nicht beobachteten Divinylaziridinform **10'** aufgefaßt, und die Umlagerung **11** \rightarrow **12** somit in Beziehung zur Cope-Umlagerung **10** \rightleftharpoons **10'** gesetzt werden, wobei unter dem Einfluß des Metalls die Gleichgewichtslage^{9b)} in die entgegengesetzte Richtung verschoben ist.

Die Strukturklärung von **12** stützt sich auf folgende Daten: Im IR-Spektrum fehlt die bei Enaminen intensive $\nu\text{C}=\text{C}$ -Bande bei 1635 cm^{-1} , wie sie an **11** beobachtet wird. Die Nachbarschaft der $\text{Fe}-\text{C}-\sigma$ -Bindung zum Stickstoff macht sich durch eine Tieffeldverschiebung des ^{13}C - um 28.5 (Tab. 2), des ^1H -Resonanzsignals um 1.9 ppm verglichen mit **11** (Abb. 1 und 2) bemerkbar. Protonen-Doppelresonanzexperimente und die daraus experimentell abgeschätzten Protonenkopplungskonstanten (Abb. 2) passen gut zu der für **12** angegebenen Struktur. Erwartungsgemäß ist das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung stark temperaturabhängig, infolge der gehinderten Rotation um die $\text{N}-(\text{CO}_2\text{Et})$ -Gruppe sowie der entarteten Valenzisomerisierung **12** \rightleftharpoons **12'**.

Bei 298 K läßt sich aus der Aufspaltung des 2-H-Signals in zwei Dubletts ein Rotamerengleichgewicht 2:1 abschätzen. Der Koaleszenzpunkt liegt bei 335 K. Durch die Um-

¹⁰⁾ I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie und F. Ramirez, Acc. Chem. Res. **4**, 288 (1970).

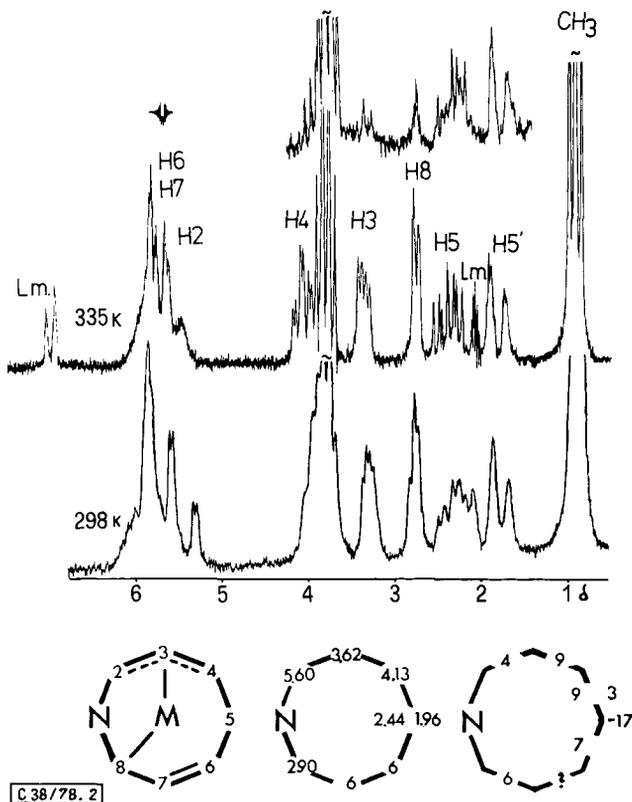


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von **12** ($[\text{D}_8]$ Toluol, 90 MHz) bei 298 und 335 K sowie Spin-Sättigungsübertragungs-Experiment bei 335 K (oben). Chemische Verschiebungen in δ -Werten, Protonenkopplungskonstanten in Hz

lagerung **12** \rightleftharpoons **12'** erfolgt ein Austausch der magnetischen Umgebungen der Protonenpaare $2 \leftrightarrow 8$, $3 \leftrightarrow 7$, $4 \leftrightarrow 6$. Da sich die entsprechenden Resonanzfrequenzen jedoch stärker unterscheiden als bei **11**, wurde die Isomerisierung durch Spin-Sättigungsübertragung¹¹⁾ nachgewiesen. Bestrahlung der 2,6,7-H-Signale führt erwartungsgemäß zu einer starken Intensitätsverringern der 3-H-, 4-H- und 8-H-Signale (Abb. 2 oben). Für die entarteten Umlagerungen **11** \rightleftharpoons **11'** und **12** \rightleftharpoons **12'** werden gleiche Mechanismen vorgeschlagen (s. o.).

Im Einklang mit den für **11** und **12** angegebenen Strukturen führt die Carbonylierung beider Verbindungen (160 at, 80 °C) zum 9-Oxo-2-azabicyclo[3.3.1]nona-3,7-dien-2-carbonsäure-ethylester (**13**), der sich anhand seines ^{13}C - (experimenteller Teil) sowie ^1H -NMR-Spektrums (Abb. 3) leicht identifizieren läßt. Die Positionen der Doppelbindungen ergeben sich eindeutig aus den Protonen-Doppelresonanz-Experimenten. Bei 25 °C sind die α -Protonen infolge der „Esterrotation“ zusätzlich aufgespalten.

¹¹⁾ S. Forsén und R. A. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39**, 2892 (1963).

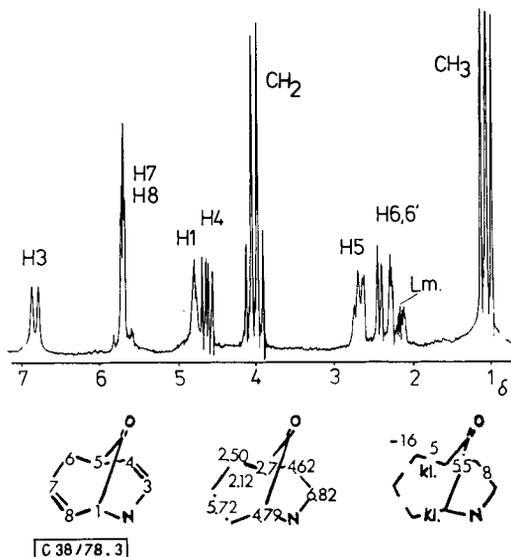


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum von **13** ($[\text{D}_8]$ Toluol, 90 MHz, 350 K). Chemische Verschiebungen in δ -Werten. Protonenkopplungskonstanten in Hz. kl = klein

Im Gegensatz zur Carbonylierung führt die Thermolyse von **11** und **12** zu unterschiedlichen Produkten: **11** zerfällt bei 65°C zum Ausgangsmaterial **10** (50 h, 30%), **12** hingegen isomerisiert zum 2-Aza-8-(tricarboxylferra)-5,6- η -bicyclo[5.1.1]nona-3,5-dien-2-carbonsäure-ethylester (**15**) (20 h, über 90%). Die Isomerisierung verläuft vermutlich über den π -Allyl, σ -Komplex **14**, der sich durch längere Photolyse (20°C) von **11** bzw. **12** im Reaktionsgemisch anreichern und thermisch zu **15** umlagern läßt (15 h, 60°C , über 90%). Bei Carbonylierung von **15** (160 at, 80°C) entstehen **13** und **16** im Verhältnis 3:2. Verglichen mit **11** oder **12** ist die Carbonylierung von **15** erschwert, da hierbei primär ein zu **13** doppelbindungsisomeres Keton entsteht, das durch sterische Wechselwirkung der Ethoxycarbonyl- mit der Ringmethylengruppe (Dreiding-Modell) destabilisiert ist. Unter 1,3-Wasserstoffverschiebung isomerisiert dieses Produkt zu **13**. Der hohe Anteil an **16**, das durch reduktive Eliminierung entsteht, läßt sich einerseits auf die Erhöhung der Aktivierungsenergie für den Carbonylierungsschritt, andererseits auf die Stabilität dieser Verbindung^{9b)} zurückführen. Die strukturelle Ähnlichkeit von 9-Aza-8-(tricarboxylferra)-2,3- η -bicyclo[5.1.1]nona-2,4-dien-9-carbonsäure-ethylester (**14**) mit **12** wird beim Vergleich der ^1H - (Abb. 4) und ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 2) sofort deutlich.

Bei Variation der Meßtemperatur ändert sich infolge der „Esterrotation“ die Linienform der Signale von 2-H sowie des vermutlich pseudoaxial angeordneten 7- H_{exo} (Modellbetrachtungen) besonders auffällig.

Wichtige Kriterien für die Strukturzuordnung von **15**: Die freie Doppelbindung in Nachbarschaft zum Stickstoff erkennt man im IR-Spektrum am Auftreten einer Bande bei 1640 cm^{-1} (vgl. **11**) sowie an der für Enamine erwarteten Trennung der entsprechenden ^{13}C -Resonanzsignale um 21 ppm. Für **11** ist dieser Unterschied (Tab. 2) wegen der durch Verdrillung des Liganden (Modellbetrachtung) gestörten Konjugation geringer. Protonen-

Doppelresonanz-Experimente (Abb. 5) sprechen eindeutig für die vorgeschlagene Struktur. **15** läßt sich durch Umsetzung von **16** mit Pentacarbonylisen auch direkt gewinnen^{5b)}.

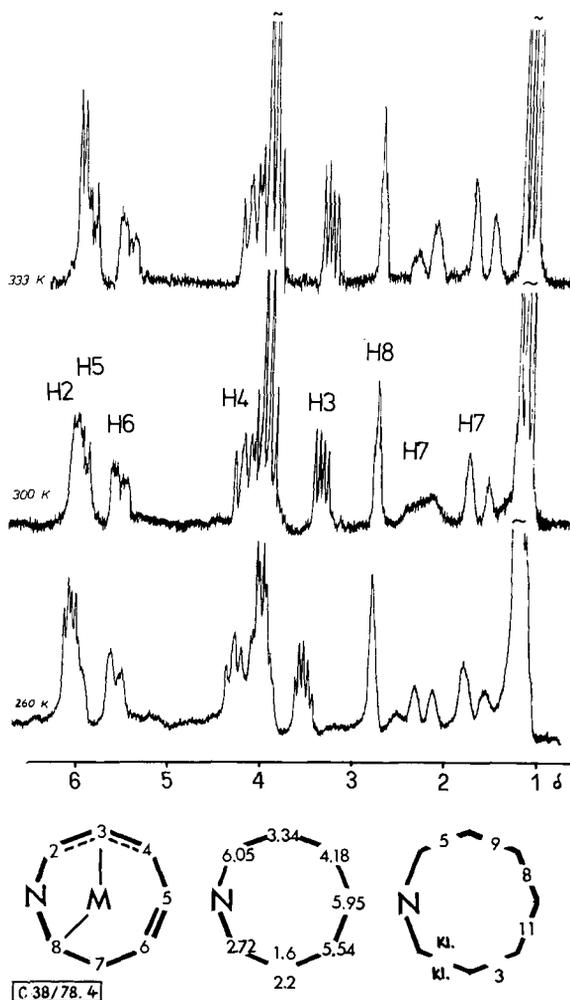


Abb. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14** (CS_2 , 90 MHz) bei verschiedenen Temperaturen. Chemische Verschiebungen in δ -Werten. Kopplungskonstanten in Hz. kl = klein

Untersuchungen zur Additionsrichtung des Metalls an **10**

10 bildet mit Pentacarbonylisen ausschließlich *exo*-Addukte **11**, **12**, **14**, **15**, mit Bis(ethylen)(2,4-pentandionato)rhodium jedoch einheitlich ein *endo*-Addukt, *endo*-(2,3:5,6- η -4-Azabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien-4-carbonsäure-ethylester)(2,4-pentandionato)rhodium (**18**). Die Protonenkopplungskonstanten $J_{1,2} = J_{6,7} = \text{ca. } 1 \text{ Hz}$ und $J_{1,3} = J_{5,7} = 2.5 \text{ Hz}$ (Abb. 6) zeigen, daß der Ligand in der „offenen“ Konformation vorliegt, mit einem Inter-

planarwinkel zwischen olefinischen- und Cyclopropyl-CH-Bindungen von ca. 70° . Bei „geschlossener“ Konformation wäre wegen des kleinen Interplanarwinkels von ca. 0° für $J_{1,2} = \text{ca. } 8 \text{ Hz}^{4b)}$ zu erwarten. In der „offenen“ Konformation kann das Rhodium aber aus sterischen Gründen nur *endo* koordiniert sein. Die somit entgegengesetzten Additionsrichtungen von Eisen und Rhodium an **10** stehen vermutlich im Zusammenhang mit der bekannten Tendenz des Eisens zur Bildung von 1,3- bzw. des Rhodiums zur Bildung von 1,5-Dienkomplexen. Es ist anzunehmen, daß sich über vorgelagerte, instabile Monoolefinkomplexe der jeweils thermodynamisch günstigste Chelatkomplex bildet.

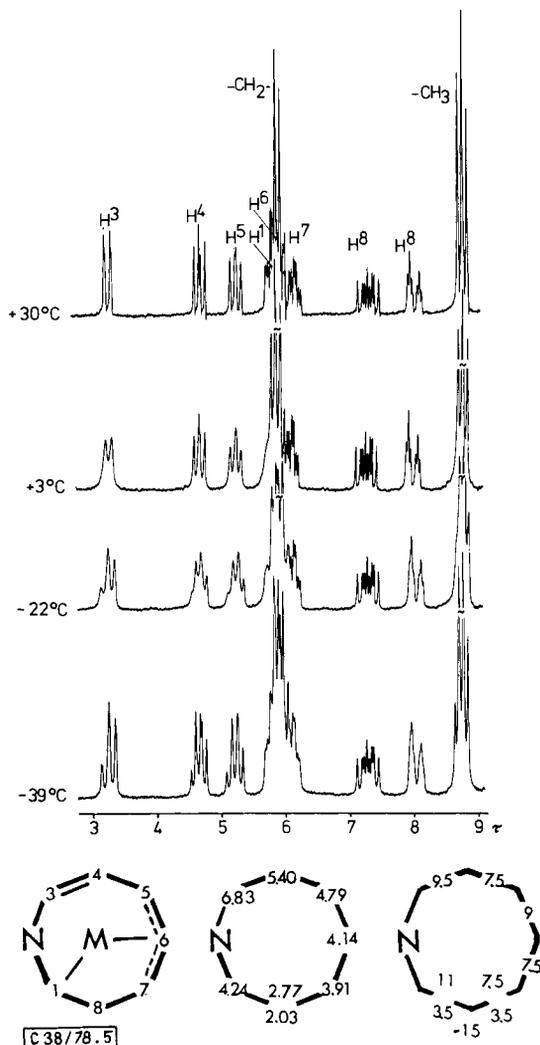


Abb. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **15** (CS_2 , 100 MHz) bei verschiedenen Temperaturen. Chemische Verschiebungen in δ -Werten. Kopplungskonstanten in Hz

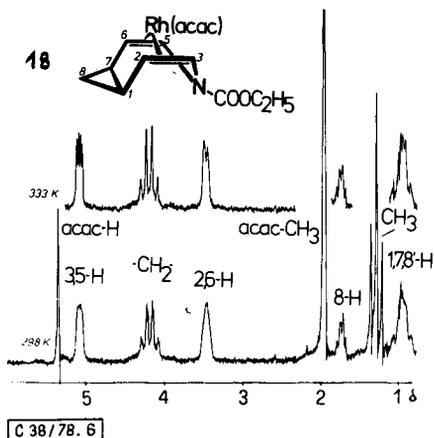


Abb. 6. ^1H -NMR-Spektrum von **18** (CDCl_3 , 90 MHz). Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente

Experimenteller Teil

Verwendete Spektrometer: ^1H -NMR: Varian HA 100 und Bruker WH 90; ^{13}C -NMR: Bruker WH 90; IR: Perkin-Elmer 421; MS: Varian CH-7.

Darstellung von 11, 12, 14 und 15: 2.00 g (11.2 mmol) 4-Azabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien-4-carbonsäure-ethylester (**10**)⁹ und 10 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 450 ml luftfreiem, trockenem Ether werden in einer Falling-Film-Umlaufapparatur (Typ Normag, Best. Nr. 9306) aus Duran bei -20°C unter sorgfältigem Luftausschluß (Argon) photolytisiert (450-W-Hg-Hochdruckbrenner Hanau mit 20 cm effektiver Länge). Die Verwendung einer Photolyseapparatur dieses Typs ist besonders vorteilhaft, da wegen der nur geringen Reaktivität von **10** sich sonst an der Oberfläche des Bestrahlungskörpers zu rasch $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ abscheidet, wodurch die Reaktion zum Stillstand kommt. Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich anhand von DC-Tests (Kieselgel DC-Karten Merck, CH_2Cl_2) bei gelegentlicher Probenentnahme bequem verfolgen. Nach 3.5 h wird filtriert, eingedampft (20°C , 15 Torr) und das verbleibende rötliche Öl mit CH_2Cl_2 auf genau 10 ml verdünnt. Die Lösung, die in einem evakuierten Gefäß bei -20°C wochenlang stabil ist, wird in Portionen von je 1 ml auf PSC-Platten (Kieselgel Merck) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Man erhält fünf deutlich abgesetzte Zonen mit R_f -Werten von 0.9 bis 0.1, von denen die erste (rötliche) Fraktion weniger als 3 mg nichtflüchtige Bestandteile enthält, die im ^1H -NMR-Spektrum nur Signale im Bereich von $\delta = 0.5\text{--}1.5$ zeigen und daher nicht weiter untersucht wurden.

Die zweite Zone enthält 80 mg eines hellgelben Öls, das auf einer PSC-Platte mit Benzol in 36 mg (18%) **10** und 35 mg (12%) **15** zerlegt werden kann. **10** wurde durch Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums mit dem des Ausgangsmaterials identifiziert.

2-Aza-8-(tricarboxylferra)-5,6- η -bicyclo[5.1.1]nona-3,5-dien-2-carbonsäure-ethylester (15): Gelbes Öl. – IR (Hexan): $\nu(\text{M})\text{CO}$ 2052, 1992, 1987; (Film) $\nu\text{C}=\text{O}$ 1705, Schulter 1730; $\nu(\text{N})\text{C}=\text{C}$ 1640 cm^{-1} . – ^1H -NMR: Abb. 5. – ^{13}C -NMR: Tab. 2. – MS (70 eV): $m/e = 319$ (M^+ , 15%), 291 (50), 263 (70), 235 (100), 191 (60, $m^* = 155.2$), 148 (55).

Die intensiv gelbe dritte Zone enthält 56 mg (19%) 4-Aza-8-(tricarboxylferra)-2,3- η -bicyclo[5.1.1]nona-2,5-dien-4-carbonsäure-ethylester (**11**): Gelbes Öl. – IR (Hexan): $\nu(\text{M})\text{CO}$ 2059, 1994, 1982; (Film) $\nu\text{C}=\text{O}$ 1705 mit Schulter 1730, $\nu\text{C}=\text{C}$ 1635 cm^{-1} . – ^1H -NMR: Abb. 1. – ^{13}C -NMR: Tab. 2. – MS (70 eV): $m/e = 319$ (M^+ , 1%), 291 (28), 263 (81), 235 (72), 191 (49), 179 (69), 148 (60), 80 (100).

Die blaßgelbe vierte Zone ergab 64 mg (22%) 9-Aza-8-(tricarboxylferra)-2,3- η -bicyclo[5.1.1]-nona-2,4-dien-9-carbonsäure-ethylester (**14**), hellgelbes Öl. — IR (Hexan): $\nu(\text{M})\text{CO}$ 2061, 1987, 1983; (Film) $\nu\text{C}=\text{O}$ 1700 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: Abb. 4. — $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 2. — MS (70 eV): $m/e = 319$ (M^+ , 2%), 291 (24), 263 (90), 235 (84), 191 (58), 179 (79), 148 (71), 96 (97), 80 (100).

Aus der letzten, ebenfalls blaßgelben Zone erhält man 79 mg (27%) 9-Aza-8-(tricarboxylferra)-2,3- η -bicyclo[5.1.1]-nona-2,5-dien-9-carbonsäure-ethylester (**12**): Gelbes Öl. — IR (Hexan): $\nu(\text{M})\text{CO}$ 2060, 1996, 1986; (Film) $\nu\text{C}=\text{O}$ 1700 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: Abb. 2. — $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 2. — MS (70 eV): $m/e = 291$ (36%), 263 (72), 235 (61), 191 (18), 189 (33), 179 (65), 148 (53), 134 (77), 106 (69), 92 (82), 91 (80), 80 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{FeNO}_5$ (319.1)	Ber. C 48.93 H 4.11 N 4.39
11 :	Gef. C 50.19 H 4.46 N 4.34
12 :	Gef. C 48.89 H 4.25 N 4.70
14 :	Gef. C 48.75 H 4.36 N 4.13
15 :	Gef. C 48.71 H 4.10 N 4.25

Thermolyse von 11, 12 und 14: Ca. 50 mg des jeweiligen Komplexes in 0.6 ml C_6D_6 werden unter sorgfältigem Luftausschluß in NMR-Röhrchen unter Argon eingeschmolzen. Die Thermolyseprodukte lassen sich anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifizieren. Bei 65 °C ist **11** nach 50 h zu etwa 30% zu **10** zerfallen. Aus **12** bzw. **14** sind bei 60 °C nach 20 bzw. 15 h über 90% **15** entstanden.

Darstellung von 12 und 14 durch Photolyse von 11: 0.20 g **11** in 60 ml trockenem, sorgfältig entgastem Ether werden in einer kleinen Photolyseapparatur aus Duran 30 min bestrahlt (150-W-Hg-Hochdruckbrenner). Laut $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) enthält die Lösung fast ausschließlich **12**. Nach 3-stündiger Photolyse liegt ein Gemisch aus **12**, **14** und **15** etwa im Verhältnis 2:5:1 ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse) vor.

9-Oxo-2-azabicyclo[3.3.1]nona-3,7-dien-2-carbonsäure-ethylester (13) durch Carbonylierung von 11 und 12: 0.10 g (0.3 mmol) **11** bzw. **12** in 1 ml C_6D_6 werden im Autoklaven mit CO umgesetzt (160 at, 80 °C, 20 h). Die $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung der Lösung zeigt, daß in beiden Fällen ausschließlich **13** entstanden ist. Farblose Kristalle, Schmp. 43 °C (aus Benzol/Hexan).

IR: (KBr): $\nu\text{C}=\text{O}$ 1700, 1670; $\nu(\text{N})\text{C}=\text{C}$ 1640 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: Abb. 3. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta_{\text{TMS}} = 205.2$ (C-9), 152.2 (C-10), 131.1 (C-3), 125.8 und 124.4 (C-7,8), 106.8 (C-4), 62.5 (C-11), 56.6 (C-1), 43.9 (C-5), 39.3 (C-6), 14.5 (C-12). — MS (70 eV): $m/e = 207$ (M^+ , 97%), 178 (89), 152 (39), 134 (90), 106 (92), 80 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (207.2)	Ber. C 63.76 H 6.32 N 6.76	Gef. C 63.21 H 6.45 N 7.01
---	----------------------------	----------------------------

Carbonylierung von 15: 0.35 g (1.1 mmol) **15** in 1 ml Benzol werden in einem Autoklaven mit CO umgesetzt (160 at, 80 °C, 15 h). Die Lösung wird anschließend auf einer PSC-Platte (Kieselgel Merck, CH_2Cl_2) chromatographiert. Die erste Fraktion enthält 80 mg (40%) 2-Azabicyclo[5.1.0]-octa-3,5-dien-2-carbonsäure-ethylester (**16**), das sich anhand seines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums identifizieren läßt⁹⁾. Die farblose zweite Fraktion ergibt nach Umkristallisieren aus Toluol/Hexan (1:20) bei -20 °C 0.13 g (57%) **13**, Schmp. 43 °C.

(2,3:5,6- η -4-Azabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien-4-carbonsäure-ethylester)(2,4-pentandionato)rhodium (**18**): 0.18 g (1 mmol) **10** und 0.26 g (1 mmol) Bis(ethylen)(2,4-pentandionato)rhodium¹²⁾ werden in 10 ml Ether gelöst, die Lösung wird sofort zentrifugiert, eingedampft (15 Torr) und i.

¹²⁾ R. Cramer, Inorg. Synth. **15**, 14 (1974).

Wasserstrahlvak. bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 60°C erwärmt. Das öligkristalline Reaktionsgemisch wird dabei zunächst flüssig und erstarrt schließlich kristallin. Durch Umkristallisieren aus wenig Ether (−78°C) erhält man 0.33 g (87%) feine ockerfarbene Nadeln, Schmp. 110–112°C.

IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1700, 1680 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: Abb. 6. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta_{\text{TMS}} = 186.8$ (CO_{acac}), 154.4 (N–CO), 99.9 (CH_{acac} , $J_{\text{Rh,C}} = 1.5$ Hz), 70.7 und 67.7 (C-2, 3, 5, 6, $J_{\text{Rh,C}} = 2$ Hz), 61.4 (CH_2), 27.0 (CO– CH_3), 14.7 (CH_2 – CH_3), 14.2 (C-1, 7), 10.2 (C-8). — MS (70 eV): $m/e = 381$ (M^+ , 100%), 353 (7), 281 (64), 209 (24), 207 (15), 179 (21), 152 (32), 106 (50).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NO}_4\text{Rh}$ (381.2) Ber. C 47.26 H 5.29 N 3.67 Gef. C 47.00 H 5.40 N 3.42

[38/78]