

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 7¹⁾

Gezielter Aufbau von Bicyclo[3.3.1]-, -[3.2.2]- sowie -[4.2.1]nonadienonen durch Carbonylierung von 2,3-Homotropilidenen

Rudolf Aumann* und Jochen Knecht

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

Eingegangen am 3. März 1978

Durch Carbonylierung von 2,3-Homotropilidenen **1** mit Hilfe von Übergangsmetallen lassen sich gezielt und in präparativ interessanten Mengen Bicyclo[3.3.1]-, -[3.2.2]- und -[4.2.1]nonadienone (**9**, **12**, **14**) gewinnen. Der Einfluß verschiedener Metalle (Eisen und Rhodium) sowie funktioneller Gruppen mit +M- und –M-Effekt auf den Reaktionsverlauf wurde anhand metallorganischer Modellreaktionen studiert.

Organic Syntheses by Means of Transition Metal Complexes, 7¹⁾

Bicyclo[3.3.1]-, -[3.2.2]-, and -[4.2.1]nonadienones via Carbonylation of 2,3-Homotropilidenes

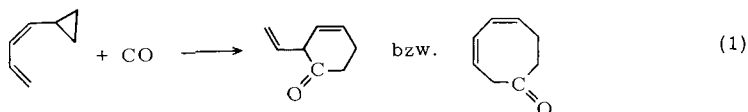
Carbonylation of 2,3-homotropilidenes **1** by use of transition metals leads to selective formation of bicyclo[3.3.1]-, -[3.2.2]-, and -[4.2.1]nonadienones (**9**, **12**, **14**) in good yields. The influence of different metals (iron and rhodium) as well as of functional groups exhibiting +M or –M character has been studied on model reactions.

Die Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren für organische Synthesen ist wegen des geringen Aufwands an Synthesehilfsstoffen, der häufig hohen Regio-, Stereo- und Enantioselektivität sowie der Möglichkeit zu differenzierter Steuerung des Reaktionsverlaufs durch Variation des Metalls, der Liganden und der Reaktionsbedingungen besonders attraktiv. Charakteristisch für Übergangsmetalle ist ihre hohe Affinität zu einfachen Substraten, wie Kohlenmonoxid, Olefine, Acetylene, Wasserstoff und dergleichen Teilchen, die sie durch Komplexbildung zu aktivieren und in spezifischer Weise (Template-Effekt) miteinander zu verknüpfen vermögen.

Zum Verständnis der Wirkungsweise von Katalysatoren sowie zur Entwicklung neuer Synthesen ist die Kenntnis der metallorganischen Zwischenstufen und deren Reaktivität von Bedeutung. Wertvolle Informationen hierüber liefern stöchiometrische Modellreaktionen, anhand deren Teilschritte des erwarteten katalytischen Cyclus mit geeigneten metallorganischen Systemen studiert werden, nach dem Prinzip: Komplexbildung der Edukte – Reaktionen der Metallkomplexe – Abspaltung der Produkte.

¹⁾ 6. Mittel.: C. G. Kreiter und R. Aumann, Chem. Ber. 111, 1223 (1978). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der BASF AG für die Überlassung von Cyclooctatetraen.

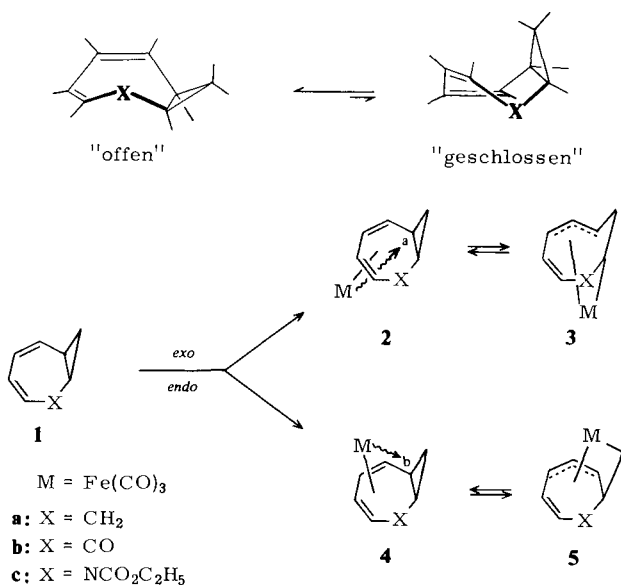
Zum gezielten Aufbau der nach klassischen Syntheseverfahren nur schwer zugänglichen bicyclischen Ketone **9**, **12** und **14** untersuchten wir die Carbonylierung von 2,3-Homotropilidenen, die gemäß (1) sowohl zum Cyclooctadienon- als auch Vinylcyclohexanon-Gerüst führen kann.



An den besonders einfach darstellbaren Grundkörpern **1a**²⁾, **1b**³⁾ und **1c**⁴⁾ wurde der Einfluß funktioneller Gruppen X mit $-M$ - und $+M$ -Effekt sowie der *exo*- bzw. *endo*-Koordination des Metallrests auf den Reaktionsverlauf studiert.

Stöchiometrische Modellreaktionen zur Carbonylierung von **1**

Bei Umsetzung von **1** mit Nonacarbonyldieisen erhält man als erste faßbare Zwischenstufen die Dienkomplexe **2** bzw. **4** durch *exo*- bzw. *endo*-Koordination einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe. Mit Ausnahme von **4a**, das unter den Reaktionsbedingungen zu **13a** isomerisiert, wurden die Dienkomplexe charakterisiert.



Durch *exo*-Angriff des Metalls wird die „geschlossene“, durch *endo*-Angriff hingegen die „offene“ Konformation des Liganden fixiert. Das *exo/endo*-Verhältnis ist von X beeinflusst und im Fall der stabilen Eisenkomplexe kinetisch bestimmt (*exo/endo* a 6:1, b 3:1, c 1:1).

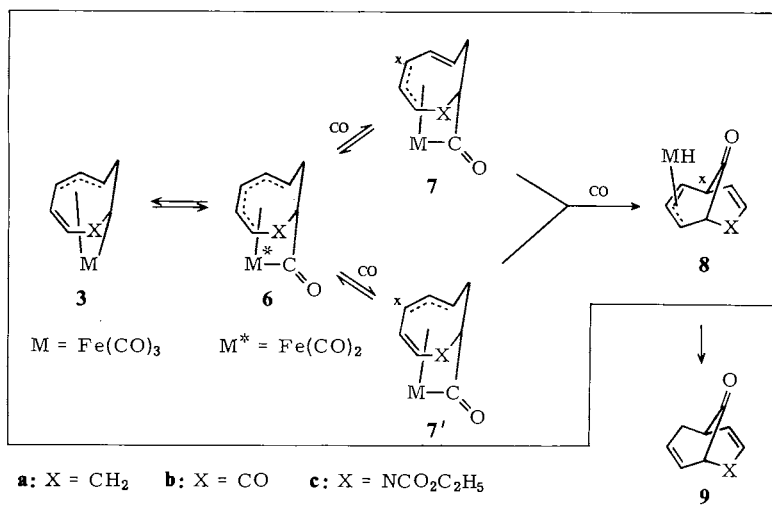
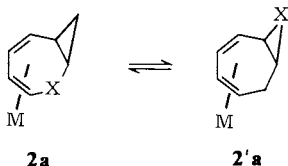
²⁾ ^{2a)} W. v. E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963). — ^{2b)} R. Aumann und J. Knecht, *Chem. Ber.* **109**, 174 (1976).

³⁾ M. Oda, T. Sato und Y. Kitahara, *Syntheses* **1974**, 721.

⁴⁾ W. H. Okamura, W. H. Snider und T. J. Katz, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3367; L. A. Paquette und R. J. Haluska, *Chem. Commun.* **1968**, 1370.

Unter den Reaktionsbedingungen tritt keine Isomerisierung $2 \rightleftharpoons 4$ ein. Beim Erwärmen reagieren **2** bzw. **4** durch oxidative Addition der dem Metall benachbarten Bindungen a bzw. b des Cyclopropanrings zu π -Allyl, σ -Komplexen **3** bzw. **5**, vermutlich unter intermediärer Abspaltung von CO. Ein Reaktionsverlauf, bei dem **6** bzw. **10** direkt entstehen, ist weniger wahrscheinlich, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Das Gleichgewicht $2 \rightleftharpoons 3 \rightleftharpoons 6$ führt bei **2a** zu einer entarteten Valenzisomerisierung $2a \rightleftharpoons 2'a$ ⁵⁾.

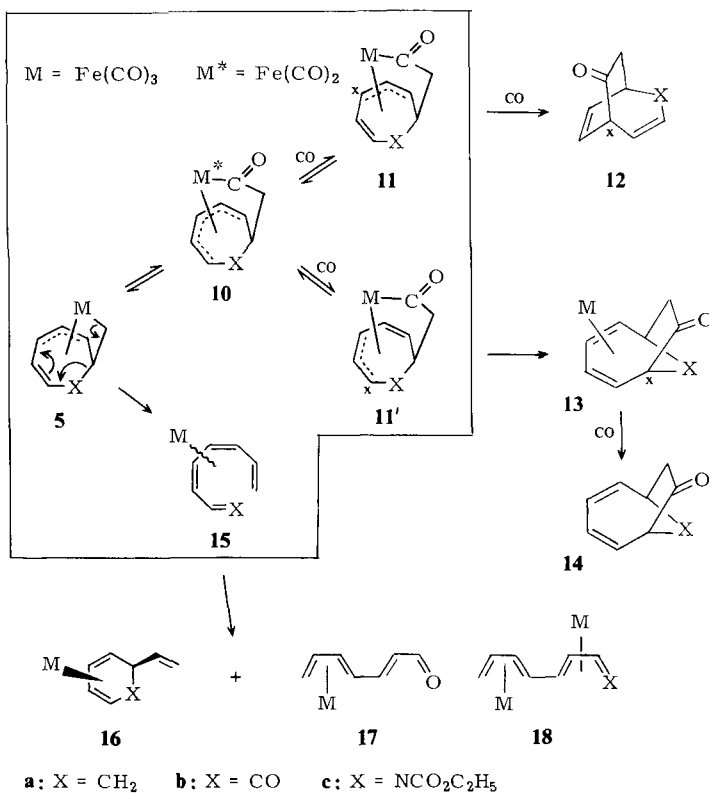


Schema 1 (Zwischenstufen eingerahmt)

Der Anteil der Komponenten **2**, **3** bzw. **6** im Gleichgewicht hängt in charakteristischer Weise von X ab. Die π -Allyl, σ -Komplexe **3a** und **6a** liegen in nur geringer Konzentration vor, lassen sich aber dadurch nachweisen, daß **2a** mit CO (130 at, 90°C) zu **9a** reagiert^{2b)}. Erwärmt man hingegen **2c** (90°C), so tritt vollständige Isomerisierung zu **3c** ein, da die M-C- σ -Bindung durch die Nachbarschaft zum Stickstoff stabilisiert ist. Die Carbonylierung von **2c** bzw. **3c** führt zur Bildung von **9c** neben **1c** (3:2)^{2b)}. Eine Isomerisierung **2b** \rightarrow **3b** konnte nicht nachgewiesen werden. **2b** ist thermisch sehr stabil und reagiert erst oberhalb 145°C, allerdings unter Abspaltung von **1b**. Umsetzung von **2b** mit Kohlenmonoxid (200 at, 145°C) führt unter Ligandenabspaltung ebenfalls zu **1b**. Dieser Befund schließt Zwischenstufen vom Typ **3b** bzw. **6b** nicht aus und besagt lediglich, daß die Aktivierungsenergie für die Carbonylierung zu **8b** höher ist als für die reduktive Eliminierung von **1b**. Die reduktive Eliminierung wird durch die hohe Stabilität des Dienon-

⁵⁾ R. Aumann, Chem. Ber. **109**, 168 (1976).

systems **1b** sowie durch die Möglichkeit einer σ/π -Isomerisierung der Spezies **3b** unter dem Einfluß von $X = CO$ begünstigt. Funktionelle Gruppen X mit $-M$ -Effekt dürften ganz allgemein die Carbonylierung erschweren.



Schema 2 (Nicht isolierte Zwischenstufen sind eingerahmt)

Die Isomerisierung der *endo*-Komplexe **4** zu **5** bzw. **10** läßt sich zwar nicht bei den Eisen-, wohl aber bei den Rhodiumkomplexen (s. u.) durch Isolierung von Zwischenstufen nachweisen. Der Reaktionsverlauf wird wiederum von X beeinflusst. **4a** isomerisiert spontan zu **13a**, aus dem sich durch Carbonylierung **14a** freisetzen läßt. Da in **4b** die dem Metall benachbarte Bindung durch $X = CO$ stabilisiert wird, läßt sich in diesem Fall keine thermische Isomerisierung erreichen. **4c** hingegen gibt beim Erwärmen (30 h, 90°C) mit 85–90% Gesamtausbeute ein Gemisch aus **1c**, **16c** und **18c** (2.5:2:4.5) durch reduktive Eliminierung bzw. Fragmentierung des Liganden. **16c** entsteht offensichtlich durch electrocyclischen Ringschluß aus **15c**⁶⁾. Die Zwischenstufe **5c** kann mit CO abgefangen werden (160 at, 80°C), wobei sich 60% Bicyclo[3.2.2]nonadienon **12c** neben 25% **1c** und 7% **17c** bilden, letzteres offensichtlich durch Anwesenheit von Spuren Wasser. Bei Carbonylierung von **4c** entsteht kein [4.2.1]-Keton **13c**, da im Gleichgewicht

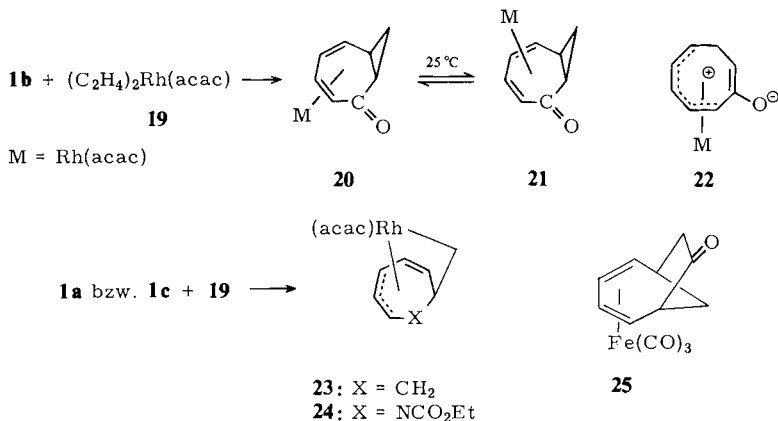
⁶⁾ M. Brookhart, N. M. Lippman und E. J. Reardon jr., J. Organomet. Chem. **54**, 247 (1973).

$11 \rightleftharpoons 10 \rightleftharpoons 11'$ die Spezies **11c** wegen der Konjugation der freien Doppelbindung mit dem Stickstoff und der dadurch erniedrigten Neigung dieser Bindung zur Koordination an Eisen bevorzugt ist.

Untersuchungen zur katalytischen Carbonylierung von **1** mit Rhodiumkatalysatoren

Im Unterschied zu Eisen(0) bildet Rhodium(I) stabile Komplexe sowohl mit 16d- als auch 18d-Elektronenkonfiguration⁷⁾ und bevorzugt aufgrund seiner planarquadratischen Koordinationssphäre die Komplexbildung mit nichtkonjugierten Diensystemen.

So läßt sich 1,3-Cyclooctadien in einer stöchiometrischen Reaktion mit Rhodium(I) glatt zum 1,5-Isomeren umwandeln, wohingegen die Rückreaktion unter Eisen(0)-Katalyse abläuft⁸⁾. Aus diesem Verhalten resultieren charakteristische Reaktivitätsunterschiede der von **1** abgeleiteten Metallkomplexe, die sich jedoch zwanglos anhand des für das Eisen erarbeiteten Reaktionsschemas deuten lassen. Bei Umsetzung von **1** mit Bis(ethylen)(2,4-pentandionato)rhodium (**19**) erhält man einen stabilen Dienkomplex nur im Fall von **1b**. In diesem Primäraddukt **20** ist das Metall *exo*-koordiniert.



Im Unterschied zu **2b** isomerisiert **20** in Lösung jedoch zum *endo*-Komplex **21**. Nach 1 h, 25°C ist ein Gleichgewicht $20:21 = 3:2$ erreicht. Die *exo/endo*-Isomerisierung erfolgt vermutlich intermolekular durch Transmetallierung. Eine intramolekulare Isomerisierung über die Zwischenstufen **22** ist weniger wahrscheinlich, da sie auch an den Eisenkomplexen **2b** und **4b** nicht beobachtet wird. **20** und **21** reagieren bei 25°C spontan mit CO unter Abspaltung von **1b**. Aufgrund dieses Verhaltens ist die Carbonylierung von **1b** offensichtlich nicht möglich. Bei Umsetzung von **1a** bzw. **1c** mit **19** bilden sich die zu **11'** analogen *endo*-Komplexe **23** und **24**. Zwischenstufen konnten nicht charakterisiert werden.

23 zerfällt unter dem Einfluß von CO spontan zu Bicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien-7-on (**14a**). **24** reagiert ebenfalls rasch mit CO zu einem nicht näher untersuchten Metallkomplex, der bei 100 at CO, 70°C *N*-Ethoxycarbonyl-9-azabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien-7-on (**14c**)

⁷⁾ Vgl. z. B. M. Herberhold, Metal π -Complexes, Vol. 2, Teil 1, S. 101, Elsevier, New York 1972.

⁸⁾ P. Rinehart und R. Lasky, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2516 (1964).

ergibt. Die Carbonylierung von **1a** und **1c** gelingt mit katalytischen Mengen $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ (1 at CO, 110°C) bzw. $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (160 at, 125°C) mit 77 bzw. 80% Ausbeute. **1b** reagiert unter diesen Bedingungen nicht. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 150°C erhält man in diesem Fall nur ca. 20% Umsatz zu einem Gemisch aus fünf Komponenten mit den Massenzahlen 122, 124, 140, 146 und 148, das jedoch nicht weiter analysiert wurde. Daß mit Rhodiumkatalysatoren aus **1c** nur das [4.2.1]-Keton **14c**, nicht jedoch wie beim Eisen das *N*-Ethoxycarbonyl-2-azabicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-9-on (**12c**) entsteht, führen wir auf die unterschiedlichen Stabilitäten der entsprechenden Vorstufen vom Typ **11'** (**24**) bzw. **11** zurück. Somit lassen sich durch Carbonylierung von **1** in Abhängigkeit von X und dem Metall in spezifischer Weise Bicyclo[3.3.1]-, -[3.2.2]- und -[4.2.1]nonadienone **9**, **12** und **14** in guten Ausbeuten isolieren.

Konstitutionsaufklärung der Verbindungen

Die Konstitutionszuordnung stützt sich auf MS-, IR-, ^{13}C -NMR (Off-Resonance) und ^1H -NMR-Daten. Das CH-Grundgerüst wurde durch Protonen-Doppelresonanz-Experimente bestimmt.

Nachfolgend sind die Spektren der Dien-Eisenkomplexe sowie der Rhodium-Verbindungen **23** und **24** abgebildet.

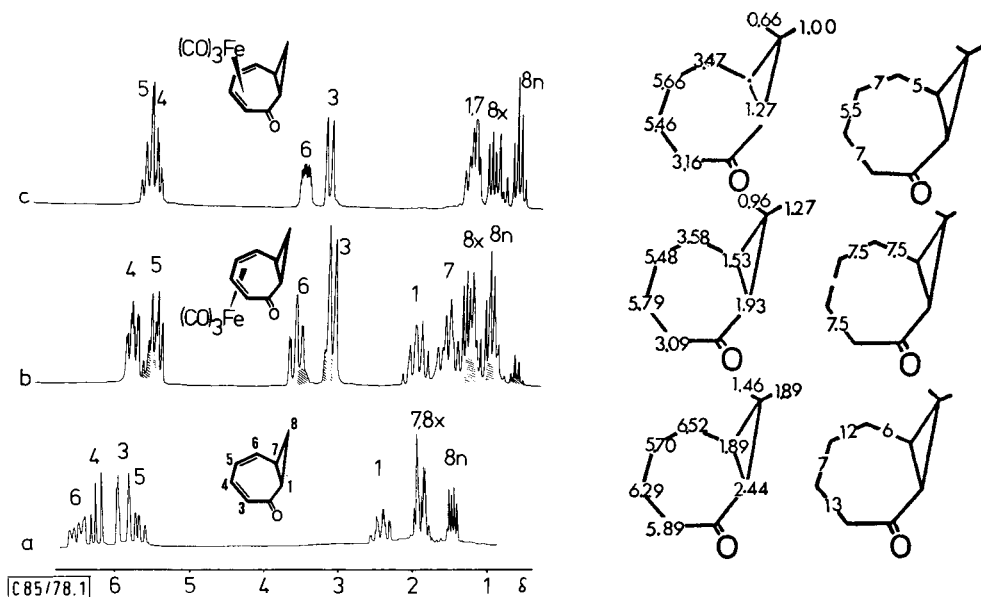


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren von **1b** (a), **2b** (b) und **4b** (c) (CDCl_3 , 90 MHz). Chemische Verschiebungen in δ . Kopplungskonstanten in Hz

Die ^1H -NMR-Spektren von **2b** und **4b** (Abb. 1) unterscheiden sich durch verschieden starke Kopplungen $J_{6,7}$, da in der „offenen“ Konformation (**4b**) der entsprechende Interplanarwinkel kleiner ist als in der „geschlossenen“ (**2b**). Die Konjugation von X = CO

mit dem Cyclopropanring bewirkt in **2b** eine Tieffeldverschiebung der Cyclopropylprotonen. Der gleiche Trend läßt sich auch bei den ^{13}C -Resonanzsignalen beobachten (Experimenteller Teil).

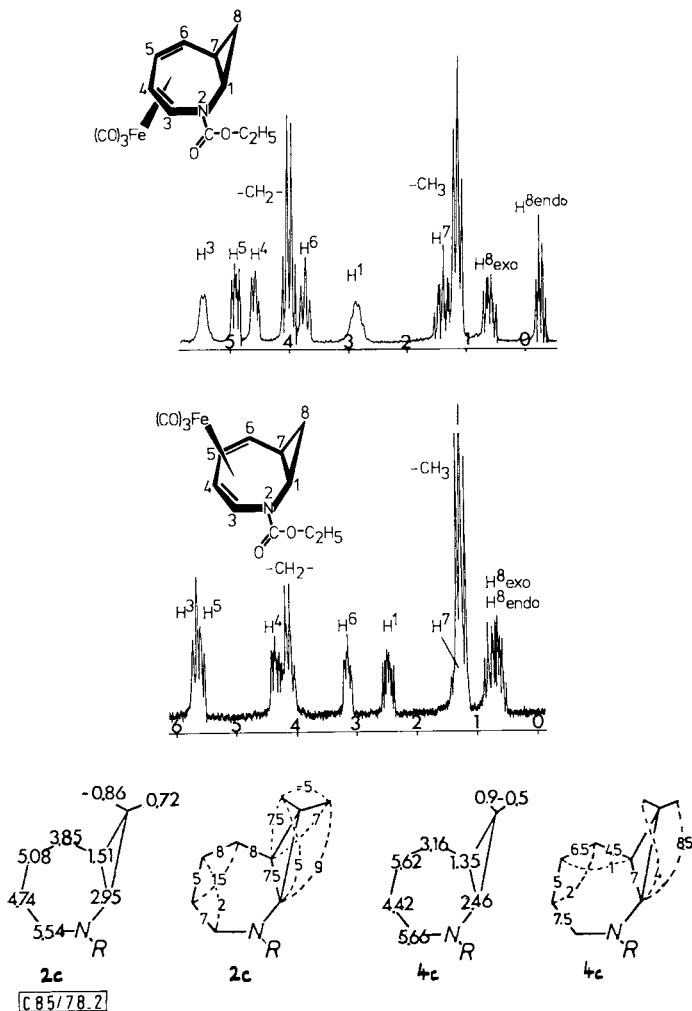


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren von **2c** und **4c** (CS_2 ; 100 MHz; 30°C). Chemische Verschiebungen in δ . Kopplungskonstanten in Hz (Analyse der Spektren nach Zugabe von $\text{Eu}(\text{fod})_3$)

Die ^1H -NMR-Spektren von **2c** und **4c** (Abb. 2) zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Resonanzsignale infolge gehinderter Rotation um die $\text{N}-(\text{CO}_2\text{Et})$ -Bindung. Im unteren Grenzspektrum (-10 bzw. -21°C) sind die Resonanzsignale von 3-H und 1-H deutlich aufgespalten, im oberen Grenzspektrum hingegen gemittelt. Ferner ergeben sich charakteristische Unterschiede für $J_{6,7}$ (s. o.).

Die *endo*-Konfiguration der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe in **13a** wurde durch Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten mit denen des *exo*-Komplexes **25** (Exp. Teil) ermittelt, der aus **14a** und Nonacarbonyldi Eisen synthetisiert wurde. In **13a** sind die Resonanzsignale von 2-H, 5-H bzw. C-2, C-5 gegenüber **25** charakteristisch nach höherem Feld verschoben. Die Konstitutionszuordnung für **23** und **24** erfolgte aufgrund von ^1H -NMR-Doppelresonanz-Experimenten (Abb. 3). Auffallend ist die offensichtlich unter dem Einfluß von Rhodium sehr kleine geminale Kopplung $J_{8,8}$. Die Konstitution wird durch Carbonylierungs-experimente bestätigt, die zu [4.2.1]-Ketonen führen.

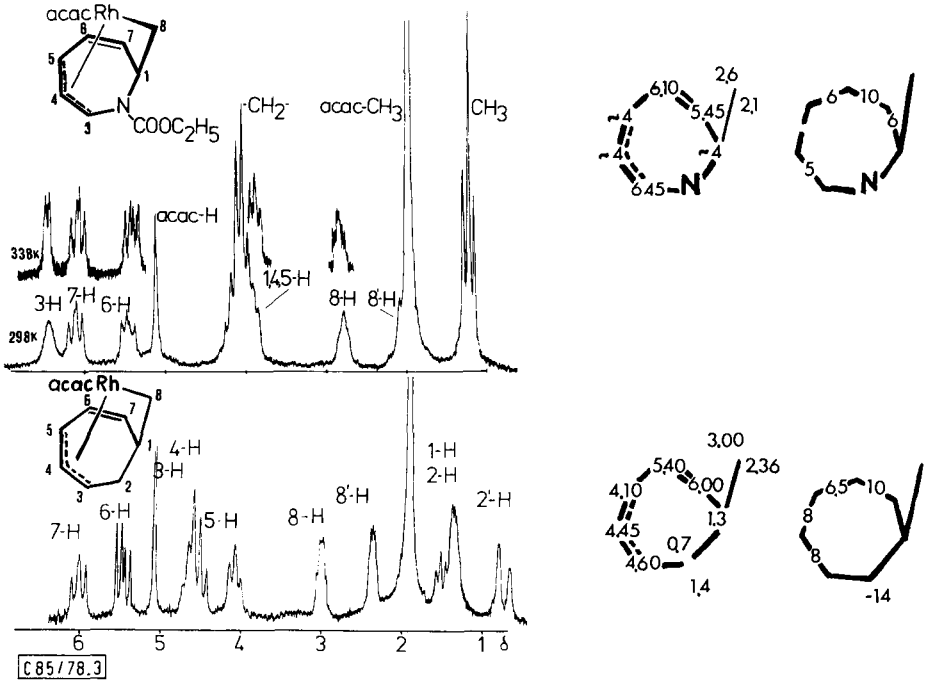


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektren von **23** und **24** (CDCl_3 , 5% C_6H_6). Chemische Verschiebungen in δ . Kopplungskonstanten in Hz

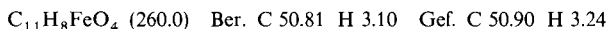
Experimenteller Teil

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. Zuordnung der Protonenresonanzsignale durch Doppelresonanz-Experimente.

exo- und *endo*-(3-6- η -Bicyclo[5.1.0]octa-3,5-dien-2-on)tricarbonylisen (**2b** bzw. **4b**): 1.00 g (8.3 mmol) **1b**³⁾ und 10.00 g (27.5 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in 60 ml Ether 2 d unter Luftausschluß gerührt. Man filtriert, wäscht den Rückstand zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 , dampft die vereinigten Filtrate ein und nimmt in 10 ml CH_2Cl_2 auf, wobei ein Teil des gebildeten $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ungelöst bleibt. Man filtriert erneut, dampft ein und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20×2.5 cm, Petroether/Ether 5:1). Aus der ersten gelben Zone (nach $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) erhält man 0.60 g (28%) **2b**

in honiggelben Kristallen, Schmp. 131 °C (Lit.⁹⁾ 131–132.5 °C). – IR (Hexan) $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$: 2059, 2002, 1986 cm^{-1} . – ¹H-NMR: Abb. 1. – ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 208.7 ($\text{Fe}(\text{CO})_3$); 206.1 (C-2); 92.2, 87.3 (C-4, 5); 63.6, 62.2 (C-3, 6); 27.8, 26.7 (C-1, 7); 29.4 (C-8).

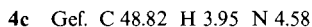
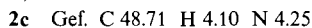
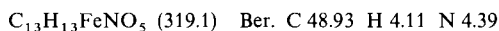
Die zweite (orangerote) Fraktion ergibt 0.20 g (9%) **4b**, hellgelbe Kriställchen, Schmp. 77 °C. Ausbeuten nicht optimiert. – IR (Hexan): $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$ 2063.5, 1997, 1990 cm^{-1} . – ¹H-NMR: Abb. 1. – ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 208.7 ($\text{Fe}(\text{CO})_3$); 205.5 (C-2); 91.2, 90.1 (C-4, 5); 60.8, 57.9 (C-3, 6); 21.9, 12.0 (C-1, 7); 15.1 (C-8). – MS (70 eV) m/e = 260 (M^+ , 6), 232 (35), 204 (100) 176 (65), 161 (69), 158 (12), 150 (27), 148 (65), 122 (47), 121 (21), 120 (37), 91 (76%).



exo- und endo-(3-6- η -2-Azabicyclo[5.1.0]octa-3,5-dien-2-carbonsäure-ethylester)tricarbonsäure-ethylester (2c und 4c): 2.00 g (11.2 mmol) **1c**⁴⁾ und 25.00 g (68.7 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in 100 ml Ether unter Luftausschluß 65 h bei 25 °C gerührt. Man filtriert, dampft ein und nimmt in 50 ml Benzol auf. Bei +5 °C wird die Hauptmenge $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ auskristallisiert, die überstehende Lösung dekantiert, eingedampft (20 °C, 15 Torr) und an Kieselgel (Woelm, Akt. 1; Säule 50 × 3 cm) chromatographiert. Die gelbe Hauptfraktion läßt sich durch Dickschichtchromatographie (Kieselgel, Hexan/Ether 9:1) in nahezu gleiche Anteile an **2c** und **4c** (Gesamtausbeute 92%) zerlegen.

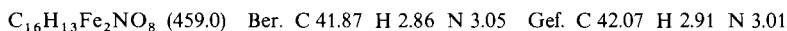
4c: Schmp. 69–70 °C (Hexan). – IR (Hexan): $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$ 2051, 1993, 1987 cm^{-1} . – ¹H-NMR: Abb. 2. – ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 209.1 ($\text{Fe}(\text{CO})_3$); 157.2 (C-9); 88.9, 77.3, 75.1, 53.3 (C-3, 4, 5, 6); 62.0 (C-10); 30.4 (C-1); 16.6 (C-7); 14.6 (C-11); 14.0 (C-8). – MS (70 eV): m/e = 319 (15, M^+), 291 (30), 263 (50), 235 (100), 191 (80%).

2c: Schmp. 70–71 °C (Hexan). – IR (Hexan): $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$ 2049, 1989, 1986 cm^{-1} . – ¹H-NMR: Abb. 2. – ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 209.3 ($\text{Fe}(\text{CO})_3$); 156.8 (C-9); 89.6, 75.0, 72.9, 62.9 (C-3, 4, 5, 6); 62.0 (C-10); 34.1 (C-1); 15.8 (C-7); 14.9 (C-8); 14.6 (C-11). – MS (70 eV): m/e = 319 (3, M^+), 291 (40), 263 (100), 235 (90), 191 (70%).



Thermische Isomerisierung von 2c zu 3c: 0.03 g (0.1 mmol) **2c** in 1 ml C_6D_6 werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen unter Luftausschluß 30 h auf 90 °C erwärmt. Die ¹H-NMR-Untersuchung der Lösung zeigt, daß nur **3c**¹⁰⁾ vorliegt.

Thermische Isomerisierung von 4c: Man erwärmt 0.30 g (0.9 mmol) **4c** in 2 ml Benzol unter Luftausschluß 30 h auf 90 °C und trennt die Lösung anschließend an Kieselgel (Platten, CH_2Cl_2) auf. Aus der ersten, intensiv gelben Zone erhält man 0.18 g (42%) eines gelben Öls, aus dem nach Verdünnen mit 5 ml Hexan *Hexacarbonyl- μ -{N,1-3:4-7- η -[N-(2,4,6-heptatrienyliden)carbamid-säure-ethylester]}-diisen (18e)* kristallisiert. Gelbe Nadeln, Schmp. 116 °C. – IR (Hexan): $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$ 2070, 2052, 2013, 1987, 1982, 1978 cm^{-1} . – ¹H-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 6.63 (d, J = 3 Hz; 1-H); 5.40 (dd, J = 5 und 9 Hz; 5-H); 5.06 (m; 6-H); 4.99 (dd, J = 9 und 3 Hz; 2-H); 3.90 (q, OCH_2); 2.35 (dd, J = 9 und 11 Hz; 3-H); 1.68 (dd, J = 3 und 7 Hz; 7'-H); 1.10 (t, CH_3); 0.90 (dd, J = 9 und 11 Hz; 4-H); 0.30 (dd, J = 3 und 9 Hz; 7-H). – ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 212.8 ($\text{Fe}(\text{CO})_3$); 99.6 (C-1); 87.1, 83.1, 81.7 (C-2, 5, 6); 69.3, 63.5 (C-3, 4); 62.6 (OCH_2); 40.0 (C-7); 14.2 (CH_3). – MS (70 eV): m/e = 431 (M^+ – 28, 5), 403 (13), 375 (12), 357 (20), 319 (25), 217 (22), 148 (30), 112 (37), 84 (35%).



⁹⁾ J. D. Holmes und R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2531 (1963).

¹⁰⁾ R. Aumann und J. Knecht, Chem. Ber. **111**, 3429 (1978).

Die zweite Fraktion ergibt 0.04 g (24%) **1c** ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse), die dritte Fraktion 0.06 g (19%) *cis*-Tricarbonyl(3-6- η -2-ethenyl-1(2H)-pyridincarbonsäure-ethylester)eisen (**16c**), gelbes Öl, Schmp. ca. -25°C . – IR (Hexan): $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$ 2053, 1991, 1986 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 55°C): $\delta = 5.79$ (ddd, $J = 7; 10; 17$ Hz; = CH-Ethenyl); 5.40 (d; $J = 5.5$ Hz; 6-H); 4.93, 4.95 (m; = CH_2); 4.73 (m; $J = 6.5; 4$ Hz; 4-H); 4.30 (m; $J = 4; 5.5$ Hz; 5-H); 4.00 (q; OCH_2); 3.49 (d; $J = 2$ Hz; 2-H); 2.70 (dd; $J = 6.5; 2$ Hz; 3-H); 1.00 (t; CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 211.4$ ($\text{Fe}(\text{CO})_3$); 128.8 (= CH-Ethenyl); 116.0 (= CH_2); 83.7, 74.3 (C-4, 5); 67.4 (C-6); 63.0 (OCH_2); 61.6 (C-3); 57.7 (C-2); 14.5 (CH_3). – MS (70 eV): $m/e = 319$ (M^+ , 2), 291 (19), 263 (31), 235 (96), 191 (100), 148 (79), 134 (46), 122 (23), 91 (20), 84 (30), 80 (35%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{FeNO}_5$ (319.1) Ber. C 48.93 H 4.11 N 4.39 Gef. C 48.74 H 4.22 N 4.58

9-Oxo-2-azabicyclo[3.3.1]nona-3,7-dien-2-carbonsäure-ethylester (**9c**) durch Carbonylierung von **2c**: 0.35 g (1.1 mmol) **2c** in 5 ml Benzol werden im Autoklaven mit CO umgesetzt (160 at, 80°C , 13 h). Durch Plattenchromatographie (Kieselgel, CH_2Cl_2) erhält man als erste Fraktion 0.08 g (40%) **1c** (identifiziert durch $^1\text{H-NMR}$). Die farblose zweite Fraktion wird in 0.5 ml Toluol aufgenommen und die Lösung mit 10 ml Hexan verdünnt. Bei -20°C kristallisieren 0.13 g (57%) **9c**, Schmp. 43°C . – IR (KBr): $\nu\text{C}=\text{O}$ 1700, 1680, $\nu(\text{N})\text{C}=\text{C}$ 1640 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol; 75°C): $\delta = 6.82$ (d; $J = 8$ Hz; 3-H); 5.72 (m; 7, 8-H); 4.79 (br s; 1-H); 4.62 (dd; $J = 5.5$ Hz; 5-H); 2.50 (dd; $J = -16$ und 5 Hz; 6-*exo*-H); 2.12 (d; $J = -16$ Hz; 6-*endo*-H); 1.05 (t; CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 205.2$ (C-9); 152.2 (CO_2); 131.1, 125.8, 124.4, 106.8 (C-3, 4, 7, 8); 62.5 (OCH_2); 56.6, 43.9 (C-1, 5); 39.3 (C-6); 14.5 (CH_3). – 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

9-Oxo-2-azabicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-2-carbonsäure-ethylester (**12c**) durch Carbonylierung von **4c**: 0.27 g (0.85 mmol) **4c** werden in 5 ml Benzol im Autoklaven mit CO umgesetzt (160 at, 80°C , 13 h). Durch Plattenchromatographie (Kieselgel, Benzol) erhält man nacheinander 0.04 g (25%, bezogen auf umgesetztes **4c**) **1c** (identifiziert durch $^1\text{H-NMR}$), 0.04 g (15%) Ausgangsmaterial, 0.01 g (7%) Tricarbonyl(4-7- η -hepta-2,4,6-trienal)eisen (**17c**), Schmp. 95°C . – IR (Hexan): $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$ 2058, 1995, 1982 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.40$ (d; $J = 8; 1$ -H); 6.61 (dd; $J = 10$ und 15 Hz; 3-H); 6.14 (dd; $J = 8$ und 15 Hz; 2-H); 5.59 (dd; $J = 5$ und 9 Hz; 5-H); 5.35 (m; $J = 5; 7$ und 10 Hz; 6-H); 2.05 (ddd; $J = 3; 7$ und 10 Hz; 7-H); 1.68 (dd; $J = 9$ und 10 Hz; 4-H); 0.83 (dd; $J = 3$ und 10 Hz; 7'-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 212.1$ ($\text{Fe}(\text{CO})_3$); 193.5 (C-1); 138.7, 116.2 (C-2, 3); 83.7, 74.5 (C-5, 6); 61.8 (C-4); 14.5 (C-7). – MS (70 eV): $m/e = 248$ (M^+ , 7), 220 (6), 192 (25), 164 (32), 134 (100), 121 (22), 56 (51%).

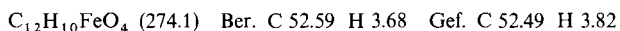
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FeO}_4$ (248.0) Ber. C 48.43 H 3.25 Gef. C 48.19 H 3.30

Die vierte Fraktion besteht aus 0.10 g (60%, bezogen auf umgesetztes **4c**) **12c**, farbloses Öl. – IR (CCl_4): $\nu\text{C}=\text{O}$ 1720, 1700, $\nu(\text{N})\text{C}=\text{C}$ 1630 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 30°C) $\delta = 6.71$ (d; $J = 9$ Hz; 3-H); 6.35 (dd; $J = 7$ und 8.5 Hz; 6-H); 5.99 (dd; $J = 7$ und 8.5 Hz; 7-H); 5.05 (m; $J = 7; 2; 5.5$ Hz; 1-H); 4.70 (dd; $J = 9$ und 9 Hz; 4-H); 4.05 (q; OCH_2); 3.02 (dd; $J = 7$ und 9 Hz; 5-H); 2.71 (dd; $J = 19; 5.5$ Hz; 8-H); 2.59 (dd; $J = -19$ und 2 Hz; 8'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 205.0$ (C-9); 153.7 (CO_2); 134.5, 129.9, 125.8, 101.6 (C-3, 4, 6, 7); 62.9 (OCH_2); 48.8, 47.5 (C-1, 5); 41.8 (C-8); 14.5 (CH_3). – MS (70 eV): $m/e = 207$ (M^+ , 21), 165 (100), 137 (26), 106 (19), 88 (92%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (207.2) Ber. C 63.76 H 6.32 N 6.76 Gef. C 64.22 H 6.56 N 6.40

Reaktion von **1a** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: *endo*-(2-5- η -Bicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien-7-on)tricarbonyl-eisen (**13a**): 2.00 g (18.9 mmol) **1a**^{2b)}, 20.00 g (55.0 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 100 ml Ether werden unter Luftausschluß 48 h bei 25°C gerührt. Man filtriert unumgesetztes $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ab (ca. 8.5 g), dampft ein (20°C , 15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 40×3 cm). Durch Elution

mit Petrolether erhält man gelbes **2a**, 2.98 g (64%)^{2b)} vor Fe₃(CO)₁₂. Mit Ether lassen sich anschließend 0.54 g (10%) **13a** eluieren, gelbe Kristalle (Hexan/Toluol 1:1), Schmp. 108°C. – IR (Hexan): ν(M)C≡O 2061, 1996, 1983 cm⁻¹; (KBr): νC=O 1735 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CS₂): δ = 5.3 (m; 3, 4-H); 3.00 (dd; J = 8.5 und 9; 2-H); 2.70 (dd; J = 8.5 und 9 Hz; 5-H); 2.6 (m; 1, 6-H); 2.5 (m; J = 18 Hz; 8'-H); 2.06 (dd; J = -18 und 6 Hz; 8-H); 1.7 (dd; J = -12.5 und 3 Hz; 9'-H); 1.25 (ddd; J = 12.5; 4; 4 Hz; 9-H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 210.7 (Fe(CO)₃); 210.1 (C-7); 88.8, 86.2 (C-3, 4); 64.1, 53.0 (C-2, 5); 47.4 (C-8); 45.7 (C-6); 34.2 (C-1); 37.0 (C-9). – MS (70 eV): m/e = 274 (M⁺, 1), 246 (33), 218 (58), 190 (60), 158 (80), 130 (100%).



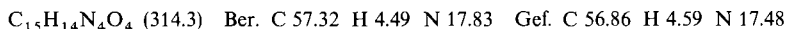
Bicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien-7-on (14a)

a) *Durch oxidative Zersetzung von 13a*: Zu einer Lösung von 0.27 g (1 mmol) **13a** in 20 ml Ether gibt man bei 20°C unter lebhaftem Rühren portionsweise insgesamt 5.0 g FeCl₃·6 H₂O. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird von abgeschiedenem FeCl₂ dekantiert und die Lösung solange mit wäßriger NaHCO₃-Lösung gewaschen, bis sie farblos ist. Aufarbeitung s. u.

b) *Durch Carbonylierung von 1a*: In einem 50-ml-Dreihals-Spitzkolben, versehen mit Rückflußkühler, Gaseinleitungskapillare und Septumverschluß, erwärmt man 0.20 g (1.9 mmol) **1a** und 0.01 g (3 mol%) [(CO)₂RhCl]₂¹¹⁾ in 5 ml Toluol auf 110°C, während man langsam CO durch die Lösung leitet (ca. 2 Bläschen/min). Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich gaschromatographisch verfolgen (1% SE 30 auf Chromosorb; 150°C). Nach 5 h beträgt der Umsatz 95%. Durch präparative Gaschromatographie können 0.19 g (77%) **14a** als farblose Flüssigkeit isoliert werden (2.5 m × 0.25", 15% SE 30 auf Chromosorb P, 140°C, 65 ml He/min, 24 min). n_D²⁰ = 1.5417.

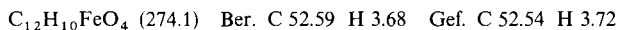
IR (Film): νC=O 1740 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.3–5.8 (m; 2, 3, 4, 5-H); 3.36 (dd; J = 6 und 9 Hz; 6-H); 2.94 (m; J = 6 Hz; 1-H); 2.56 (dd; J = -18 und 5 Hz; 8-H); 2.4 (m; 8', 9-H); 1.80 (dd; J = -18 und 1 Hz; 9'-H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 210.4 (C-7); 137.8, 130.3, 126.5, 123.7 (C-2, 3, 4, 5); 51.5 (C-8); 49.9 (C-6); 35.1 (C-1); 28.9 (C-9). – UV (Ethanol): λ_{max} = 210 (ε = 3540), 257 nm (4970).

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 163°C. – MS (70 eV): m/e = 315 (M⁺ + 1, 21), 314 (100), 132 (32), 117 (62%).



exo-(2-5-η-Bicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien-7-on)tricarbonsäure (25): In einem 100-ml-Rundkolben mit Gasableitungsrohr erwärmt man 0.15 g (1.1 mmol) **14a** und 3.00 g (8.2 mmol) Fe₂(CO)₉ in 20 ml Benzol unter Rühren auf 60°C. Durch Anlegen eines leichten Vakuums wird die Lösung fortwährend entgast. Nach 2 h wird filtriert, eingedampft und an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 3 cm; Benzol). Die gelbe Hauptfraktion enthält **13a** und **25** wie 2:1, die sich durch erneute Chromatographie an feinerem Kieselgel (Merck Typ 60) mit Benzol trennen lassen. 0.07 g (23%) **25** und 0.16 g (53%) **13a**.

25: IR (Hexan): ν(M)C≡O 2058, 1997, 1989; (KBr) νC=O 1735 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CS₂): δ = 5.2 (m; 3, 4-H); 3.61 (dd; J = 8 und 9 Hz; 2-H); 3.38 (dd; J = 8 und 10 Hz; 5-H); 2.67 (m; 1-H); 2.33 (m; 6-H); 1.82 (d; J = -18 Hz; 8'-H); 1.6 (m; 8, 9-H); 1.37 (dd; J = -18 Hz; 9'-H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 214.5 (Fe(CO)₃); 211.1 (C-7); 90.2, 88.5, 72.7, 67.2 (C-2, 3, 4, 5); 44.5 (C-8); 44.3 (C-6); 31.8 (C-1); 42.6 ppm (C-9). – MS (70 eV): m/e = 274 (M⁺, 2), 246 (28), 218 (61), 190 (59), 158 (85), 130 (100%).



¹¹⁾ R. Cramer, Inorg. Synth. 15, 14 (1974).

7-Oxo-9-azabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien-9-carbonsäure-ethylester (**14c**) durch katalytische Carbonylierung von **1c**: 5.00 g (27.9 mmol) **1c**⁴⁾ und 0.13 g (1 mol%) [(COD)RhCl]₂¹²⁾ werden in 30 ml Benzol im Autoklaven unter CO gerührt (160 at, 125°C, 30 h). Man dampft ein, nimmt in 2 ml Toluol auf und versetzt mit 10 ml Pentan. Bei -15°C kristallisieren 4.60 g (80%) farblose Kristalle, Schmp. 59°C. — IR (KBr) $\nu_{\text{C=O}}$ 1750, 1680 cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl₃; 50°C): δ = 6.4–5.7 (m; 2, 3, 4, 5-H); 4.91 (d; J = 5 Hz; 6-H); 4.76 (dd; J = 5.5 und 8.5 Hz; 1-H); 4.10 (q; OCH₂); 2.97 (dd; J = -18 und 8.5 Hz; 8-*exo*-H); 2.55 (d; J = -18 Hz; 8-*endo*-H); 1.25 (t; CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 205.6 (C-7); 154.4 (CO₂); 137.0, 131.5, 127.5, 123.8 (C-2, 3, 4, 5); 62.5 (C-6); 61.6 (OCH₂); 53.5 (C-1); 51.0 (C-8); 14.6 (CH₃). — MS (70 eV): m/e = 207 (M⁺, 22), 165 (100), 137 (16), 106 (35), 92 (97), 80 (32), 65 (38%).

C₁₁H₁₃NO₃ (207.2) Ber. C 63.76 H 6.32 N 6.76 Gef. C 63.10 H 6.30 N 7.07

Reaktion von **1a** mit Bis(ethylen) (2,4-pentandionato)rhodium (**19**): Zu einer Lösung von 0.50 g (1.9 mmol) **19**¹¹⁾ in 20 ml luftfreiem Ether gibt man bei 0°C eine Lösung von 0.21 g (2 mmol) **1a**^{2b)} in 3 ml Ether. Unter Aufschäumen setzt eine lebhaft Gasentwicklung ein. Man erwärmt langsam auf 20°C, während man durch gelegentliches Evakuieren noch gelöstes Ethylen entfernt. Nach 4 h wird auf 5 ml eingengt. Bei -78°C fallen 0.40 g (68%) (4-6- η -2,4-Cycloheptadien-1-ylmethyl)-(2,4-pentandionato)rhodium (**23**) als brauner Festkörper aus, Zers. ab 70°C. — ¹H-NMR-Abb. 3. — ¹³C-NMR (CDCl₃, Numerierung der Atome gemäß Abb. 3 unten): δ = 189.9 (CO_{acac}); 135.0, 127.8 (C-6, 7); 94.7 (CH_{acac}); 91.5, 72.8, 48.4 ($J_{13\text{C}-103\text{Rh}}$ = 6 Hz; 13; 15; C-3, 4, 5); 50.6 ($J_{13\text{C}-103\text{Rh}}$ = 29 Hz; C-8); 40.9 (C-1); 30.9 (C-2); 29.1 (CH_{3acac}). — MS (70 eV): m/e = 308 (M⁺, 42), 208 (100), 182 (80), 103 (89%).

C₁₃H₁₇O₂Rh (308.2) Ber. C 50.67 H 5.56 Gef. C 50.10 H 5.81

Leitet man durch eine CDCl₃-Lösung von **23** in einem NMR-Röhrchen kurzzeitig CO, so tritt eine deutliche Farbvertiefung ein, und im ¹H-NMR-Spektrum werden die Signale von **14a** sichtbar.

Reaktion von **1b** mit **19**: 0.26 g (1 mmol) **19** und 0.12 g (1 mmol) **1b**³⁾ werden in 10 ml Ether gelöst. Man filtriert und engt auf ca. 5 ml ein. Beim Stehenlassen kristallisiert *exo*-(3-6- η -Bicyclo[5.1.0]octa-3,5-dien-2-on) (2,4-pentandionato)rhodium (**20**) in kleinen, tiefgelben Nadeln, Schmp. 117°C, Ausb. 0.28 g (82%). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.60 (dd; 4-H); 5.35 (s; H(acac)); 4.68 (dd; 6-H); 4.36 (dd; 5-H); 3.55 (d; 3-H); 2.00 (s; CH₃(acac)); 1.6–2.0 (m; 1, 7-H); 1.2 (m, 8-*exo*-H); 0.65 (m, 8-*endo*-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 201.7 (C-2); 187.7 (CO_{acac}); 96.0 (CH_{acac}); 86.8, 75.8, 69.2, 60.6 ($J_{13\text{C}-103\text{Rh}}$ = 7; 9; 15; 13 Hz; C-3, 4, 5, 6); 32.8, 27.3 (C-1, 7); 27.2 (CH_{3acac}); 25.9 (C-8). — MS (70 eV): m/e = 322 (M⁺, 20), 294 (9), 280 (26), 267 (5), 251 (11), 196 (7), 195 (26), 194 (100), 193 (12), 192 (25).

C₁₃H₁₅O₃Rh (322.2) Ber. C 48.47 H 4.69 Gef. C 48.00 H 4.44

Reaktion von **1c** mit **19**: 0.18 g (1 mmol) **1c**⁴⁾ und 0.26 g (1 mmol) **19** in 5 ml CH₂Cl₂ läßt man in einem auf ca. 30 Torr evakuierten Kolben 8 h bei 25°C stehen. Die ¹H-NMR-Untersuchung der Lösung zeigt, daß die Signale von **1c** fast vollständig verschwunden sind. Durch Zugabe von Petrolether kann (5-7- η -1-Ethoxycarbonyl-2,7-dihydro-1H-azepin-2-ylmethyl) (2,4-pentandionato)rhodium (**24**) ausgefällt werden, braunes Pulver, Zers. ab 105°C. — ¹H-NMR: Abb. 3. — ¹³C-NMR (CDCl₃, Numerierung der C-Atome gemäß Abb. 3 oben): δ = 192.5 (CO_{acac}); 153.7 (N-CO); 130.6, 127.6 (C-6, 7); 86.8 (br, C-3, CH_{acac}); 79.1, 53.1 (C-4, 5); 61.4 (OCH₂); 57.9 (C-1); 45.9 (C-8; $J_{13\text{C}-103\text{Rh}}$ = 28 Hz); 29.4 (CH_{3acac}); 14.4 (CH₃). — MS (70 eV): m/e = 381 (M⁺, 22), 281 (9), 179 (28), 152 (40), 150 (30), 109 (22), 107 (90), 105 (24), 86 (50), 85 (27), 80 (100%).

C₁₅H₂₀NO₄Rh (381.2) Ber. C 47.26 H 5.29 N 3.67 Gef. C 47.03 H 5.12 N 3.40

¹²⁾ J. J. Eisch und R. B. King, Organometallic Syntheses, Vol. 1, S. 132, Academic Press, New York 1965.