

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 8<sup>1)</sup>

## Untersuchungen zur Synthese ungesättigter $\delta$ -Lactone durch Cyclocarbonylierung von Vinyloxiranen mit Übergangsmetall-Komplexen

Rudolf Aumann \*)\*, Horst Ring \*)\*, Carl Krüger \*\*) und R. Goddard \*\*)

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster \*)  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster, und  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung \*\*),  
Lembkestr. 5, D-4330 Mülheim/Ruhr

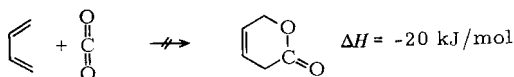
Eingegangen am 16. Februar 1979

Anhand metallorganischer Modellreaktionen wurde die Cyclocarbonylierung von Vinyloxiranen zu ungesättigten  $\delta$ -Lactonen untersucht. Die photochemisch initiierte Komplexierung von Vinyloxiranen **1** ( $X = O$ ) an  $Fe(CO)_5$  verläuft mehrstufig und führt zu diastereomeren *cis*- bzw. *trans*-Ferralactonen **2**. Vertreter beider Verbindungstypen (**2k**, **2k'**) wurden kristallographisch charakterisiert und chemisch bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Nucleophilen und Elektrophilen studiert. Mit primären Aminen bilden sich Ferralactame **7** unter Wanderung des Allylsystems sowie unter Konfigurationsumkehr an C-1 und C-4, was den *exo*-Angriff des Amins an C-4 des Allylsystems beweist. Bei Einwirkung von  $HO^\ominus$  hingegen zerfallen Ferralactone zu  $CO_3^{2\ominus}$  und Dienkomplexen **10**, wobei lediglich an C-1 eine Konfigurationsumkehr beobachtet wird. In diesem Fall greift  $HO^\ominus$  somit an einer terminalen Carbonylgruppe an. Elektrophile bewirken die Spaltung der CO–O-Bindung unter Bildung von Allyl-Kationen (**14**, **16**). Die Carbonylierung von Ferralactonen führt in aprotischen Lösungsmitteln in guten Ausbeuten zu ungesättigten  $\delta$ -Lactonen (**12**). Am Isoprenepoxid wurde gezeigt, daß auch die homogenkatalytische Cyclocarbonylierung von Vinyloxiranen gute Ausbeuten an  $\delta$ -Lactonen ergibt und dieses Verfahren für Synthesen von Interesse ist.

### Organic Syntheses by Means of Transition Metal Complexes, 8<sup>1)</sup>. – Synthesis of Unsaturated $\delta$ -Lactones from Vinyloxiranes and Carbon Monoxide via Transition Metal Complexes

The transition metal-assisted carbonylation of vinyloxiranes to unsaturated  $\delta$ -lactones has been verified and studied mechanistically by use of organometallic model reactions. The light induced complexation of vinyloxiranes **1** by  $Fe(CO)_5$  was shown to be a multistep reaction in which diastereomeric *cis*- resp. *trans*-ferralactones **2** are formed. Complexes of both types (**2k**, **2k'**) were characterized crystallographically and studied chemically concerning their reactions with nucleophiles and electrophiles. Reaction with primary amines gives ferralactames **7** by migration of the allyl group and inversion at C-1 as well as C-4 indicating an attack of amine at the *exo*-position of C-4. On the other hand the reaction with  $HO^\ominus$  leads to the formation of  $CO_3^{2\ominus}$  and diene complexes **10** with inversion at C-1 only, indicating that the reaction has been initiated by attack of  $HO^\ominus$  at a terminal carbonyl group. On electrophilic attack ferralactones form allyl cations (**14**, **16**) by opening of the CO–O bond. Carbonylation of ferralactones with CO in aprotic solvents give good yields of unsaturated  $\delta$ -lactones (**12**). In the case of isoprene epoxide it has been shown that homogeneous catalytic cyclocarbonylation of vinyloxiranes can be of synthetic use.

[4 + 2]-Cycloadditionen von Kohlendioxid an 1,3-Diene zu ungesättigten  $\delta$ -Lactonen sind nicht bekannt.



Die Umwandlung gelingt jedoch in mehrstufigen Reaktionsfolgen unter Verwendung geeigneter  $\text{CO}_2$ -Äquivalente<sup>2)</sup> oder – wie wir fanden – in einer zweistufigen Synthese, bei der das Dien zuerst epoxidiert und das so erhaltene Vinyloxiran mit Übergangsmetallen carbonyliert wird.

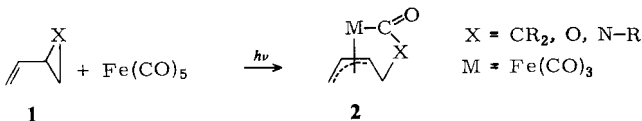


Bei der Carbonylierung entstehen als Nebenprodukte häufig Aldehyde durch Isomerisierung der Vinyloxirane sowie das Ausgangs-Dien durch Entoxygenierung unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$ <sup>3)</sup>.

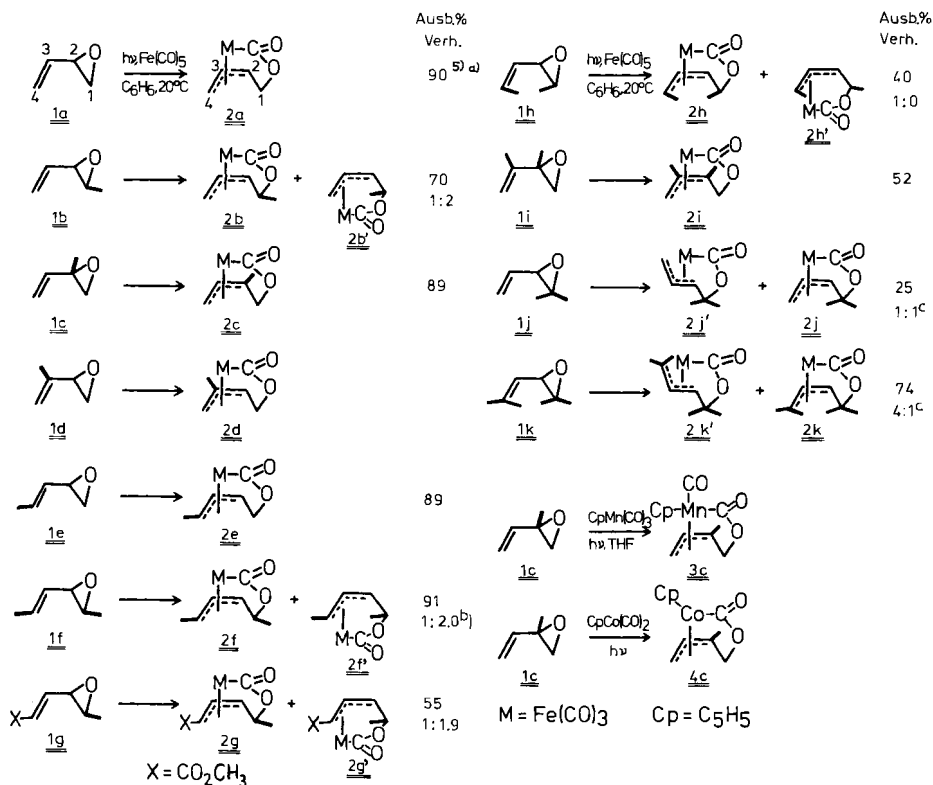
Die Produktverteilung hängt einerseits vom Katalysator, andererseits auch von Substituenten am Vinyloxiran ab. Um Aufschluß über die physikalischen und chemischen Faktoren zu erhalten, die den Reaktionsverlauf in die eine oder andere Richtung lenken, studierten wir Teilschritte der katalysierten Reaktion anhand stöchiometrischer Modellreaktionen. Im einzelnen wurden die stereochemischen Verhältnisse bei der Komplexierung von Vinyloxiranan an einkernige Übergangsmetallreste, die chemisch und nicht-chemisch initiierten Umwandlungen der komplexgebundenen Substrate sowie deren Abspaltung vom Metall untersucht.

### Stereochemische Verhältnisse bei der Bildung von Ferralactonen aus Vinyloxiranen und $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Vinyloxirane (**1**,  $\text{X} = \text{O}$ ), Vinylaziridine (**1**,  $\text{X} = \text{NR}$ ) und Vinylcyclopropane (**1**,  $\text{X} = \text{CR}_2$ ) reagieren mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  thermisch bzw. mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  beim Bestrahlen mit UV-Licht zu  $\pi$ -Allyl- $\sigma$ -Komplexen **2**<sup>4,5)</sup>.



Komplexe vom Typ **2** entstehen auch bei Umsetzung von **1** mit  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$  oder  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ <sup>6)</sup>. Die stereochemische Analyse der Reaktion zeigt, daß die Bildung der Metallalactone mehrstufig erfolgt. So erhält man aus an C-1 monosubstituierten Vinyloxiranen (**1b**, **f**, **g**) ein Gemisch diastereomerer Metallalactone, was nur mit der Annahme eines mehrstufigen Reaktionsverlaufs erklärt werden kann.



a) Die Bezifferung der Vinyloxirane und der entsprechenden Metallalactone entspricht nicht den IUPAC-Regeln. Aus Gründen der leichteren Vergleichbarkeit wurde dem C-Atom, das im Komplex das Heteroatom trägt, stets die Nummer 1 zugeordnet.

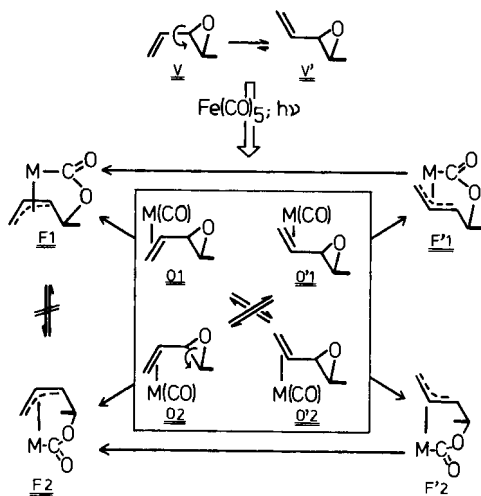
b) Der von Moriarty<sup>5)</sup> beschriebene stereochemisch einheitliche Reaktionsverlauf konnte nicht bestätigt werden.

c) Das Produktverhältnis hängt von der Reaktionszeit und -temperatur ab (s. u.).

Aus der Analyse der von uns erarbeiteten Daten läßt sich für die Entstehungsweise der Ferralactone das Reaktionsschema 1 angeben.

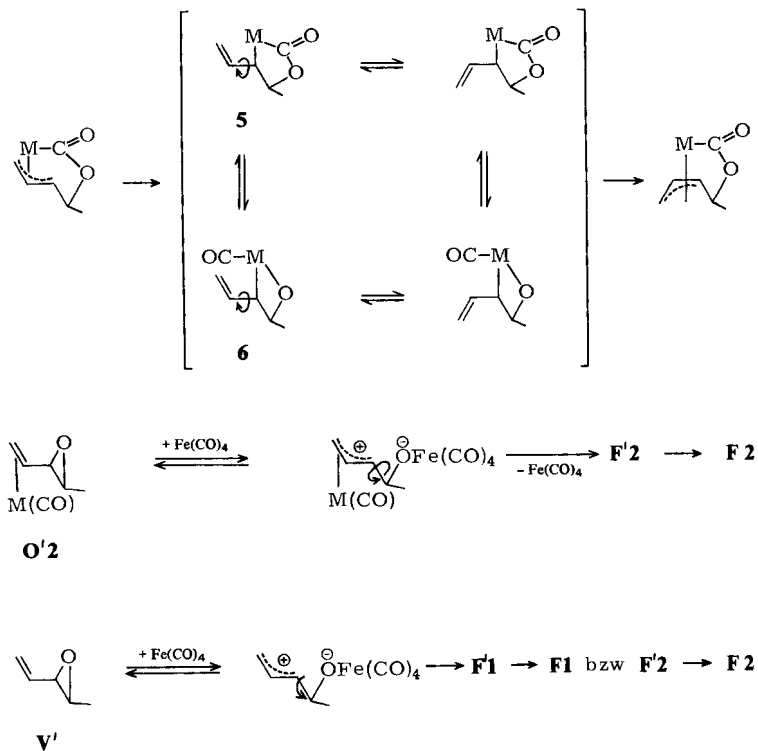
Nimmt man an, daß photochemisch erzeugtes  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  als eine im Sinne von *Pearson* weiche Lewisäure an die olefinische Doppelbindung addiert wird, so sind vier Primärkomplexe **O1**, **O2**, **O'1** und **O'2** zu erwarten, deren relativer Anteil vom Substitutionsmuster und den Reaktionsbedingungen (Temperatur und Lösungsmittelpolarität) abhängt. Die Isomerisierung der Olefinkomplexe zu den Ferralactonen erfolgt offensichtlich schon bei tiefer Temperatur rasch. Es wurden daher nur die *cis*- bzw. *trans*-Ferralactone isoliert. Letztere sind sehr thermolabil und isomerisieren in Lösung zu den *cis*-Produkten, wobei als Zwischenstufen koordinativ ungesättigte Fünfring-Ferralactone **5** oder koordinativ gesättigte Vinylferraoxetane **6** infrage kommen.

Die Entstehung von Diastereoisomeren **F1** und **F2** deutet auf einen mehrstufigen Reaktionsverlauf hin, bei dem offenkettige Zwischenstufen auftreten, in denen eine



Schema 1.

$M = \text{Fe}(\text{CO})_3$ ;  $V = s\text{-cis-Vinyloxiran}$ ;  $V' = s\text{-trans-Vinyloxiran}$ ;  $O1$  u.  $O2$  = diastereoisomere *s-cis*-Olefinkomplexe;  $O'1$  u.  $O'2$  = diastereoisomere *s-trans*-Olefinkomplexe;  $F1$  u.  $F2$  = diastereoisomere *cis*-Ferralactone;  $F'1$  u.  $F'2$  = diastereoisomere *trans*-Ferralactone



Rotation um die C-1–C-2-Bindung möglich ist. Die Ringöffnung könnte durch  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  oder andere Lewisäuren katalysiert werden.

Die experimentellen Ergebnisse schließen den Primärangriff von  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  am Oxiraning von **V'** nicht aus, wenngleich dieser Reaktionsweg energetisch weniger günstig erscheint, da das intermediär auftretende Allyl-Kation nicht durch das Metall stabilisiert wird.

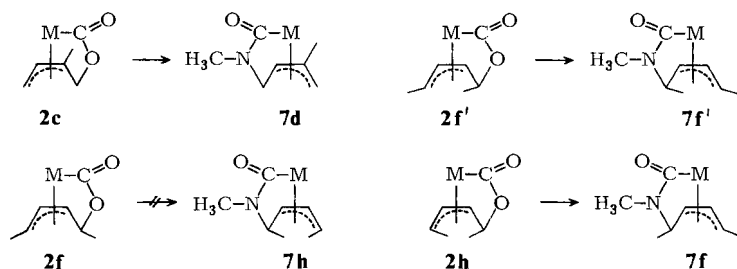
### Chemisches Verhalten der Ferralactone bei Einwirkung nucleophiler Teilchen

Der nucleophile Angriff an Ferralactonen kann an der Allyl- oder einer Carbonylgruppe erfolgen. In Abhängigkeit vom Nucleophil entsteht dabei ein stabiler Komplex, oder es tritt der Zerfall zu einem organischen Produkt ein.

#### a) Stereochemische Untersuchungen zur Bildung von Ferralactamen aus Ferralactonen

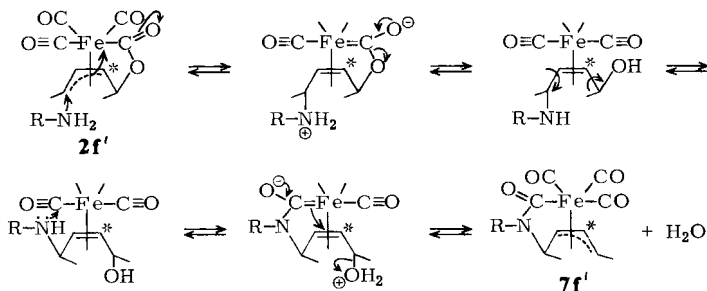
Ferralactone reagieren mit primären Aminen zu Ferralactamen **7**. Die Reaktion erfolgt mit Alkylaminen spontan, mit Arylaminen erst bei Zusatz von Lewisäuren wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{AlCl}_3$ <sup>7)</sup>. Da diese Umwandlung im Hinblick auf die Synthese ungesättigter  $\delta$ -Lactame von Interesse ist, wurde die Stereochemie der Reaktion untersucht. Die Ergebnisse sind in Reaktionsschema 2 zusammengefaßt. Die Ferralactone wurden jeweils bei 20°C mit einer etherischen Lösung von Methylamin umgesetzt; nach 10 min wurde aufgearbeitet.

Schema 2



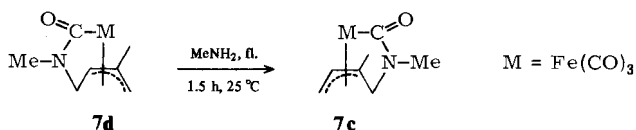
Die Lactambildung erfolgt somit unter Wanderung des Allylsystems (**2c** → **7d**) sowie unter Konfigurationsumkehr sowohl an C-1 als auch an C-4, was durch Schema 3 erklärt wird.

Schema 3



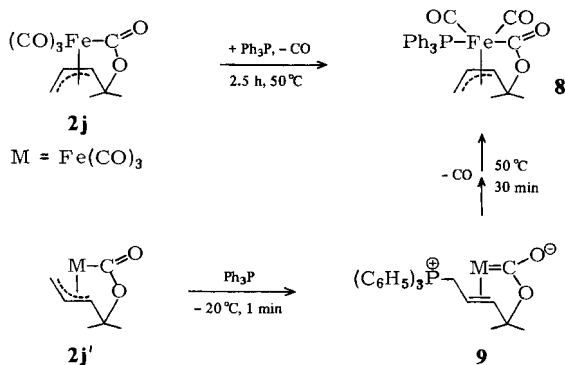
Der Angriff des Nucleophils am terminalen Allylkohlenstoff C-4 des Ferralactons (z. B. **2f'**) von der metallabgewandten Seite führt zu einer dipolaren Zwischenstufe. Durch Spaltung der CO – O-Bindung und Protonenübertragung bildet sich ein Aminoalkohol, der nach entsprechender Konformationsänderung unter Eliminierung von Wasser von der metallabgewandten Seite zum Ferralactam zerfällt. Daß **2f** nicht reagiert, ist vermutlich auf die zu geringe Population der in diesem Fall aus sterischen Gründen wenig begünstigten Konformation des für die Lactambildung erforderlichen Aminoalkohols zurückzuführen.

Bei längeren Reaktionszeiten erfolgt eine Umamidierung der bereits gebildeten Ferralactame, wobei die gleichen stereochemischen Änderungen an C-1 und C-4 sowie der Position des Allylsystems beobachtet werden wie bei der Bildung der Ferralactame aus den Ferralactonen.



#### b) Substitution einer terminalen Carbonylgruppe durch Phosphan

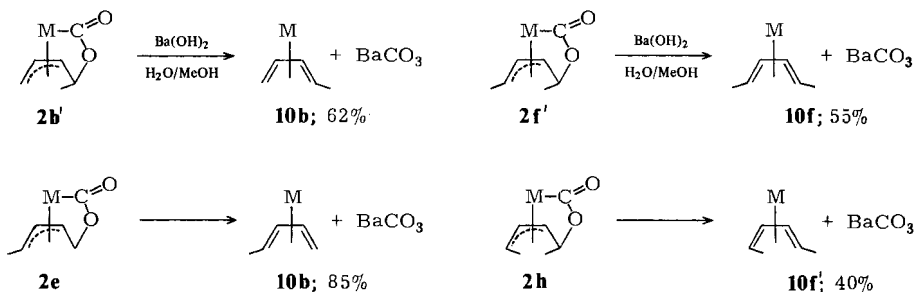
Ferralactone reagieren mit Triphenylphosphan unter Substitution einer terminalen Carbonylgruppe. Der Substitution ist eine reversible Addition am Allylsystem vorgelagert. Im Gegensatz zur Reaktion mit primären Aminen kann das zwitterionische Primäraddukt isoliert werden. Erwartungsgemäß ist das *trans*-Ferralacton **2j'** reaktiver als das korrespondierende *cis*-**2j**. Während **2j** mit Triphenylphosphan bei +20 °C noch nicht reagiert, bildet **2j'** schon bei –20 °C innerhalb 1 min ein 1:1-Addukt **9**, das sich bei 50 °C in 30 min unter Eliminierung von CO zum *cis*-Ferralacton **8** umwandelt. Die Reaktion läßt sich im NMR-Röhrchen spektroskopisch verfolgen.



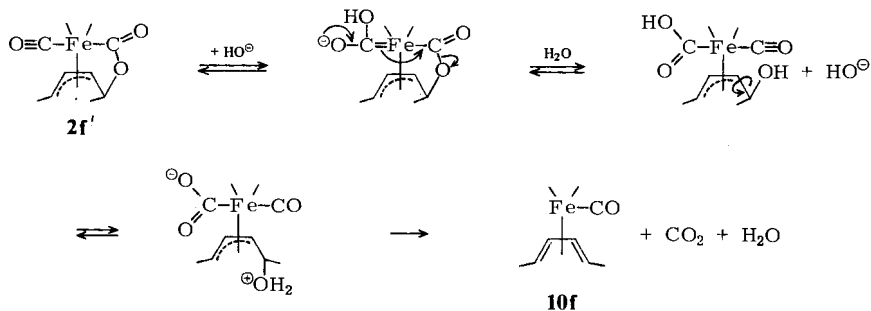
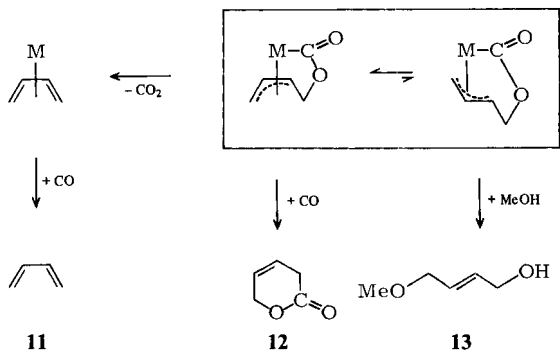
Die verglichen mit *cis*-**2j** drastisch höhere Reaktivität von *trans*-**2j'** läßt sich mit dem ungewöhnlich langen C-4 – Fe-Bindungsabstand der *trans*-Ferralactone (s. u.) gut erklären.

c) Eliminierung von Kohlendioxid aus Ferralactonen bei Einwirkung von  $\text{HO}^\ominus$ 

Ferralactone bilden bei Einwirkung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in wäßrigem Methanol Dien-Komplexe unter gleichzeitiger Fällung eines Äquivalents  $\text{BaCO}_3$ . In Konkurrenz dazu entstehen 1,4-Butendiole durch *exo*-Angriff von  $\text{HO}^\ominus$  am Allylsystem.



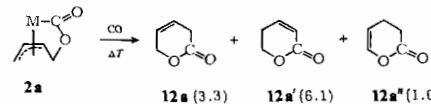
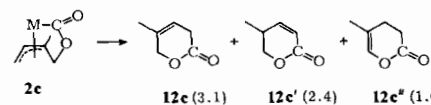
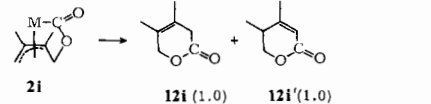
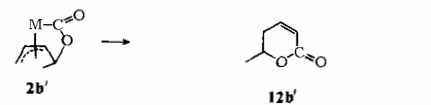
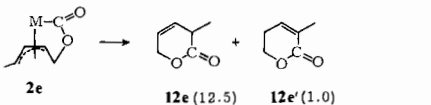
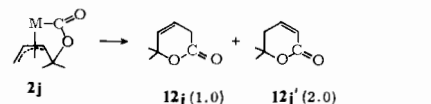
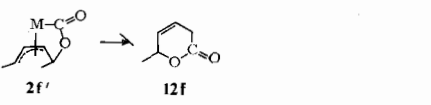


Im Gegensatz zur Bildung der Ferralactame aus Ferralactonen, die unter Konfigurationsumkehr an C-1 und C-4 verläuft, tritt bei der Bildung der Dien-Komplexe eine Konfigurationsumkehr lediglich an C-1 ein. Dies zeigt, daß die Eliminierung von  $\text{CO}_2$  durch den Angriff von  $\text{HO}^\ominus$  an einer terminalen Carbonylgruppe eingeleitet wird. Da die Eliminierung von Wasser stets auf der vom Metall abgewandten Seite erfolgt (s.o.), bewirkt dies eine Konfigurationsumkehr an C-1. Das bei der Reaktion freigesetzte  $\text{CO}_2$  stammt somit nicht unmittelbar aus der Lactongruppe des Ferralactons.

Ungesättigte  $\delta$ -Lactone durch Cyclocarbonylierung von Ferralactonen

An  $\pi$ -Allyl- $\sigma$ -Komplexen lassen sich mit CO Cyclocarbonylierungsreaktionen durchführen. Nach diesem Verfahren wurden bi-, tri- und tetracyclische Ketone synthetisiert, die auf anderem Weg nur schwierig zu erhalten sind<sup>8)</sup>.

Die Cyclocarbonylierung von Ferralactonen in Methanol führt zu den Produkten **11**, **12** und **13**. In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

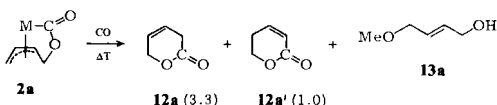
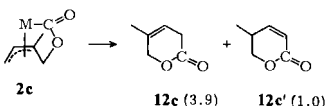
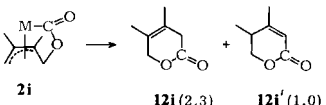
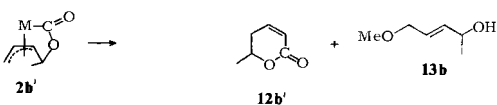

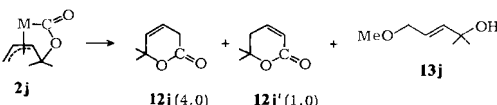


Tab. 1. Cyclocarbonylierung von Ferralactonen **2** in Benzol bzw. Methanol. Zahlen in ( ) = Isomerenverhältnisse

Reduktive Eliminierung in Benzol			Ausb. [%]		
			Lacton	Dien-Komplex	Dien
	<b>2a</b>	<b>12a</b> (3.3) + <b>12a'</b> (6.1) + <b>12a''</b> (1.0)	80	-	-
	<b>2c</b>	<b>12c</b> (3.1) + <b>12c'</b> (2.4) + <b>12c''</b> (1.0)	99	-	-
	<b>2i</b>	<b>12i</b> (1.0) + <b>12i'</b> (1.0)	90	-	-
	<b>2b'</b>	<b>12b'</b> + CO <sub>2</sub> + <b>11b</b>	65	-	≈5
	<b>2e</b>	<b>12e</b> (12.5) + <b>12e'</b> (1.0) + CO <sub>2</sub> + <b>11b</b>	67	-	≈5
	<b>2j</b>	<b>12j</b> (1.0) + <b>12j'</b> (2.0) + CO <sub>2</sub> + <b>11j</b>	75	-	≈10
	<b>2f'</b>	<b>12f</b>	75	-	-
	<b>2g'</b>	CO <sub>2</sub> + <b>10g</b> + <b>11g</b>	-	≈20	45
	<b>2k</b>	CO <sub>2</sub> + <b>11k</b>	-	-	89

M = Fe(CO)<sub>3</sub> X = CO<sub>2</sub>Me



Tab. 1 (Fortsetzung)

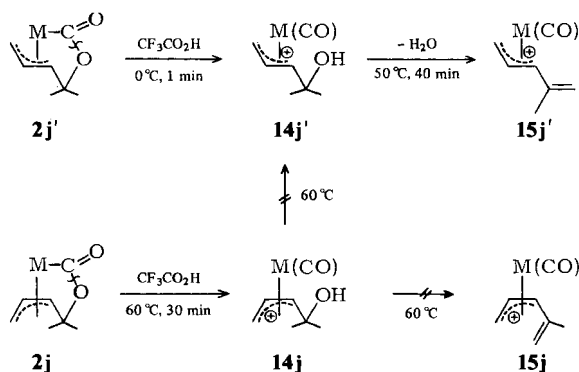
Reduktive Eliminierung in Methanol			Ausb. [%] Lacton MeOH-Addukt	
 <p><b>2a</b> <math>\xrightarrow[\Delta T]{\text{CO}}</math> <b>12a</b> (3.3) + <b>12a'</b> (1.0) + <b>13a</b></p>			40	45
 <p><b>2c</b> <math>\rightarrow</math> <b>12c</b> (3.9) + <b>12c'</b> (1.0)</p>			83	—
 <p><b>2i</b> <math>\rightarrow</math> <b>12i</b> (2.3) + <b>12i'</b> (1.0)</p>			80	—
 <p><b>2b'</b> <math>\rightarrow</math> <b>12b'</b> + <b>13b</b></p>			15	50
 <p><b>2e</b> <math>\rightarrow</math> <b>13e</b></p>			—	70
 <p><b>2j</b> <math>\rightarrow</math> <b>12j</b> (4.0) + <b>12j'</b> (1.0) + <b>13j</b></p>			65	20
 <p><b>2f'</b> <math>\rightarrow</math> <b>13f</b></p>			—	75
 <p><b>2k</b> <math>\rightarrow</math> <b>13k</b></p>			—	90

M = Fe(CO)<sub>3</sub>

### Chemisches Verhalten von Metallalactonen bei Einwirkung elektrophiler Teilchen

Die *trans* → *cis*-Isomerisierung der Metallalactone stellt einen wichtigen Schritt bei der Cyclocarbonylierung dar, da diese die *cis*-Konfiguration des Liganden erfordert. *trans*-Metallalactone werden aber besonders leicht von nucleophilen und – wie nachfolgend gezeigt – auch von elektrophilen Teilchen angegriffen, was zu unerwünschten Nebenreaktionen führt. Im Hinblick auf die beabsichtigte homogenkatalytische Cyclocarbonylierung von Vinyloxiranen wurde das Verhalten der Metallalactone bei Einwirkung von Elektrophilen untersucht.

*trans*-**2j'** reagiert mit überschüssiger Trifluoressigsäure schon bei 0°C unter Spaltung der CO–O-Bindung zu einem (Hydroxyisopropyl)allyl-Kation **14j'**, das beim Erwärmen der Probe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrometer bei 50°C in 40 min zum Pentadienyl-Kation **15j'** dehydratisiert wird. Obwohl das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **14j'** in seinem Habitus dem des Ausgangsmaterials **2j'** recht ähnlich ist, läßt sich die Ringöffnung an einer deutlichen Vergrößerung von  $J_{2,3}$  auf einen Betrag erkennen, der einer *anti*-Stellung von 2-H und 3-H entspricht<sup>9)</sup>. *cis*-**2j** ist weniger reaktiv als *trans*-**2j'** und bildet in Trifluoressigsäure das Allyl-Kation **14j** erst bei 60°C, 30 min. **14j** wird im Gegensatz zu **14j'** bei 60°C nicht zu **15j** dehydratisiert. Der säureinduzierten Öffnung des Lactonrings ist vermutlich eine Protonierung an der Brückencarbonylgruppe vorgelagert.



**14j** ist sehr hydrolyseempfindlich und wird von Wasser zu **2j** deprotoniert. Die entsprechende Cobaltverbindung **16c** läßt sich durch Umsetzung von **4c** mit HPF<sub>6</sub> in Ether kristallin isolieren<sup>6)</sup>.







Die Ringöffnung ist in diesem Fall leicht anhand des IR-Spektrums zu erkennen, da **4c** eine νC=O-Bande bei 1630 cm<sup>-1</sup>, **16c** hingegen eine bei 2080 cm<sup>-1</sup> aufweist.

### Versuche zur Cyclocarbonylierung von Vinyloxiranen zu δ-Lactonen

Die Möglichkeit einer homogenkatalytischen Cyclocarbonylierung von Vinyloxiranen wurde mit einigen Komplexen von Fe<sup>0</sup>, Rh<sup>1+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Co<sup>0</sup> und Pd<sup>0</sup> an **1c** getestet.

Als gute Carbonylierungskatalysatoren erwiesen sich dabei (CODRhCl)<sub>2</sub><sup>3)</sup> und vor allem Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>/LiBr in aprotischen Lösungsmitteln. In letzterem Fall lassen sich Ansätze auch im 50-g-Maßstab bequem durchführen und aufarbeiten, so daß dieses Verfahren durchaus von präparativem Nutzen ist.

		Ausb. [%]		
				
		<b>12c</b>	<b>17c</b>	<b>11c</b>
CO + 	+ [(Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> RhBr]	$\xrightarrow{\text{CCl}_4}$	-	18
	+ [Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> ]	$\xrightarrow{\text{THF}}$	6	57
	+ [Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> ]/LiBr	$\xrightarrow{\text{THF}}$	86	≈1
	+ [Pd(acac) <sub>2</sub> ]	$\xrightarrow{\text{THF}}$	≈1	71
	+ [Pd(acac) <sub>2</sub> ]/2 Ph <sub>3</sub> P	$\xrightarrow{\text{THF}}$	40	≈1
	+ [CpFe(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	$\xrightarrow{\text{CCl}_4}$	-	80
	+ [C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> RuCl <sub>2</sub> ]	$\xrightarrow{\text{CCl}_4}$	-	58
	+ [Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ]	$\xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_6}$	37	19

\*) Ausbeuteminderung durch Polymerisation

### Konstitutionsaufklärung der Metallalactone

Die Konstitutionszuordnung der Metallalactone stützt sich im wesentlichen auf Protonen-Doppelresonanzexperimente und <sup>13</sup>C-NMR-Daten, die im Experimentellen Teil wiedergegeben sind. Da die Protonenkopplungskonstanten  $J_{2,3}$  der *cis*- und *trans*-Ferralactone zufällig gleich sind und daher von vornherein eine eindeutige Konstitutionszuordnung nicht möglich war, wurden **2k** und **2k'** als Vertreter beider Verbindungsklassen kristallographisch charakterisiert. Beide Isomeren sind in vergleichbarer Orientierung in Abb. 1 dargestellt. Die Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe ist jeweils über eine π-Allyl- und eine σ-Fe – C-Bindung an einer Carboxylgruppe mit dem Kohlenstoff-Gerüst verbunden. Bei Besetzung zweier Koordinationsstellen am Eisen durch die π-Allyl-Gruppe

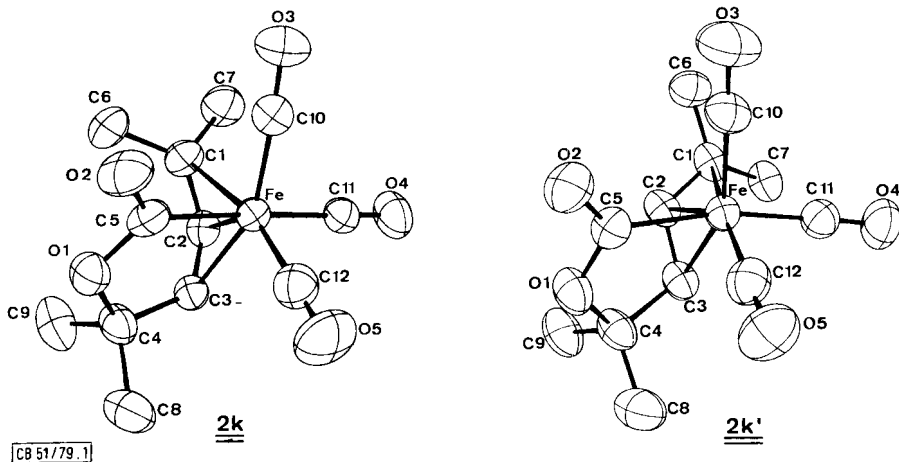


Abb. 1. ORTEP-Plots von **2k** und **2k'**

Tab. 2. Kristalldaten \*) der Isomeren **2k** und **2k'**  
C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>FeO<sub>5</sub>, Molmasse = 294.1

<b>2k</b>		<b>2k'</b>	
$a = 8.806$ (1)	$V = 1329.8 \text{ \AA}^3$	$a = 10.489$ (2)	$V = 1354.5 \text{ \AA}^3$
$b = 12.547$ (1)	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 11.40 \text{ cm}^{-1}$	$b = 12.967$ (2)	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 11.19 \text{ cm}^{-1}$
$c = 12.110$ (1)	$d_{\text{ber.}} = 1.469 \text{ g cm}^{-3}$	$c = 10.660$ (1)	$d_{\text{ber.}} = 1.442 \text{ g cm}^{-3}$
$\beta = 96.32$ (1)°		$\beta = 69.12$ (1)°	
$F_{000} = 608 e$ ; keine Absorptionskorrektur			
Kristallgröße	0.3 × 0.15 × 0.21 mm	0.22 × 0.33 × 0.34 mm	
Raumgruppe	$P_{21/n}$ $Z = 4$	$P_{21/n}$ $Z = 4$	
Gemessene Reflexe	(± $h, k, l$ ) $1.6 < \Theta < 27.0 =$ 2591	$1.5 < \Theta < 27.5 =$ 3369	
Unabhängige, beobachtete Reflexe	1895 (2σ)	2175 (2σ)	
Abschließende $R$ -Werte (163 Variable ohne Wasserstoffe auf berechneten Positionen)			
	$R_1 = 0.039$	$R_1 = 0.040$	
	$R_2 = 0.046$	$R_2 = 0.047$	
(Shift/error =	0.005	0.001)	
(max. Peakhöhe	$0.5 e\text{\AA}^{-3}$	$0.47 e\text{\AA}^{-3}$ )	

\*) Angaben in  $\text{\AA}$  ( $10^{-10}$  m). Listen der gemessenen und berechneten Amplituden sind von den Autoren (C. K.) auf Wunsch erhältlich.

Tab. 3. Atomkoordinaten von **2k** und **2k'** mit Standardabweichungen ( $\times 10^4$ )

ATOM	$\underline{\underline{2k}}$			$\underline{\underline{2k'}}$		
	x	y	z	x	y	z
Fe	1467 (1)	1254 (1)	2259 (1)	-8334 (1)	-4715 (1)	-8068 (1)
O1	4446 (2)	2209 (1)	2187 (1)	-5764 (2)	-4953 (1)	-7696 (2)
O2	2608 (2)	3213 (1)	1402 (1)	-6155 (2)	-6236 (1)	-8849 (2)
O3	-880 (2)	2922 (1)	1969 (2)	-8619 (3)	-6105 (2)	-10140 (3)
O4	-791 (2)	-451 (1)	2591 (2)	-11172 (2)	-3936 (2)	-7035 (2)
O5	1741 (3)	568 (2)	-15 (1)	-9226 (2)	-6083 (2)	-5740 (2)
C1	1903 (3)	1834 (2)	4034 (2)	-7848 (3)	-3287 (2)	-9610 (3)
C2	2565 (3)	845 (2)	3808 (2)	-6955 (3)	-3534 (2)	-8967 (3)
C3	3513 (2)	579 (2)	2987 (2)	-7299 (3)	-3535 (2)	-7543 (3)
C4	4880 (3)	1168 (2)	2634 (2)	-6218 (3)	-3957 (2)	-7043 (3)
C5	2924 (3)	2382 (2)	1880 (2)	-6561 (3)	-5424 (2)	-8301 (3)
C6	2701 (3)	2907 (2)	4157 (2)	-7473 (4)	-3547 (3)	-11073 (3)
C7	558 (4)	1794 (3)	4713 (2)	-8911 (3)	-2449 (2)	-9112 (4)
C8	5560 (3)	560 (2)	1710 (3)	-6741 (4)	-4120 (3)	-5537 (4)
C9	6084 (3)	1345 (3)	3603 (3)	-4938 (4)	-3282 (3)	-7490 (4)
C10	10 (3)	2264 (2)	2069 (2)	-8548 (3)	-5569 (2)	-9329 (3)
C11	94 (3)	185 (2)	2487 (2)	-10052 (3)	-4174 (2)	-7475 (3)
C12	1629 (3)	825 (2)	866 (2)	-8867 (3)	-5539 (2)	-6643 (3)
H2	2046	279	4190	-6011	-3791	-9549
H3	3665	-254	2891	-7913	-3000	-6916
H6A	2864	3022	4970	-6654	-3205	-11592
H6B	3598	2924	3869	-7347	-4274	-11202
H6C	2085	3435	3830	-8186	-3337	-11383
H7A	814	1785	5444	-9522	-2611	-8203
H7B	-100	2382	4541	-8500	-1804	-9082
H7C	37	1288	4552	-9450	-2401	-9659
H8A	5023	429	1194	-7493	-4574	-5280
H8B	6311	960	1431	-6041	-4367	-5266
H8C	5973	-173	2035	-7047	-3458	-5110
H9A	5719	1580	4241	-4227	-3586	-7234
H9B	6815	1672	3416	-4592	-3210	-8446
H9C	6420	736	3862	-5125	-2612	-7099

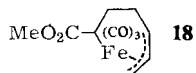
Tab. 4. Bindungsabstände (Å) und Winkel (°) von **2k** und **2k'**, Standardabweichungen in Klammern

	<u>2k</u>	<u>2k'</u>		<u>2k</u>	<u>2k'</u>
Fe - C1	2.262(3)	2.408(3)	C1-C2	1.411(4)	1.382(5)
Fe - C2	2.078(3)	2.090(3)	C1-C6	1.518(4)	1.505(6)
Fe - C3	2.096(3)	2.066(3)	C1-C7	1.516(5)	1.512(5)
Fe::C4	(2.991(3))	(2.970(4))	C2-C3	1.407(4)	1.430(6)
Fe - C5	1.998(3)	2.010(3)	C3-C4	1.515(4)	1.518(5)
Fe - C10	1.801(3)	1.817(4)	C4-C8	1.530(5)	1.515(6)
Fe - C11	1.848(3)	1.825(4)	C4-C9	1.510(5)	1.530(6)
Fe - C12	1.792(3)	1.777(4)	C4-O1	1.449(3)	1.464(4)
C10-O3	1.137(4)	1.133(5)	C5-O1	1.369(3)	1.369(4)
C11-O4	1.134(4)	1.142(5)	C5-O2	1.210(3)	1.206(4)
C12-O5	1.131(4)	1.144(5)			
C12-Fe-C11	92.5(1)	87.9(2)	Fe-C12-O5	179.0(3)	178.4(3)
C12-Fe-C10	102.7(1)	100.5(2)	Fe-C11-O4	177.0(3)	172.5(3)
C11-Fe-C10	93.5(1)	97.1(2)	Fe-C10-O3	177.8(3)	176.9(4)
C5-Fe-C12	82.9(1)	80.0(2)	Fe-C5-O2	126.9(2)	127.7(3)
C5-Fe-C11	175.3(1)	167.3(2)	Fe-C5-O1	117.4(2)	115.5(2)
C5-Fe-C10	86.5(1)	89.0(2)	O2-C5-O1	115.7(2)	116.7(3)
C5-Fe-C3	80.8(1)	79.6(1)	C9-C4-C8	110.1(3)	110.9(3)
C5-Fe-C2	97.8(1)	79.6(1)	C9-C4-C3	111.4(3)	111.5(3)
C5-Fe-C1	86.8(1)	107.9(1)	C9-C4-O1	107.0(2)	104.8(3)
C3-Fe-C12	97.0(1)	104.5(2)	C8-C4-C3	110.5(2)	112.9(3)
C3-Fe-C11	100.9(1)	99.8(2)	C8-C4-O1	106.5(2)	108.3(3)
C3-Fe-C10	155.0(1)	150.2(2)	C3-C4-O1	111.2(2)	107.9(3)
C3-Fe-C2	39.4(1)	40.2(1)	C4-C3-C2	129.5(2)	115.8(3)
C3-Fe-C1	71.5(1)	67.1(1)	C3-C2-C1	129.5(3)	124.6(3)
C2-Fe-C12	134.3(1)	142.0(2)	C7-C1-C6	110.9(3)	114.4(3)
C2-Fe-C11	86.1(1)	108.3(1)	C7-C1-C2	116.1(3)	122.6(3)
C2-Fe-C10	122.9(1)	110.8(2)	C6-C1-C2	127.1(3)	119.3(3)
C2-Fe-C1	37.6(1)	34.9(1)	C5-O1-C4	117.1(2)	118.0(3)
C1-Fe-C12	165.7(1)	166.4(1)			
C1-Fe-C11	97.9(1)	83.3(1)			
C1-Fe-C10	86.5(1)	90.9(1)			

CB 51/79. Tab. 4

ergibt sich eine quasioctaedrische Koordination des Zentralatoms mit deutlich unterschiedlichen Carbonyl-Liganden. Während ein in seinen Abständen jeweils identisches Paar hiervon (C10–O3, C12–O5) zusammen mit der Allyl-Gruppe die Basisebene des Oktaeders definiert (C10–Fe–C12), steht die dritte Gruppe mit durch Elektronenabzug durch die Carboxylgruppe vergrößertem Fe–C-Abstand in apikaler Position *trans* zur  $\sigma$ -C-Bindung (Fe–C5). Letztere entspricht mit ihrem Fe–C-Abstand bekannten Werten<sup>10</sup>. Als Folge einer offensichtlichen Ringspannung ist die  $\pi$ -Allyl-Gruppe mit ungleichen Fe–C-Abständen an das zentrale Eisenatom gebunden.

Das terminale Atom C1 entfernt sich dabei am weitesten vom Eisen; parallel dazu verläuft eine Verkürzung der betroffenen C–C-Bindungen (C1–C2). Wie der Vergleich mit strukturell ähnlichen Verbindungen **2f**<sup>11</sup>) und **18**<sup>12</sup>) zeigt, ist die offenkundige Ringspannung durch den größeren Winkel des Sauerstoffatoms O1 (117–118° in **2k**, **2k'** und **2f**) im Gegensatz zum sp<sup>3</sup>-C-Atom (108°) bedingt.



Ein durch die Atome Fe, C3, C4, O1 und C5 definierter Heterocyclus ist in **2k** und **2k'** nahezu planar ( $\mp 0.5$  Å).

Die Isomeren **2k** und **2k'** unterscheiden sich in der Verknüpfung der  $\pi$ -Allyl-Gruppe mit dem verbleibenden Gerüst. Zwangsläufig ergibt sich daraus eine unterschiedliche Orientierung der Allyl-Gruppe innerhalb der oktaedrischen Koordinationssphäre des

Eisens. Während in **2k** das *meso*-Proton der Allyl-Gruppe vom Lacton-Teil wegweist, liegt es in **2k'** in unmittelbarer Nachbarschaft dazu.

Die Molekülpackung beider Verbindungen ist in Abb. 2 dargestellt. In **2k** werden als kürzeste Kontakte folgende Paarungen beobachtet: O2-C3 3.240 (3); O4-O1 3.165 (3); O4-O5 3.143 (3); in **2k'** hingegen: O2-C2 3.277 (4); O3-O4 3.095 (4); O4-O5 3.135 (4); sowie O5-C11 3.255 (5).

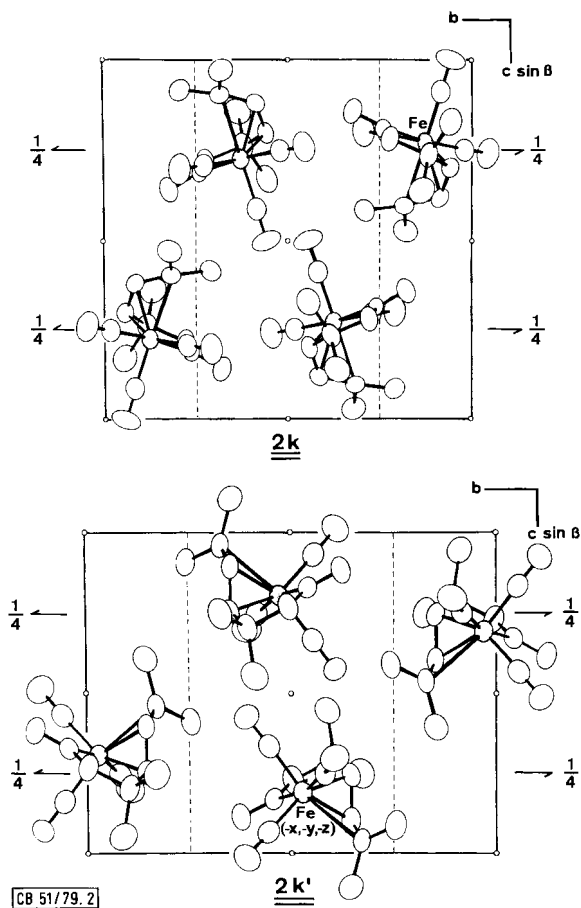


Abb. 2. Molekülpackung von **2k** und **2k'**

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 421. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian HA 100. –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WH 90. – MS-Spektren: Varian SM 1 und CH 7; GC-MS-Kopplung: Varian MAT 111 (MS: 80 eV). – Gaschromatogramme: Perkin-Elmer F 22 mit FID, Trägergaspneumatik und linearem Temperaturprogramm TP1; folgende selbst angefertigte Glassäulen kamen zum Einsatz:

- I 5% SE 30 auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 1.70 m, 2 mm  $\varnothing$
- II 5% SE 30 auf Gas Chrom Q, 100/120 mesh, 2.8 m, 1.70 mm  $\varnothing$
- III 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb W AW/DMCS, 45/60 mesh, 2.80 m, 1.70 mm  $\varnothing$
- IV 5% Carbowax 20 M auf Chrom Q, 100/120 mesh, 2.80 m, 1.70 mm  $\varnothing$
- V 5% FFAP auf Gas Chrom Q, 100/120 mesh, 2.80 m, 1.70 mm  $\varnothing$
- VI 10% TRIS auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 2.80 m, 1.70 mm  $\varnothing$
- VII 3% DC 550 auf Chromosorb A AW/DMCS, 60/80 mesh, 4.30 m, 1.70 mm  $\varnothing$
- VIII 15% DC 550 auf Chromosorb W/AW/DMCS, 45/60 mesh, 5.50 m, 1.70 mm  $\varnothing$
- IX 10% SE 30 auf Chromosorb W AW/DMCS, 60/80 mesh, 2.80 m, 1.70 mm  $\varnothing$

Folgende Standardbedingungen wurden eingehalten:

A Injektor (I): 230°C, Detektor (D): 230°C, Ofen (O): lineares Temperaturprogramm (TP) von 50 bis 220°C mit einer Aufheizgeschwindigkeit (A) von 10°C/min, Trägergasstrom (T): 25 ml/min Stickstoff ( $\text{N}_2$ )

B I: 230°C, D: 230°C, TP 70–210°C, A 10°C/min, T: 25 ml/min  $\text{N}_2$

C I: 230°C, D: 230°C, TP 50–220°C, A 6°C/min, T: 25 ml/min  $\text{N}_2$

D I: 230°C, D: 230°C, O: isotherm

E I: 150°C, D: 160°C, TP 50–150°C, A 8°C/min, T: 27 ml/min  $\text{N}_2$

F I: 150°C, D: 150°C, TP 30–150°C, A 6°C/min, T: 25 ml/min  $\text{N}_2$

G I: 200°C, D: 200°C, TP 50–180°C, A 4°C/min, T: 20 ml/min  $\text{N}_2$

Präparative Methode:

Säule: 15% SE 30 auf Chromosorb W AW/DMCS, 45/60 mesh, 2.80 m, 10.0 mm  $\varnothing$ ; Injektor: 200°C, Ofen: 160°C, Trägergasstrom: 30 ml/min Helium, WLD 210°C bei einer Drahttemperatur von 300°C mit Kühlfalle am Gasauslaß.

### 1. Darstellung der Vinyloxirane

3,4-Epoxy-1-buten (**1a**) ist käuflich (Fluka). Die Vinyloxirane **1b–k** wurden durch Epoxidierung<sup>13)</sup> der entsprechenden Diene erhalten:

*trans*-3,4-Epoxy-1-penten (**1b**) und *trans*-4,5-Epoxy-2-penten (**1e**) fallen bei der Epoxidierung von *trans*-1,3-Pentadien als 2:1-Gemisch, Gesamtausbeute 41%, an. Trennung an Drehbandkolonne.

**1b**: Sdp. 83°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 1.28$  (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.72 (dq, 1H, 4-H), 2.90 (dd, 1H, 3-H), 5.04–5.70 (m, 3H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

**1e**: Sdp. 101°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 1.69$  (dd, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.40 (dd, 1H, 5-H), 2.70 (dd, 1H, 5'-H), 3.10 (m, 1H, 4-H), 5.08 (dd, 1H, 3-H), 5.83 (dq, 1H, 2-H).

3,4-Epoxy-3-methyl-1-buten (**1c**) (Isoprenepoxid) aus Isopren, Ausbeute 60%, Sdp. 80°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 1.38$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.60 (2 d, 2H, 4-H<sub>2</sub>), 5.10 (dd, 1H, *syn*-1-H), 5.25 (dd, 1H, *anti*-1-H), 5.60 (dd, 1H, 2-H).

3,4-Epoxy-2-methyl-1-buten (**1d**) entsteht in geringem Umfang neben **1c** bei der Epoxidierung von Isopren, wenn die Persäure rasch in eine konzentriertere Lösung des Diens in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eingetropft wird. **1d** wurde nicht von **1c** getrennt und nur NMR-spektroskopisch neben **1c** charakterisiert. Für die Darstellung von **2d** läßt sich das **1c/1d**-Gemisch verwenden.

*trans,trans-4,5-Epoxy-2-hexen (1f)*: Ausb. 80%, Sdp. 114°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ<sub>TMS</sub> = 1.25 (d, 3H, CH<sub>3</sub>-6), 1.70 (d, 3H, CH<sub>3</sub>-1), 2.67 (dq, 1H, 5-H), 2.84 (dd, 1H, 4-H), 5.12 (dd, 1H, 3-H), 5.79 (dq, 1H, 2-H).

*trans,trans-4,5-Epoxy-2-hexensäure-methylester (1g)*<sup>14</sup>.

*cis,cis-4,5-Epoxy-2-hexen (1h)*: *cis,cis-2,4-Hexadien* wurde durch oxidative Kupplung<sup>15</sup> der aus *cis*-Propenyllithium<sup>16</sup> und Kupfer(I)-jodid erhältlichen Vinyl-Kupfer-Verbindung dargestellt (Ausb. 55%) und entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift epoxidiert. Das Produkt enthält aufgrund der Herstellungsbedingungen geringen Anteil an *cis,trans*-Isomerem. Ausb. 68%, Sdp. 116–118°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ<sub>TMS</sub> = 1.20 (d, 3H, CH<sub>3</sub>-6), 1.75 (dd, 3H, CH<sub>3</sub>-1), 3.02 (m, 1H, 5-H), 3.44 (dd, 1H, 4-H), 5.16 (m, 1H, 3-H), 5.73 (dq, 1H, 2-H).

*3,4-Epoxy-2,3-dimethyl-1-buten (1i)*: Ausb. 49%, Sdp. 80°C/100 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ<sub>TMS</sub> = 1.38 (s, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.67 (s, 3H, 2-CH<sub>3</sub>), 2.56 (2 d, 2H, 4-H<sub>2</sub>), 4.84 (m, 1H, *anti*-1-H), 4.98 (s breit, 1H, *syn*-1-H).

*3,4-Epoxy-4-methyl-1-penten (1j)*: Das dazu benötigte 4-Methyl-1,3-pentadien wurde durch säurekatalysierte Dehydratisierung des aus Allylmagnesiumbromid und Aceton zugänglichen 4-Hydroxy-4-methyl-1-pentens synthetisiert: In einer Schutzgasatmosphäre wurden 25.0 g (1.0 mol) Magnesiumspäne in 100 ml wasserfreiem Ether mit 121.0 g (1.0 mol) Allylbromid umgesetzt. Nach 2stündigem Rühren bei 25°C tropft man 75.0 ml (59.2 g, 1.0 mol) trockenes Aceton in 100 ml Ether so langsam zu, daß der Ether nur schwach siedet. Anschließend wird mit gesättigter, eiskalter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, das Lösungsmittel abgezogen und der Alkohol destilliert. Ausb. 60.0 g (60%), Sdp. 120°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>TMS</sub> = 1.15 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-5 und 4-CH<sub>3</sub>), 2.22 (d, 2H, 3-H<sub>2</sub>), 2.60 (s breit, 1H, OH), 5.00 (m, 1H) und 5.15 (s breit, 1H) und 5.85 (m, 1H).

Die Dehydratisierung zum 4-Methyl-1,3-pentadien erfolgt in einer Destillationsapparatur mit 60-cm-Vigreuxkolonne und Kolonnenkopf, in der jeweils 15-g-Portionen des Alkohols zusammen mit ca. 30 Gew.-% Kaliumhydrogensulfat unter kräftigem Rühren im Ölbad auf 130–140°C erhitzt werden. Das Rücklaufverhältnis am Kolonnenkopf wird so gewählt, daß die Dampftemperatur 80°C nicht überschreitet. Das Olefin wird aus den vereinigten Olefin-Wasser-Destillaten in einem Scheidetrichter abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und über eine Kolonne destilliert. Ausb. 13.0 g (16%), Sdp. 75–79°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ<sub>TMS</sub> = 1.75 (s breit, 6H, CH<sub>3</sub>-5 und 4-CH<sub>3</sub>), 4.70 (s breit, 1H), 5.00 (d mit Feinaufspaltung, 1H), 5.76 (d mit Feinaufspaltung, 1H), 6.45 (m, 1H).

**1j**: Ausb. 40%, Sdp. 78°C/100 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ<sub>TMS</sub> = 1.20, 1.30 (2 s, 6H, CH<sub>3</sub>-5 und 4-CH<sub>3</sub>), 3.08 (d, 1H, 3-H), 5.10–5.60 (m, 3H).

*4,5-Epoxy-2,5-dimethyl-2-hexen (1k)*<sup>13</sup>: Ausb. 87%, Sdp. 55°C/20 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ<sub>TMS</sub> = 1.17, 1.28 (2 s, 6H, CH<sub>3</sub>-6 und 5-CH<sub>3</sub>), 1.75 (s breit, 6H, CH<sub>3</sub>-1 und 2-CH<sub>3</sub>), 3.16 (d, 1H, 4-H), 4.96 (d mit Feinaufspaltung, 1H, 3-H).

## 2. Darstellung der Ferralactone

**2a**<sup>17</sup>: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Tab. 5 und 6. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Tab. 7.

**2b** und **2b'**: 5.0 g (25.5 mmol) Pentacarbonylisen in 200 ml wasserfreiem Benzol werden in Gegenwart von 0.48 g (5.7 mmol) **1b** 3 h bei 20°C photolysiert (125-W-Hg-Hochdruckbrenner). Es wird filtriert, eingedampft und aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Man erhält 1.0 g (3.9 mmol, 70%) eines 1:2-Gemisches aus **2b** und **2b'** in Form nahezu farbloser Kristalle. Durch Chromatographieren an Kieselgel (Merck Typ 100) in einer 4 × 80-cm-Säule mit Ether lassen sich die Komplexe trennen: **2b'** wandert etwas schneller als **2b** und wird zuerst aufgefangen, ein Gemisch aus **2b** und **2b'** bildet die Hauptfraktion, danach läßt sich reines **2b** eluieren. Durch dünn-schichtchromatographische Kontrolle des Eluats wird der Trennvorgang auf der Säule verfolgt.



**2b**: farblose bis blaßgelbe Kristalle aus Dichlormethan/Pentan. Schmp. 81–82 °C (Zers.). – IR (Hexan):  $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$  2085, 2027, 2010  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr): 2000, 1645, 1490, 1440, 1375, 1330, 1305, 1170, 1120, 1080, 1045, 1005, 985, 950, 840, 660, 640, 610, 605, 570, 545  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5, 6. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 7. – MS (70 eV):  $m/e = 252$  (1%,  $\text{M}^+$ ), 224 (14), 222 (1), 208 (4), 196 (30), 180 (8), 168 (34), 152 (20), 140 (25), 124 (100), 122 (10), 112 (17), 110 (30), 98 (11), 96 (6), 69 (24), 68 (74), 67 (80), 56 (45), 53 (51), 41 (42), 40 (26), 39 (45).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{FeO}_5$  (252.0) Ber. C 42.90 H 3.20 **2b**: Gef. C 42.96 H 3.21

**2b'**: Gef. C 42.75 H 3.20

**2b'**: farblose Kristalle aus Dichlormethan/Pentan, Schmp. 110–111 °C (Zers.). – IR (Hexan):  $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$  2085, 2010  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr): 2000, 1645, 1450, 1440, 1360, 1170, 1090, 1060, 1025, 980, 935, 830, 660, 615, 610, 570  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5, 6. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 7. – MS (70 eV):  $m/e = 252$  (0.3%,  $\text{M}^+$ ), 224 (6), 222 (0.3), 208 (8), 196 (13), 180 (17), 168 (21), 152 (18), 140 (18), 124 (100), 122 (9), 112 (13), 110 (21), 98 (19), 96 (11), 69 (41), 68 (48), 67 (57), 56 (45), 53 (48), 41 (50), 40 (43), 39 (53).

**2c**<sup>5)</sup>:  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5, 6. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 7.

**2d**: 50.0 g (595 mmol) eines Gemisches von **1c** und **1d** (s. o.) werden zusammen mit 120.0 g (612 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in 400 ml Benzol photolysiert (500-W-Hg-Hochdruckbrenner), bis die Kohlenmonoxid-Entwicklung nachläßt. Bei 30 °C/10 Torr werden alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert, das Destillat wird mit 25.0 g (127 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  versetzt und weiter bestrahlt. Diese Prozedur wird noch einmal wiederholt. Aus den vereinigten Destillationsrückständen lassen sich durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Pentan 120.0 g (476 mmol) eines Gemisches aus viel **2c** neben sehr geringen Anteilen **2d** in Form gelber Kristalle gewinnen, Ausb. 80%. **2d** kann durch Umkristallisieren aus  $\text{CS}_2$  in der Mutterlauge angereichert werden.

**2d**:  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5, 6. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 7.

**2e**: 20.0 g (102 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  werden in 200 ml trockenem Benzol in Gegenwart von 1.80 g (21.4 mmol) **1e** 5 h bei 20 °C photolysiert (125-W-Hg-Hochdruckbrenner). Umkristallisieren aus Chloroform/Pentan ergibt 4.80 g (19.0 mmol, 89%) **2e**, blaßgelbe Kristalle, Schmp. 97–98 °C (Zers.). – IR (Hexan):  $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$  2081, 2021, 2007  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr): 2000, 1650, 1470, 1450, 1435, 1380, 1370, 1240, 1050, 970, 655, 615, 600, 570, 545  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5, 6. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 7. – MS (70 eV):  $m/e = 252$  (10%,  $\text{M}^+$ ), 224 (48), 222 (3), 208 (3), 196 (59), 180 (5), 168 (65), 152 (8), 140 (48), 124 (100), 122 (11), 112 (25), 110 (64), 98 (18), 96 (10), 84 (32), 82 (25), 68 (25), 67 (34), 56 (75), 53 (24), 41 (24), 40 (19), 39 (49).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{FeO}_5$  (252.0) Ber. C 42.90 H 3.20 Gef. C 42.85 H 3.21

**2f** und **2f'**<sup>5)</sup>: 25.0 g (127 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  werden in 500 ml trockenem Benzol in Gegenwart von 2.2 g (22.4 mmol) **1f** bei 20 °C 6 h photolysiert (500-W-Hg-Hochdruckbrenner). Nach 2 h wurden weitere 25.0 g  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  zugegeben und erneut 1 h bestrahlt. Aus Dichlormethan/Pentan erhält man 5.7 g (21.4 mmol, 97%) 1:2-Gemisch aus **2f** und **2f'**. Isolierung der Einzelkomponenten erfolgt durch Chromatographie wie für **2b/2b'** angegeben. **2f'** wird vor **2f** eluiert.

**2f**: farblose Nadeln, Schmp. 102–103 °C (Zers.). – IR (Hexan):  $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$  2079, 2020, 2006  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr): 2000, 1650, 1450, 1380, 1235, 1210, 1115, 1070, 1045, 990, 950, 665, 650, 610, 570, 540  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5, 6. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 7. – MS (70 eV):  $m/e = 266$  (5%,  $\text{M}^+$ ), 238 (45), 222 (2), 210 (52), 195 (3), 194 (5), 182 (55), 167 (7), 166 (22), 154 (29), 139 (17), 138 (79), 112 (21), 110 (55), 96 (66), 82 (86), 67 (100), 56 (48), 41 (34), 39 (34).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FeO}_5$  (266.0) Ber. C 45.15 H 3.79 **2f**: Gef. C 45.23 H 3.86

**2f'**: Gef. C 45.21 H 3.94

**2f'**: hellgelbe Kristalle, Schmp. 115–116 °C (Zers.). – IR (Hexan):  $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$  2079, 2022, 2006  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr): 2000, 1655, 1450, 1375, 1350, 1085, 1035, 995, 940, 655, 610, 580  $\text{cm}^{-1}$ . –

$^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5, 6. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 7. – MS (70 eV):  $m/e = 266$  (7%,  $\text{M}^+$ ), 238 (41), 222 (4), 210 (41), 195 (4), 194 (7), 182 (52), 167 (7), 166 (15), 154 (33), 139 (15), 138 (74), 112 (15), 110 (59), 96 (74), 82 (82), 67 (100), 56 (52), 41 (33), 39 (30).

**2g und 2g'**: 20.0 g (102 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  werden in 200 ml Benzol bei  $20^\circ\text{C}$  in Gegenwart von 2.0 g (14.1 mmol) **1g** 6 h photolysiert (125-W-Hg-Hochdruckbrenner). Nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan fallen 2.4 g (55%) eines 1:2-Gemisches aus **2g** und **2g'** an. Trennung durch Säulenchromatographie (s. o.); **2g'** wandert schneller als **2g**.

**2g**: blaßgelbe Nadeln, Schmp.  $119\text{--}120^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (Hexan):  $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$  2093, 2043, 2022  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr): 2000, 1705, 1660, 1500, 1440, 1370, 1355, 1195, 1175, 1085, 1055, 1005, 950, 932, 655, 615, 605, 575, 560  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5, X. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 7. – MS (70 eV):  $m/e = 310$  (1%,  $\text{M}^+$ ), 282 (4), 266 (3), 254 (2), 238 (9), 226 (7), 210 (17), 198 (12), 182 (24), 167 (2), 154 (12), 152 (7), 126 (61), 124 (41), 111 (100), 95 (61), 67 (99), 56 (15), 41 (73), 39 (79).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeO}_7$  (310.0) Ber. C 42.61 H 3.25 **2g**: Gef. C 42.54 H 3.21

**2g'**: Gef. C 42.68 H 3.31

**2g'**: gelbe Kristalle, Schmp.  $97\text{--}98^\circ\text{C}$ . – IR (Hexan):  $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$  2093, 2043, 2025  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr): 2000, 1715, 1655, 1435, 1400, 1375, 1325, 1195, 1165, 1120, 1090, 1040, 1020, 1000, 950, 940, 650, 625, 615, 600, 560  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5, 6. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 7. – MS (70 eV):  $m/e = 282$  (7%,  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 266 (3%), 254 (6), 238 (7), 226 (15), 210 (14), 198 (30), 182 (28), 167 (4), 154 (20), 152 (10), 126 (43), 124 (86), 111 (79), 95 (64), 84 (23), 82 (20), 67 (100), 56 (44), 41 (68), 39 (72).

**2h**: 1.8 g (15.6 mmol) **1h** (verunreinigt mit insgesamt ca. 15% Dien und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) werden zusammen mit 20.0 g (102 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in 500 ml Benzol bei  $20^\circ\text{C}$  5 h photolysiert (500-W-Hg-Hochdruckbrenner). Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Pentan ergibt 1.64 g (40%) **2h**, farblose Schuppen, Schmp.  $91\text{--}92^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (Hexan):  $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$  2081, 2023, 2006  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr): 2000, 1650, 1480, 1420, 1360, 1195, 1085, 1070, 1030, 980, 940, 870, 800, 660, 610, 590  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5, 6. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 7. – MS (70 eV):  $m/e = 266$  (3%,  $\text{M}^+$ ), 238 (61), 222 (1), 210 (39), 195 (2), 194 (3), 182 (83), 167 (11), 166 (11), 154 (44), 139 (19), 138 (100), 112 (28), 110 (72), 96 (39), 82 (44), 67 (61), 56 (50), 41 (42), 39 (39).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FeO}_5$  (266.0) Ber. C 45.15 H 3.79 **2h**: Gef. C 45.15 H 3.80

**2i**: Gef. C 44.84 H 3.81

**2i**: Fünfstündige Photolyse (125-W-Hg-Hochdruckbrenner) von 3.0 g (30.6 mmol) **1i** und 15.0 g (76 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in 200 ml Benzol bei  $20^\circ\text{C}$  ergibt nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan 4.2 g (52%) **2i**, gelbe, glänzende Kristalle, Schmp.  $91\text{--}92^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (Hexan):  $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$  2080, 2022, 1990  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr): 2000, 1655, 1460, 1440, 1390, 1370, 1330, 1260, 1060, 1035, 985, 950, 900, 660, 610, 590, 560  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5, 6. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 7. – MS (70 eV):  $m/e = 238$  (6%,  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 222 (4), 210 (27), 194 (10), 182 (35), 166 (12), 154 (40), 152 (13), 138 (100), 126 (35), 122 (50), 112 (19), 110 (60), 96 (56), 84 (73), 82 (27), 67 (21), 56 (92), 41 (42), 39 (29).

**2j' und 2j**: Lichtinduzierte Reaktion (500-W-Hg-Hochdruckbrenner,  $20^\circ\text{C}$ , 6 h) von 1.8 g (18.4 mmol) **1j** und 25.0 g (127 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in 450 ml Benzol liefert nach Umkristallisieren 1.2 g (25%) 1:1-Gemisch von **2j'** und **2j** ( $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle). Eine chromatographische Trennung war wegen der Thermolabilität von **2j'** nicht möglich.

**2j'**: Tieftemperaturphotolyse (500-W-Hg-Hochdruckbrenner,  $-45^\circ\text{C}$ , 6 h) von 2.0 g (20.4 mmol) **1j** und 30.0 g (153 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  führt nach Aufarbeiten bei  $-20^\circ\text{C}$  (Abfiltrieren in kühlbarer Schlenckfritte, Abkondensieren des Lösungsmittels bei  $-20^\circ\text{C}$  in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage i. Hochvak. Umkristallisieren des Rückstands aus vorgekühltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan. Isolierung der Kristalle durch Dekantieren der Mutterlauge und Trocknen i.

Hochvak.) zu 2.5 g (46%) **2j'**: cremefarbene Nadeln. Schmp. 83–85 °C (Zers.). – IR (Hexan):  $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$  2080, 2018, 2006  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr): 2000, 1655, (1670 sh), 1450, 1380, 1365, 1300, 1230, 1190, 1025, 995, 970, 940, 915, 655, 640, 615, 565  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5, 6. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 7. – MS (70 eV):  $m/e = 266$  (1%,  $\text{M}^+$ ), 251 (1), 238 (12), 223 (2), 222 (1), 210 (10), 195 (4), 182 (11), 167 (9), 166 (26), 154 (6), 139 (13), 138 (62), 112 (12), 96 (47), 82 (50), 67 (100), 56 (42), 41 (39), 39 (39).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FeO}_5$  (266.0) Ber. C 45.15 H 3.79 **2j'**: Gef. C 45.04 H 3.82  
**2j**: Gef. C 45.09 H 3.79

*Umlagerung von 2j' in 2j*: In einem NMR-Röhrchen wird eine ca. 10proz. Lösung von **2j'** in Benzol im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometer auf 60 °C erwärmt. Nach ca. 1 h ist **2j'** vollständig zu **2j** umgelagert.

*Reindarstellung von 2j*: Die Lösung von 1.2 g (4.5 mmol) **2j'** in 20 ml wasserfreiem Benzol wird 5 h auf 45 °C erwärmt, dann auf ca. 2 ml eingengt, mit 50 ml Pentan versetzt und einige Stunden auf –20 °C gekühlt. Es kristallisieren 0.90 g (79%) reines **2j**, goldgelb glänzende Kristalle, Schmp. 95–96 °C. – IR (Hexan):  $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$  2084, 2027, 2010  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr): 2000, 1650, 1460, 1435, 1375, 1353, 1255, 1225, 1195, 1170, 1110, 1035, 950, 830, 795, 675, 655, 620, 610, 600, 575, 545  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5, 6. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 7. – MS (70 eV):  $m/e = 266$  (2%,  $\text{M}^+$ ), 251 (1), 238 (22), 222 (1), 210 (13), 195 (4), 182 (14), 167 (68), 166 (24), 154 (7), 139 (15), 138 (50), 112 (11), 96 (44), 82 (50), 67 (100), 56 (39), 41 (22), 39 (22).

**2k'** und **2k**: Bestrahlung (125-W-Hg-Hochdruckbrenner) von 3.5 g (27.7 mmol) **1k** mit 10.0 g (51 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in 200 ml ergibt nach 6 h, 20 °C 7.0 g Rohprodukt. Das Destillat wird mit weiteren 2.0 g (15.8 mmol) **1k** und 10.0 g (51 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  versetzt und erneut 7 h bestrahlt. Gesamtausbeute nach Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3/\text{Pentan}$  (1:10) bei –20 °C: 9.50 g (74%) gelbe Kristalle eines 4:1-Gemisches aus **2k'** und **2k**. Läßt man das Gemisch langsam aus Benzol/Pentan auskristallisieren, so erhält man rundliche dunkelgoldgelbe Kristalle von **2k'**, die sich unter der Lupe von den hellgelben Kristallen von **2k** mechanisch abtrennen lassen. **2k'**: goldgelbe Kristalle, Schmp. 82–84 °C (Zers.). – IR (Hexan):  $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$  2069, 2007, 1990  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr): 2000, 1650, 1535, 1460, 1370, 1315, 1240, 1145, 1065, 1012, 950, 930, 660, 650, 620, 610, 580  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5, 6. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 7. – MS (70 eV):  $m/e = 266$  (3%,  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 238 (2), 222 (3), 210 (3), 194 (10), 182 (4), 166 (18), 164 (16), 162 (14), 150 (6), 148 (9), 138 (12), 124 (17), 110 (53), 94 (100), 84 (39), 67 (34), 56 (34), 43 (16), 41 (34), 39 (27).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FeO}_5$  (294.1) Ber. C 48.96 H 4.80 Gef. C 48.99 H 4.81

*Umlagerung von 2k' zu 2k*: In einem NMR-Röhrchen wird eine 10proz. Lösung von **2k'** in Benzol im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometer auf 50 °C erwärmt. Die Umlagerung ist nach ca. 2.5 h beendet. Bei höherer Temperatur treten zusätzlich Signale im Bereich um  $\delta_{\text{TMS}} = 2.0$  auf, die auf Zersetzungsprodukte hindeuten.

Zur Gewinnung größerer Mengen von **2k** wird 1.0 g (3.4 mmol) eines Gemisches aus **2k'** und **2k** in 20 ml Benzol mehrere Stunden auf 45 °C erwärmt. Nach Einengen auf ca. 3 ml gibt man 50 ml Pentan zu und kühlt auf –20 °C. Dabei fallen 0.45 g (45%) hellgelbe Kristalle von **2k**, Schmp. 78–80 °C (Zers.) aus. – IR (Hexan):  $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$  2075, 2018, 1997  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr): 2000, 1645, 1455, 1370, 1260, 1190, 1150, 1065, 1030, 955, 930, 660, 615, 600, 545  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5, 6. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 7. – MS (70 eV):  $m/e = 294$  (0.2%,  $\text{M}^+$ ), 279 (0.4), 266 (30), 238 (21), 222 (9), 210 (21), 194 (6), 182 (16), 166 (100), 164 (39), 162 (29), 150 (20), 148 (24), 138 (39), 124 (41), 110 (37), 96 (27), 95 (39), 84 (40), 67 (21), 56 (43), 43 (14), 41 (25), 39 (18).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FeO}_5$  (294.1) Ber. C 48.96 H 4.80 Gef. C 48.74 H 4.84

Tab. 5. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) der Protonenresonanzsignale (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , i. TMS,  $-10^\circ\text{C}$ ) von **2a–k**, **3c**, **4c**. Die Bezifferung der Gerüstpositionen der Ferralactone bzw. der Ferralactame (s. u.) erfolgt einheitlich nach folgendem Schema:



Nr.	1a	1b	2	3	4a	4b
2a	4.07	4.07	4.94	4.94	3.73	2.98
2b	4.32	1.38 (Me)	4.66	4.96	3.76	3.01
2b'	1.39 (Me)	4.48	4.90	4.78	3.82	3.13
2c	3.92	4.17	2.04 (Me)	4.98	3.55	2.76
2d	3.90	3.90	4.63	1.95 (Me)	3.47	2.74
2e	3.90	3.90	4.60	4.77	1.76 (Me)	3.90
2f	4.30	1.35 (Me)	4.44	4.82	1.87 (Me)	4.21
2f'	1.33 (Me)	4.39	4.62	4.62	1.85 (Me)	4.16
2g	4.32	1.42 (Me)	4.86	5.74	3.79 (OMe)	3.55
2g'	1.37 (Me)	4.53	5.17	5.61	3.81 (OMe)	3.65
2h	1.43 (Me)	4.60	5.18	4.36	4.84	1.80 (Me)
2i	3.89	4.04	2.00 (Me)	2.15 (Me)	3.45	2.58
2j'	1.55 (Me)	1.68 (Me)	3.95	4.84	3.47	3.06
2j	1.40 (Me)	1.50 (Me)	4.83	4.83	3.85	3.14
2k'	1.55 (Me)	1.66 (Me)	3.36	4.52	2.02 (Me)	1.62 (Me)
2k	1.49 (Me)	1.56 (Me)	4.21	4.86	2.04 (Me)	1.95 (Me)
3c	1.43	3.68	2.27 (Me)	4.67	3.68	1.93
4c	3.04	4.74 ( $\text{C}_3\text{H}_5$ ) 3.52 4.96 ( $\text{C}_3\text{H}_5$ )	1.84 (Me)	4.96	3.60	1.40

Tab. 6. Protonenkopplungskonstanten (Hz), soweit sie aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , i. TMS,  $-10^\circ\text{C}$ ) von **2a–k**, **3c**, **4c** zu entnehmen sind

Nr.	$J_{1a,1b}$	$J_{1a,2}$	$J_{1b,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4a}$	$J_{3,4b}$	$J_{4a,4b}$
2a	-11.5	—	—	—	7.0	12.5	—
2b	7.0 (Me)	1.5	—	8.0	8.0	13.0	2.0
2b'	6.5 (Me)	—	5.0	—	6.0	12.0	1.0
2c	-12.0	—	—	—	8.0	13.0	2.0
2d	—	—	—	—	—	—	2.0
2e	—	—	—	8.0	—	11.5	6.0 (Me)
2f	6.5 (Me)	1.5	—	7.5	—	12.0	6.0 (Me)
2f'	6.5 (Me)	—	—	—	—	—	6.0 (Me)
2g	6.5 (Me)	1.0	—	9.0	—	11.0	—
2g'	6.0 (Me)	—	5.0	9.0	—	11.0	—
2h	6.5 (Me)	—	5.0	9.0	8.0	—	7.0 (Me)
2i	-11.5	—	—	—	—	—	2.0
2j'	—	—	—	8.0	9.0	13.0	1.0
2j	—	—	—	—	7.0	12.0	—
2k'	—	—	—	9.0	—	—	—
2k	—	—	—	9.0	—	—	—
3c	-10.0	—	—	—	8.0	11.0	3.0
4c	-11.0	—	—	—	8.0	11.0	2.5

Tab. 7. Chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm) der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von **2a**–**k** ( $\text{CDCl}_3$ )

Nr.	1	2	3	4	$\text{CH}_3$	CO
<b>2a</b>	64.67	76.88	93.26	57.65	–	203.42, 205.69, 206.73, 208.68
<b>2b</b>	71.16	82.02	92.16	57.84	23.98	203.29, 205.95, 206.34, 209.14
<b>2b'</b>	73.50	82.93	90.92	58.62	21.90	203.09, 205.76, 206.73, 208.94
<b>2c</b>	68.74	93.79	93.79	53.27	25.70	203.25, 205.97, 206.29, 207.91
<b>2d</b>	65.12	76.88	111.46	57.84	28.14	203.74, 206.60, 207.12
<b>2e</b>	64.99	70.77	94.24	78.90	21.22	204.26, 206.73, 207.45, 208.68
<b>2f</b>	71.49	76.51	93.52	79.03	20.88, 23.76	205.40, 207.74, 210.70
<b>2f'</b>	73.61	77.30	92.42	79.62	21.19, 21.81	203.94, 206.60, 209.14
<b>2g</b>	70.84	58.49	95.08	84.29	24.11 52.71 ( $\text{OCH}_3$ )	200.49, 202.96, 204.46, 208.10, 171.25 ( $\text{C}=\text{O}$ )
<b>2g'</b>	72.92	59.01	93.72	85.46	21.77 62.64 ( $\text{OCH}_3$ )	200.30, 203.03, 204.78, 207.90, 171.30 ( $\text{C}=\text{O}$ )
<b>2h</b>	72.40	77.08	87.54	87.54	22.36, 18.46	202.70, 206.28, 207.84, 209.14
<b>2i</b>	70.58	90.34	109.96	54.29	23.46, 24.24	204.65, 206.40, 207.34, 208.35
<b>2j'</b>	81.82	70.51	91.90	62.72	28.99, 29.31	202.77, 203.48, 205.69, 209.72
<b>2j</b>	78.96	87.87	90.73	58.62	29.51, 31.33	202.90, 204.46, 206.34, 209.72
<b>2k'</b>	81.56	65.32	88.19	120.49	26.26, 29.36, 29.79, 30.16	204.20, 204.98, 207.25, 210.18
<b>2k</b>	78.12	86.69	89.10	98.20	24.63, 29.77, 31.78, 34.05	203.55, 206.54, 207.97, 210.11

### 3. Reaktionen der Ferralactone **2** mit primären Aminen

**7d**: Nach 10 min Einleiten von Methylamin bei  $20^\circ\text{C}$  in eine Lösung von 0.10 g (0.40 mmol) **2c** in 20 ml wasserfreiem Ether wird das Lösungsmittel abgezogen.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Analyse des zurückbleibenden Öls zeigt, daß **2c** vollständig reagiert hat und nur **7d** entstanden ist. Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan liefert 0.10 g (95%), blaßgelbe Kristalle, Schmp.  $76-77^\circ\text{C}$ . – IR (Hexan):  $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$  2077, 2017, 1990  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr): 2900, 2060, 1975, 1580, 1480, 1440, 1430, 1405, 1385, 1355, 1315, 1240, 1200, 1100, 1060, 1035, 990, 950, 925, 918, 880, 800, 715, 660, 610, 600, 580  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>18</sup>):  $\delta_{\text{TMS}} = 3.24$  (1a-H;  $J_{1a,1b} = -12$ ;  $J_{1a,2} = 2.0$  Hz), 3.47 (1b-H;  $J_{1b,2} = 6.0$ ), 4.37 (2-H), 2.08 (C– $\text{CH}_3$ ), 3.58 (4a-H;  $J_{4a,4b} = 2.0$ ), 2.77 (4b-H), 2.62 (N $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>18</sup>):  $\delta_{\text{TMS}} = 59.2$  (C-1), 69.0 (C-2), 111.2 (C-3), 50.4 (C-4), 28.9 (C– $\text{CH}_3$ ), 30.9 (N $\text{CH}_3$ ); 210.6, 207.6, 204.1, 201.6 (CO). – MS (70 eV):  $m/e = 265$  (1%,  $\text{M}^+$ ), 237 (37), 209 (57), 181 (68), 166 (5), 153 (17), 151 (26), 125 (61), 124 (100),

110 (54), 98 (24), 97 (27), 96 (26), 84 (24), 82 (73), 68 (39), 67 (47), 56 (46), 53 (28), 42 (71), 41 (34), 39 (32).

$C_{10}H_{11}FeNO_4$  (265.1) Ber. C 45.43 H 4.18 N 5.28 Gef. C 45.04 H 4.18 N 5.27

**7c**: 100 mg (0.38 mmol) **7d** werden mit 1 ml flüssigem Methylamin umgesetzt.  $^1H$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen des Reaktionsprodukts zeigt, daß **7d** nach 1.5 h fast vollständig zu **7c** reagiert hat. Zur Gewinnung einer analysenreinen Probe wird die Lösung von **7c** bis zur öligem Konsistenz eingeeengt, mit Pentan geschüttelt und einige Tage auf  $-20^\circ C$  gekühlt, Ausb. 90 mg (90%) nahezu farblose Kristalle, Schmp.  $100-101^\circ C$ . – IR (Hexan):  $\nu(M)C\equiv O$  2076, 2016,  $1987\text{ cm}^{-1}$ ; (KBr): 2880, 2075, 2000, 1970, 1580, 1475, 1455, 1430, 1405, 1385, 1330, 1300, 1255, 1225, 1190, 1160, 1060, 970, 960, 950, 900, 800, 720, 665, 605, 575, 565,  $540\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) $^{18}$ :  $\delta_{TMS} = 4.84$  (3-H,  $J_{3,4a} = 8.0$ ,  $J_{3,4b} = 13.0$  Hz), 3.47 (4a-H,  $J_{4a,ab} = 2.0$  Hz), 3.42 (1a- und 1b-H), 2.64 (4b-H), 2.62 ( $NCH_3$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ) $^{18}$ :  $\delta_{TMS} = 55.3$  (C-1), 85.3 (C-2), 94.4 (C-3), 54.1 (C-4), 28.14 (C- $CH_3$ ), 30.9 ( $NCH_3$ ), 210.9, 207.9, 204.7, 201.7 (CO). – MS (70 eV):  $m/e = 265$  (1%,  $M^+$ ), 237 (7), 209 (14), 181 (19), 166 (2), 153 (7), 151 (12), 125 (100), 124 (24), 110 (51), 98 (7), 97 (10), 96 (19), 84 (7), 82 (40), 68 (78), 67 (93), 56 (13), 53 (35), 42 (63), 41 (28), 39 (28), 32 (51).

$C_{10}H_{11}FeNO_4$  (265.1) Ber. C 45.32 H 4.18 N 5.28 Gef. C 45.19 H 4.17 N 5.30

**7f**: Umsetzung von 0.10 g (0.38 mmol) **2h** mit Methylamin (s. o. bei **7d**) führt zu 0.10 g (95%) **7f**, farblose Kristalle, Schmp.  $62-63^\circ C$  (Pentan). – IR (Hexan):  $\nu(M)C\equiv O$  2073, 2013,  $1989\text{ cm}^{-1}$ ; (KBr): 2970, 2060, 1980, 1575, 1450, 1400, 1365, 1305, 1200, 1095, 1065, 1030, 1000, 825, 660, 610, 600,  $570\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) $^{18}$ :  $\delta_{TMS} = 4.65$  (3-H,  $J_{2,3} = 8.0$ ,  $J_{3,4b} = 12.0$  Hz), 3.96 (2-H), 3.81 (4b-H,  $J_{4a,4b} = 6.0$  Hz), 3.42 (1a-H,  $J_{1a,1b(CH_3)} = 6.0$ ,  $J_{1a,2} = 2.0$  Hz), 2.57 ( $NCH_3$ ), 1.27 (C- $CH_3$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ) $^{18}$ :  $\delta_{TMS} = 79.7$  (C-1), 70.1 (C-2), 94.0 (C-3), 52.24 (C-4), 21.2, 20.9 (C- $CH_3$ ), 29.3 ( $NCH_3$ ), 211.8, 208.1, 204.6, 200.9 (CO). – MS (70 eV):  $m/e = 279$  (2%,  $M^+$ ), 251 (15), 223 (9), 195 (37), 180 (1), 167 (5), 165 (1), 154 (1), 139 (15), 138 (13), 124 (58), 113 (12), 112 (4), 111 (6), 110 (5), 96 (20), 82 (56), 81 (10), 67 (72), 56 (16), 55 (8), 54 (13), 53 (10), 42 (16), 41 (21), 40 (21), 39 (18), 32 (100).

$C_{11}H_{13}FeNO_4$  (279.1) Ber. C 47.34 H 4.69 N 5.02 **7f**: Gef. C 47.28 H 4.85 N 4.96

**7f'**: Gef. C 47.34 H 4.68 N 5.02

**7f'**: In eine etherische Lösung von 0.10 g (0.38 mmol) **2f'** wird 10 min bei  $20^\circ C$  Methylamin eingeleitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit Pentan überschichtet. Bei  $-20^\circ C$  bilden sich gelbe Kristalle von **7f'**, Ausb. 0.10 g (95%), Schmp.  $57-58^\circ C$ . – IR (Hexan):  $\nu(M)C\equiv O$  2073, 2014,  $1990\text{ cm}^{-1}$ ; (KBr): 2980, 2040, 1980, 1580, 1450, 1400, 1365, 1320, 1300, 1220, 1160, 1070, 1030, 980, 930, 860, 815, 750, 660, 610, 600,  $575\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) $^{18}$ :  $\delta_{TMS} = 4.48$  (2-, 3-H,  $J_{1b,2} = 6.0$  Hz), 3.87 (4b-H,  $J_{3,4b} = 12.0$  Hz), 3.53 (1b-H,  $J_{1a,1b(CH_3)} = 6.5$  Hz), 2.54 ( $NCH_3$ ), 1.84 (C- $CH_3$ , 4a), 1.26 (C- $CH_3$ , 1a). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ) $^{18}$ :  $\delta_{TMS} = 79.9$  (C-1), 72.0 (C-2), 92.3 (C-3), 56.1 (C-4), 22.5, 21.1 (C- $CH_3$ ), 30.6 ( $NCH_3$ ), 211.2, 208.2, 204.6, 202.9 (CO). – MS (70 eV):  $m/e = 279$  (1%,  $M^+$ ), 251 (29), 223 (32), 195 (82), 180 (7), 167 (13), 165 (7), 139 (25), 138 (43), 124 (96), 113 (18), 112 (9), 111 (11), 110 (13), 96 (46), 82 (61), 67 (100), 56 (54), 55 (21), 53 (21), 42 (36), 41 (36), 40 (11), 39 (32), 32 (50).

#### 4. Reaktionen von **2j'** und **2j** mit Triphenylphosphan

**8**: In einem NMR-Röhrchen wird die Lösung von 0.10 g (0.38 mmol) **2j** in 1 ml  $CDCl_3$  mit 0.10 g (0.38 mmol) Triphenylphosphan versetzt, auf  $50^\circ C$  erwärmt und der Reaktionsverlauf durch kontinuierliches Registrieren der  $^1H$ -NMR-Spektren beobachtet. Innerhalb von 2 h ist das Ausgangsmaterial verbraucht, während Signale von **8** neu auftauchen. Zur Isolierung des Produkts wird die Reaktionsmischung dünnschichtchromatographisch an Kieselgel mit Ether aufgetrennt. Aus der zweiten gelben Zone läßt sich **8** mit  $CH_2Cl_2$  extrahieren. Goldgelbe Kristalle nach

Überschichtung mit Pentan, Ausb. 0.15 g (80%), Schmp. 144–147 °C (Zers.). – IR (Hexan):  $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$  2027, 1957  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr): 2980, 2000, 1940, 1640, 1475, 1430, 1370, 1360, 1090, 1000, 955, 740, 695, 670, 650, 590, 550  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>18</sup>:  $\delta_{\text{TMS}} = 1.27, 1.42$  ( $\text{CH}_3$ ); 4.08 (2-, 3-H), 3.08 (4a-H,  $J_{3,4a} = 7.0$ ,  $J_{4a,4b} = 2.0$  Hz), 2.90 (4b-H,  $J_{3,4b} = 12.0$  Hz), 7.4 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>18</sup>:  $\delta_{\text{TMS}} = 216.6$  (d, 20.6 Hz,  $\text{FeC}\equiv\text{O}$ ), 214.2 (d, 19.1 Hz,  $\text{FeC}\equiv\text{O}$ ), 210.0 (d, 44.1 Hz,  $\text{>C=O}$ ), 132.7 (d, 10.3 Hz, ipso-Phenyl-C), 131.1 (d, 13.2 Hz,  $\alpha$ -Phenyl-C), 130.8 (d,  $\gamma$ -Phenyl-C), 128.9 (d, 8.8 Hz,  $\beta$ -Phenyl-C), 91.1, 88.1, 78.2 (C-2, -3, -4), 57.0 (s, C-1), 31.5, 29.5 (C– $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{FeO}_4\text{P}$  (500.3) Ber. C 64.82 H 5.04 Gef. C 64.03 H 5.03

9: In einem NMR-Röhrchen wird bei –20 °C eine Lösung von 0.10 g (0.38 mmol) **2j'** in 0.6 ml  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$  mit einer konzentrierten Lösung von 0.10 g (0.38 mmol) Triphenylphosphan in  $\text{CDCl}_3$  versetzt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 0 °C zeigt ausschließlich Signale von **9**. – IR (KBr): 2000, 1900, 1630. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>18</sup>:  $\delta_{\text{TMS}} = 0.68, 1.30$  ( $\text{CH}_3$ ), 3.12 (2-H,  $J_{2,3} = 8$ ), 2.27 (3-H,  $J_{3,4a} = J_{3,4b} = 10$  Hz), 3.96 (4-H,  $J_{P,4a} \approx J_{P,4b} = 14$ ), 3.00, 3.96 (4a-, 4b-H), 7.26 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>18</sup>:  $\delta_{\text{TMS}} = 118.8$  (ipso-Phenyl-C;  $J_{P,C} = 83.8$  Hz), 130.7 ( $\beta$ -Phenyl-C,  $J_{P,C} = 11.8$  Hz), 133.9 ( $\alpha$ -Phenyl-C,  $J_{P,C} = 10.3$  Hz), 135.4 ( $\gamma$ -Phenyl-C), 35.4 (C-4,  $J_{P,C} = 30.9$  Hz), 69.5 (C-3), 31.6 (C-2,  $J_{P,C} = 7.4$  Hz), 78.9 (C-1), 30.6, 29.1 (C– $\text{CH}_3$ ), 219.3, 218.5, 216.6, 216.4 (CO). – Ein Massenspektrum konnte wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung nicht erhalten werden.

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{FeO}_5\text{P}$  (528.4) Ber. C 63.64 H 4.77 Gef. C 64.01 H 5.10

Wird die Lösung von **9** 0.5 h auf 50 °C erwärmt, so tritt vollständige Umlagerung zu **8** ein.

### 5. Reaktionen der Ferralactone **2** mit $\text{HO}^\ominus$

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Man läßt eine  $10^{-2}$  M Lösung des entsprechenden Ferralactons in einer 2:1-Mischung aus Methanol und gesättigter wäßriger Bariumhydroxidlösung 15 h bei 20 °C stehen, verdünnt dann mit der vierfachen Menge Wasser und extrahiert 3× mit je 10 ml Pentan. Nach Trocknen der Pentanextrakte mit Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende gelbe Öl NMR-spektroskopisch analysiert.

*Tricarbonyl(trans-1,3-pentadien)eisen (10b)*<sup>19</sup>: Aus 0.10 g (0.40 mmol) **2b'** bzw. **2e** Ausb. 0.050 g (62%) bzw. 0.07 g (85%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>18</sup>:  $\delta_{\text{TMS}} = 1.18$  ( $\text{CH}_3$ ), 0.82 (1b-H,  $J_{1b,\text{CH}_3} = 6.0$ ,  $J_{1b,2} = 12.0$  Hz), 4.70 (2-, 3-H), 1.42 (4a-H,  $J_{3,4a} = 6.0$  Hz), 0.04 (4b-H,  $J_{3,4b} = 8.0$ ,  $J_{4a,4b} = 2.0$  Hz).

*Tricarbonyl(trans,trans-2,4-hexadien)eisen (10f)*: Aus 0.15 g (0.56 mmol) **2f'** Ausb. 0.070 g (55%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>18</sup>:  $\delta_{\text{TMS}} = 1.24$  (1- $\text{CH}_3$ ), 0.86 (1b-, 4b-H,  $J_{1b,\text{CH}_3} = 6.0$ ,  $J_{1b,2} = 13.0$  Hz), 4.56 (2-, 3-H), 1.24 (4- $\text{CH}_3$ ,  $J_{4b,\text{CH}_3} = 6.0$ ,  $J_{4b,3} = 13.0$  Hz).

*Tricarbonyl(cis,trans-2,4-hexadien)eisen (10f')*. Aus 0.15 g (0.56 mmol) **2h** Ausb. 0.050 g (40%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>18</sup>: 1.27 (1- $\text{CH}_3$ ), 2.26 (1b-H,  $J_{1b,\text{CH}_3} = 6$  Hz), 4.64 (2-, 3-H), 0.90 (4- $\text{CH}_3$ ), 2.26 (4a-H,  $J_{4a,\text{CH}_3} = 6$  Hz).

### 6. Carbonylierung von Ferralactonen **2** in Benzol

*Allgemeine Arbeitsweise:* Ein 50-ml-Autoklav mit 2 ml 10proz. Benzollösung des Ferralactons in einem Zentrifugenglas wird zur Verdrängung der Luft zweimal mit je 50 bar Kohlenmonoxid gefüllt und entspannt. Anschließend wird unter 200 bar 15–18 h auf 75 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion werden die gasförmigen Produkte zur Bestimmung von  $\text{CO}_2$  durch eine wäßrige  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung geleitet. Die Reaktionslösung wird auf genau 5 ml verdünnt und die Ausbeute gaschromatographisch durch Vergleich mit Eichlösungen bestimmt. Gegebenenfalls wird präparativ-gaschromatographisch isoliert. Zur Überprüfung des Ergebnisses dienen die Integra-

tion der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zusammen mit den jeweils ausgewogenen Mengen lösungsmittelfreier Reaktionsproduktmischungen.

*3,6-Dihydro-2H-pyran-2-on (12a)*, *5,6-Dihydro-2H-pyran-2-on (12a')* und *3,4-Dihydro-2H-pyran-2-on (12a'')*: 1.00 g (4.20 mmol) **2a**, 7.5 ml Benzol, 75 °C, 300 bar CO, 18 h: 0.34 g gelbes Öl, Gesamtausb. 80%, **12a**, **12a'**, **12a''** im Verhältnis 3.3:6.2:1.

**12a**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 3.13$  (m, 2H, 3-H), 4.92 (m, 2H, 6-H), 5.92 (m, 2H, 4-, 5-H). – GC (Säule III/Bed. B): 10.3 min; (Säule VII/Bed. C): 13.9 min. – MS (80 eV):  $m/e = 98$  (18%,  $\text{M}^+$ ), 70 (100), 68 (21), 55 (6), 54 (17), 53 (12), 52 (9), 51 (6), 50 (9), 44 (52), 42 (57), 41 (57), 39 (64).

**12a'**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 2.46$  (m, 2H, 5-H), 4.42 (t, 2H, 6-H), 6.00 (dd, 1H, 3-H), 6.98 (m, 1H, 4-H);  $J_{3,4} = 10.0$ ,  $J_{5,6} = 6.0$  Hz. – GC (Säule III/Bed. B): 12.9 min; (Säule VII/Bed. C): 14.8 min. – MS (80 eV):  $m/e = 98$  (36%,  $\text{M}^+$ ), 68, 32 (3).

**12a''**:  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol):  $\delta_{\text{TMS}} = 2.10$  (t, 3-H). – GC (Säule VII/Bed. C): 11.2 min. – MS (80 eV):  $m/e = 98$  (54%,  $\text{M}^+$ ), 70 (38), 55 (28), 42 (100), 32 (34).

*3,6-Dihydro-5-methyl-2H-pyran-2-on (12c)*, *5,6-Dihydro-5-methyl-2H-pyran-2-on (12c')* und *3,4-Dihydro-5-methyl-2H-pyran-2-on (12c'')*: 0.20 g (0.79 mmol) **2c**, 2.5 ml Benzol, 75 °C, 300 bar CO, 17h: 0.09 g gelbes Öl, Gesamtausb. 99%, **12c**, **12c'**, **12c''** im Verhältnis 3.1:2.4:1.0.

**12c**: Sdp. 53–54 °C/0.1 Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4762$ . – IR (Film): 2900, 1735, 1450, 1400, 1340, 1210, 1170 (sh), 1070, 1050, 980, 940, 910, 790, 730  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{TMS}} = 1.73$  (s breit, 3H, Me), 3.02 (m, 2H, 3-H), 4.74 (m, 2H, 6-H), 5.50 (m, 1H, 4-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 17.9$  (Me), 29.9 (C-3), 71.9 (C-6), 116.0 (C-4), 130.0 (C-5), 169.0 (C-2). – GC (Säule VII/Bed. G): 23.4 min; (Säule III/Bed. B): 15.2 min; (Säule III/Bed. A): 17.1 min. – MS (80 eV):  $m/e = 112$  (78%,  $\text{M}^+$ ), 110 (49), 97 (34), 95 (20), 94 (45), 84 (59), 69 (45), 68 (43), 67 (44), 66 (18), 65 (18), 56 (34), 55 (89), 53 (67), 44 (78), 43 (31), 42 (36), 41 (58), 40 (36), 39 (100), 32 (67).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$  (112.1) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 63.90 H 7.31

**12c'**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 1.13$  (d, 3H, Me), 1.95 (m, 1H, 5-H), 4.03 und 4.40 (2dd, je 1H, 6-H), 5.93 (dd, 1H, 3-H), 6.80 (dd; 1H, 4-H);  $J_{3,4} = 10.0$ ,  $J_{4,5} = 4.0$ ,  $J_{5,5\text{-Me}} = 7.0$ ,  $J_{5,6} = 5.0$  und 8.0,  $J_{6,6'} = 12.0$  Hz. – GC (Säule VII/Bed. G): 19.8 min. – MS (80 eV):  $m/e = 112$  (9%,  $\text{M}^+$ ), 97 (7), 94 (3), 84 (49), 82 (100), 81 (30), 69 (7), 68 (3), 67 (6), 56 (40), 55 (34), 54 (45), 53 (21), 44 (10), 43 (5), 42 (7), 41 (13), 40 (7), 39 (47), 32 (13).

**12c''**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 6.30$  (m, 6-H). – GC (Säule VII/Bed. G): 16.7 min. – MS (80 eV):  $m/e = 112$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 97 (12), 84 (36), 69 (55), 56 (27), 55 (42), 43 (55), 42 (97), 41 (76), 40 (9), 39 (24), 32 (15).

*3,6-Dihydro-4,5-dimethyl-2H-pyran-2-on (12i)* und *5,6-Dihydro-4,5-dimethyl-2H-pyran-2-on (12i')*: 0.20 g (0.75 mmol) **2i**, 2 ml Benzol, 75 °C, 300 bar CO, 16h: 0.09 g gelbes Öl, Gesamtausb. 90%, **12i**: **12i'** im Verhältnis 1:1.

**12i**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 1.72$  (s, 6H, 4-Me und 5-Me), 2.98 (m, 2H, 3-H), 4.70 (m, 2H, 6-H). – GC (Säule III/Bed. B): 15.9 min. – MS (80 eV):  $m/e = 126$  (36%,  $\text{M}^+$ ), 111 (12), 108 (15), 96 (100), 81 (45), 67 (45), 53 (24), 41 (27), 39 (30).

**12i'**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 1.20$  (d, 3H, 5-Me), 2.00 (s, 3H, 4-Me), 4.10 und 4.40 (2d, je 1H, 6-H), 5.76 (s breit, 1H, 3-H);  $J_{5,5\text{-Me}} = 7.0$ ,  $J_{5,6} = 4.5$  und 4.0,  $J_{6,6} = 11.0$  Hz. – GC (Säule III/Bed. B): 16.7 min. – MS (80 eV):  $m/e = 126$  (63%,  $\text{M}^+$ ), 111 (11), 108 (21), 98 (29), 96 (16), 83 (79), 69 (55), 67 (58), 55 (34), 53 (24), 41 (100), 39 (55).

*5,6-Dihydro-6-methyl-2H-pyran-2-on (12b')*, *trans-1,3-Pentadien (11b)* und *Kohlendioxid*: 0.10 g (0.40 mmol) **2b'**, 2.5 ml Benzol, 75 °C, 220 bar CO, 17h: 0.04 g gelbes Öl, 10 mg  $\text{BaCO}_3$ .



**12b'**: Ausb. 65%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 1.42$  (d, 3H, Me), 2.32 (m, 2H, 5-H), 4.46 (m, 1H, 6-H), 5.98 (d, 1H, 3-H), 6.84 (m, 1H, 4-H). – GC (Säule III/Bed. B): 14.2 min. – MS (80 eV):  $m/e = 112$  (2%,  $\text{M}^+$ ), 97 (14), 94 (2), 84 (1), 69 (100), 44 (29), 43 (26), 42 (15), 41 (19), 40 (42), 39 (28), 32 (9).

**11b**: Ausb. ca. 5%, gaschromatographisch identifiziert durch Zumischen authentischen Materials.

*3,6-Dihydro-3-methyl-2H-pyran-2-on* (**12e**), *5,6-Dihydro-3-methyl-2H-pyran-2-on* (**12e'**), **11b** und Kohlendioxid: 0.09 g (0.36 mmol) **2e**, 2.0 ml Benzol, 75°C, 300 bar  $\text{CO}$ , 16h: ca. 0.04 g gelbes Öl, 10 mg  $\text{BaCO}_3$ .

**12e**: Ausb. 62%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 1.38$  (d, 3H, Me), 3.04 (m, 1H, 3-H), 4.84 (m, 2H, 6-H), 5.83 (m, 2H, 4- und 5-H). – GC (Säule III/Bed. B): 12.8 min. – MS (80 eV):  $m/e = 112$  (9%,  $\text{M}^+$ ), 97 (1), 94 (3), 82 (5), 67 (13), 55 (9), 54 (9), 53 (7), 44 (51), 39 (16), 32 (100).

**12e'**: Ausb. 5%. – GC (Säule III/Bed. B): 13.8 min. – MS (80 eV):  $m/e = 112$  (22%,  $\text{M}^+$ ), 97 (5), 94 (5), 82 (16), 67 (23), 54 (23), 44 (51), 39 (22), 32 (100).

**11b**: Ausb. ca. 5%, gaschromatographisch identifiziert durch Zumischen authentischen Materials.

*3,6-Dihydro-6,6-dimethyl-2H-pyran-2-on* (**12j**), *5,6-Dihydro-6,6-dimethyl-2H-pyran-2-on* (**12j'**) und *4-Methyl-1,3-pentadien* (**11j**): 0.10 g (0.38 mmol) **2j**, 2.0 ml Benzol, 115°C, 300 bar  $\text{CO}$ , 17.5 h: 0.05 g gelbes Öl, 10 mg  $\text{BaCO}_3$ .

**12j**: Ausb. 25%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 1.44$  (s, Me), 3.00 (m, 2H, 3-H), 5.77 (m, 2H, 4- und 5-H). – GC (Säule III/Bed. B): 11.5 min. – MS (80 eV):  $m/e = 126$  (6%,  $\text{M}^+$ ), 111 (68), 98 (11), 83 (56), 67 (29), 55 (44), 43 (98), 41 (51), 39 (54), 32 (100).

**12j'**: Ausb. 50%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 1.44$  (s, Me), 2.42 (m, 2H, 5-H), 6.00 (d, 1H, 3-H), 6.75 (m, 1H, 4-H). – GC (Säule III/Bed. B): 13.1 min. – MS (80 eV):  $m/e = 126$  (1%,  $\text{M}^+$ ), 111 (14), 68 (93), 43 (100), 32 (27).

**11j**: Ausb. ca. 10%, gaschromatographisch identifiziert durch Zumischen authentischen Materials.

*3,6-Dihydro-3,6-dimethyl-2H-pyran-2-on* (**12f**): 0.20 g (0.75 mmol) **2f'**, 2.0 ml Benzol, 90°C, 300 bar  $\text{CO}$ , 17 h: 0.08 g gelbes Öl (75%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 1.34$  (d, 3H, 3-Me), 1.42 (d, 3H, 6-Me), 3.04 (m, 1H, 3-H), 5.02 (m, 1H, 6-H), 5.75 (m, 4- und 5-H);  $J_{3,3-\text{Me}} = 7.0$ ,  $J_{6,6-\text{Me}} = 7.0$  Hz. – GC (Säule II/Bed. A): 7.7 min. – MS (80 eV):  $m/e = 126$  (2%,  $\text{M}^+$ ), 111 (8), 98 (10), 83 (21), 67 (31), 55 (23), 54 (18), 44 (25), 43 (100), 41 (23), 39 (27).

*trans,trans-2,4-Hexadiensäure-methylester* (**11g**) und *Tricarbonyl(trans,trans-2,4-hexadiensäure-methylester)eisen* (**10g**): 0.25 g (0.80 mmol) **2g'**, 2.5 ml Benzol, 120°C, 300 bar  $\text{CO}$ , 18h: 0.10 g gelbes Öl, 0.06 g (0.30 mmol)  $\text{BaCO}_3$  (38%).

**11g**: Ausb. 45%, gaschromatographisch identifiziert durch Zumischen authentischen Materials. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 1.85$  (d, 6-H), 3.68 (s, OMe), 5.66 (d, 2-H), 6.10 (m, 4- und 5-H), 7.10 (m, 3-H). – GC (Säule I/Bed. C): 6.5 min. – MS (80 eV):  $m/e = 126$  (39%,  $\text{M}^+$ ), 111 (75), 95 (57), 83 (7), 81 (2), 78 (7), 67 (100), 66 (31), 65 (28), 59 (8), 55 (10), 53 (6), 52 (5), 51 (7), 50 (5), 41 (86), 39 (61).

**10g**: Ausb. 20%, identifiziert durch Vergleich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit dem einer Originalprobe und gaschromatographisch durch Zumischen von authentischem Material. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{TMS}} = 0.92$  (d, 5-H), 1.43 (s, 6-H), 3.56 (s, OMe), 3.65 (d, 2-H), 5.18 (dd, 4-H), 5.74

(dd, 3-H). – GC (Säule I/Bed. C): 12.2 min. – MS (80 eV):  $m/e = 126$  (40%,  $M^+ - Fe(CO)_3$ ), 111 (80), 95 (58), 83 (5), 81 (4), 79 (3), 67 (100), 66 (29), 65 (26), 59 (10), 55 (10), 53 (8), 41 (60), 39 (40).

**2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (11k)**: 0.81 g (2.76 mmol) **2k**, 7.0 ml Benzol, 75 °C, 300 bar CO, 5 h: 0.34 g (63%) BaCO<sub>3</sub>, farbloses Öl, Ausb. 89%, identifiziert durch Vergleich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums und der gaschromatographischen Retentionszeit mit authentischem Material. – <sup>1</sup>H-NMR (Benzol):  $\delta_{TMS} = 1.80$  (2s, 12H, CH<sub>3</sub>), 6.10 (s, 2H, 3-, 4-H). – GC (Säule VII/Bed. C): 6.8 min. – MS (80 eV):  $m/e = 110$  (63%,  $M^+$ ), 95 (100), 93 (16), 91 (9), 8 (14), 79 (13), 77 (13), 67 (60), 55 (31), 53 (15), 41 (30), 39 (16).

### 7. Carbonylierung der Ferralactone **2** in Methanol

Zur allgemeinen Arbeitsweise siehe entsprechende Carbonylierungsexperimente in Benzol.

**12a**, **12a'** und **4-Methoxy-2-buten-1-ol (13a)**: 0.30 g (1.26 mmol) **2a**, 2.6 ml Methanol, 50 °C, 200 bar CO, 16 h: 0.13 g gelbes Öl, **12a** und **12a'** (40%) im Verhältnis 3.3:1.

**13a**: Ausb. 45%. – GC (Säule III/Bed. A): 9.8 min. – MS (80 eV):  $m/e = 84$  (17%,  $M^+ - H_2O$ ), 71 (73), 70 (34), 69 (29), 60 (12), 57 (10), 56 (13), 54 (8), 53 (20), 52 (19), 45 (49), 41 (100), 39 (53), 33 (31), 31 (32).

**12c** und **12c'**: 0.20 g (0.79 mmol) **2c**, 2.5 ml Methanol, 75 °C, 300 bar CO, 18 h: 0.09 g gelbes Öl, **12c** und **12c'** (83%) im Verhältnis 3.9:1.

**12i** und **12i'**: 0.15 g (0.56 mmol) **2i**, 2.5 ml Methanol, 75 °C, 300 bar CO, 16 h: 0.08 g gelbes Öl, **12i** und **12i'** (80%) im Verhältnis 2.3:1.

**12b'** und **5-Methoxy-3-penten-2-ol (13b)**: 0.15 g (0.60 mmol) **2b'**, 2.5 ml Methanol, 75 °C, 300 bar CO, 16 h: ca. 0.07 g gelbes Öl. **12b**: Ausb. 15%. **13b**: Ausb. 50%, GC (Säule III/Bed. B): 10.2 min. – MS (80 eV):  $m/e = 101$  (2%,  $M^+ - CH_3$ ), 84 (8), 71 (6), 69 (25), 59 (100), 58 (60), 45 (62), 43 (96), 42 (15), 41 (21), 33 (3), 31 (8).

**4-Methoxy-2-penten-1-ol (13e)**: 0.15 g (0.60 mmol) **2e**, 2.5 ml Methanol, 75 °C, 220 bar CO, 16 h: 0.07 g gelbes Öl (70%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{TMS} = 1.22$  (d, 5-H), 2.72 (s breit, OH), 3.20 (s, OMe), 3.75 (m, 4-H), 4.10 (m, 1-H), 5.54 (dd, 3-H), 5.80 (dt, 2-H);  $J_{1,2} = 5.0$ ,  $J_{2,3} = 15.0$ ,  $J_{3,4} = 6.0$ ,  $J_{4,5} = 6.0$  Hz. – GC (Säule III/Bed. B): 10.7 min. – MS (80 eV):  $m/e = 101$  (9%,  $M^+ - CH_3$ ), 98 (7), 85 (100), 84 (14), 83 (17), 82 (16), 81 (16), 69 (43), 68 (49), 67 (77), 66 (23), 65 (26), 59 (48), 55 (89), 53 (61), 43 (68), 41 (85), 39 (75), 31 (98).

**12j**, **12j'** und **5-Methoxy-2-methyl-3-penten-2-ol (13j)**: 0.15 g (0.56 mmol) **2j**, 2.5 ml Methanol, 100 °C, 300 bar CO, 20 h: 0.07 g gelbes Öl, **12j** und **12j'** (65%) im Verhältnis 4.0:1.0.

**13j**: Ausb. 20%, GC (Säule III/Bed. B): 12.0 min. – MS (80 eV):  $m/e = 115$  (4%,  $M^+ - CH_3$ ), 112 (2), 98 (4), 97 (8), 85 (18), 83 (49), 70 (14), 67 (13), 61 (16), 59 (25), 55 (30), 45 (18), 43 (100), 41 (45), 39 (18), 32 (32).

**trans-5-Methoxy-3-hexen-2-ol (13f)**: 1.00 g (3.67 mmol) **2f'**, 7.0 ml Methanol, 300 bar CO, 75 °C, 15 h: 0.50 g gelbes Öl (75%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{TMS} = 1.24$  (d, 3H, 6-H), 1.30 (d, 3H, 1-H), 3.26 (s, 3H, OMe), 3.30 (1H, OH), 3.72 (dq, 1H, 5-H), 4.28 (dq, 1H, 2-H), 5.48 (dd, 1H, 4-H), 5.72 (dd, 1H, 3-H);  $J_{1,2} = 6.0$ ,  $J_{2,3} = 5.0$ ,  $J_{3,4} = 15.0$ ,  $J_{4,5} = 6.0$ ,  $J_{5,6} = 6.0$  Hz. – GC (Säule I/Bed. A): 6.0 min. – MS (80 eV):  $m/e = 115$  (5%,  $M^+ - CH_3$ ), 112 (2), 98 (3), 97 (3), 86 (6), 85 (29), 83 (15), 82 (5), 79 (5), 75 (8), 71 (5), 67 (9), 59 (24), 55 (31), 53 (8), 45 (17), 43 (100), 41 (26), 39 (12), 31 (15).

**trans-5-Methoxy-2,5-dimethyl-3-hexen-2-ol (13k)**: 0.15 g (0.51 mmol) **2k**, 2.5 ml Methanol, 70 °C, 220 bar CO, 16 h: 0.08 g gelbes Öl (90%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{TMS} = 1.33$  (s, 6H,

CH<sub>3</sub>), 12.6 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s breit, 1H, OH), 3.14 (s, 3H, OMe), 5.59 (d, 1H, 4-H), 5.79 (d, 1H, 3-H);  $J_{3,4} = 16.0$  Hz. – GC (Säule III/Bed. B): 9.3 min. – MS (80 eV):  $m/e = 143$  (18%,  $M^+ - CH_3$ ), 125 (10), 111 (27), 99 (7), 95 (5), 93 (14), 91 (10), 85 (7), 83 (13), 77 (9), 75 (6), 73 (20), 69 (14), 67 (11), 59 (10), 55 (22), 43 (100).

#### 8. Protonierung von 2j' und 2j

Zu einer Lösung von 20 mg 2j' bzw. 2j in 0.5 ml [D<sub>6</sub>]Aceton in einem NMR-Röhrchen gibt man bei -10°C 1 ml CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D. Die Probe von 2j' weist bei 0°C nach 1 min das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 14j' auf. – <sup>1</sup>H-NMR<sup>18</sup>):  $\delta_{TMS} = 1.70, 1.60$  (CH<sub>3</sub>), 4.54 (2-H,  $J_{2,3} = 11.0$  Hz), 5.88 (3-H,  $J_{3,4a} = 7.0, J_{3,4b} = 12.0$  Hz), 4.04 (4a-H,  $J_{4a,4b} = 1.5$  Hz), 3.02 (4b-H). Die Lösung von 14j' wird auf 50°C erwärmt. Nach 40 min ist eine vollständige Dehydratisierung zu 15j' eingetreten. – <sup>1</sup>H-NMR<sup>18</sup>):  $\delta_{TMS} = 5.52, 5.40$  (=CH<sub>2</sub>,  $J = 1.0$  Hz), 1.09 (CH<sub>3</sub>), 4.25 (2-H,  $J_{2,3} = 13.0$  Hz), 5.50 (3-H,  $J_{3,4a} = 8.0, J_{3,4b} = 13.0$ ), 4.50 (4a-H,  $J_{4a,4b} = 1.5$  Hz), 2.57 (4b-H). Die Lösung von 2j zeigt zunächst das unveränderte Spektrum des Ausgangsmaterials. Erst bei 60°C treten Signale von 14j auf. Nach 30 min ist die Reaktion beendet. – <sup>1</sup>H-NMR<sup>18</sup>):  $\delta_{TMS} = 1.58, 1.50$  (CH<sub>3</sub>), 5.75 (2-H,  $J_{2,3} = 7.5$ ), 5.25 (3-H,  $J_{3,4a} = 9.0, J_{3,4b} = 14.0$  Hz), 4.90 (4a-H,  $J_{4a,4b} = 1.5$  Hz), 3.82 (4b-H). – Die Lösung ist bei 60°C mindestens 1 h stabil.

#### 9. Carbonylierung von 1c mit Übergangsmetallkatalysatoren

Zur allgemeinen Arbeitsweise vgl. Carbonylierung der Ferralactone.

**Carbonylierung von 1c mit [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhBr]<sup>20</sup>:** 206 mg (2.46 mmol) 1c, 2.5 ml CCl<sub>4</sub>, 23 mg (0.02 mmol) [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhBr], 300 bar CO, 90°C, 17.5 h. Ausb. 18% 17c. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta_{TMS} = 1.70$  (s, 3H, 2-Me), 1.95 (d, 3H, 4-H), 6.44 (q m. Feinaufsp., 1H, 3-H), 9.30 (s, 1H, 1-H). – GC (Säule III/Bed. A): 5.9 min. – MS (80 eV):  $m/e = 84$  (100%,  $M^+$ ), 55 (100), 41 (34), 39 (38), 32 (27), 29 (72).

#### Carbonylierung von 1c mit Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> bzw. Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>/LiBr

202 mg (2.41 mmol) 1c, 2.5 ml THF, 35 mg (0.12 mmol) Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, 200 bar CO, 75°C, 17 h. Ausb. 6% 12c, 57% 17c, 1% 11c. 212 mg (2.52 mmol) 1c, 2.5 ml THF, 35 mg (0.12 mmol) Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, ca. 50 mg LiBr, 200 bar CO, 75°C, 17 h. Ausb. 86% 12c, 1% 17c, 1% 11c. Die Katalysatorkonzentration läßt sich bis auf 0.5 mol-% senken; mit ca. 5–10 mol-% Katalysator kann vollständiger Umsatz schon nach ca. 5 h erreicht werden.

**Darstellung von 12c in präparativem Maßstab:** Eine Mischung von 50.00 g (595 mmol) 1c, 600 ml THF, 1.75 g (5.9 mmol) Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> und 3.00 g LiBr wird ca. 15 h in einem 1-l-Edelstahlautoklaven unter 200 bar Kohlenmonoxid bei 75°C gerührt. Nach Abkühlen und Entspannen wird filtriert, im Rotationsverdampfer eingengt und destilliert, Sdp. 53–54°C/0.1 Torr, Ausb. 55–60 g (80–90%).

**Carbonylierung von 1c mit Pd(acac)<sub>2</sub> bzw. Pd(acac)<sub>2</sub>/PPH<sub>3</sub>:** 200 mg (2.38 mmol) 1c, 2.5 ml THF, 36 mg (0.11 mmol) Pd(acac)<sub>2</sub>, 200 bar CO, 75°C, 17 h. Ausb. 1% 12c, 71% 17c. 208 mg (2.48 mmol) 1c, 2.5 ml THF, 36 mg (0.11 mmol) Pd(acac)<sub>2</sub>, 60 mg (0.22 mmol) Ph<sub>3</sub>P, 200 bar CO, 75°C, 8 h. Ausb. 40% 12c, 1% 17c.

**Carbonylierung von 1c mit [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> bzw. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>RuCl<sub>2</sub>:** 500 mg (5.95 mmol) 1c, 4.0 ml CCl<sub>4</sub>, 40 mg (0.13 mmol) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, 200 bar CO, 80°C, 16 h. Ausb. 80% 17c. 203 mg (2.42 mmol) 1c, 2.5 ml CCl<sub>4</sub>, 15 mg (0.06 mmol) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>RuCl<sub>2</sub>], 200 bar CO, 75°C, 18 h. Ausb. 58% 17c.

**Carbonylierung von 1c mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>:** 212 mg (2.52 mmol) 1c, 2.5 ml Benzol, 80 mg (0.23 mmol) Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, 200 bar CO, 85°C, 20 h. Ausb. 37% 12c, 13% 17c, 19% 11c.

**Literatur**

- 1) 7. Mitteil.: *R. Aumann* und *J. Knecht*, Chem. Ber. **111**, 3927 (1978). Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.
- 2) *R. Ruden* und *R. Bonjouklian*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6892 (1975); *P. Goebel* und *K. Clauß*, Liebigs Ann. Chem. **722**, 122 (1969); *E. Moriconi* und *W. Meyer*, J. Org. Chem. **36**, 2841 (1971).
- 3) *R. Aumann* und *H. Ring*, Angew. Chem. **89**, 47 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 50 (1977).
- 4) *R. Aumann*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2631 (1974); Chem. Ber. **108**, 1974 (1975).
- 5) *R. Aumann*, *K. Fröhlich* und *H. Ring*, Angew. Chem. **86**, 309 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 275 (1974); *Kan-Nan Chen*, *R. Moriarty*, *B. DeBoer* und *M. Churchill*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5602 (1975).
- 6) *R. Aumann*, unveröffentlicht.
- 7) *Y. Becker*, *A. Eisenstadt* und *Y. Shvo*, Tetrahedron **32**, 2123 (1976); **30**, 839 (1974); *H. Ring*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1974.
- 8) Vgl. z. B. *R. Aumann*, Chem. Ber. **109**, 168 (1976); Lit. <sup>1)</sup>.
- 9) *T. Whitesides*, *R. Arhart* und *W. Slaven*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5792 (1973); *D. Gibson* und *R. Vonnahme*, ebenda **94**, 5090 (1972).
- 10) *C. Krüger*, *B. L. Barnett* und *D. J. Brauer*, Structure and Bonding in Organic Iron Compounds, The Organic Chemistry of Iron, Vol. 1, Academic Press, New York-San Francisco-London 1978.
- 11) *F.-W. Grevels*, *U. Feldhoff*, *J. Leitich* und *C. Krüger*, J. Organomet. Chem. **118**, 79 (1976).
- 12) *M. R. Churchill* und *Kan-Nan Chen*, Inorg. Chem. **15**, 788 (1976).
- 13) *J. Crandell*, *D. Banks*, *R. Colyer*, *R. Watkins* und *J. Arrington*, J. Org. Chem. **33**, 423 (1968); *R. Thummel* und *B. Rickborn*, ebenda **37**, 4250 (1972).
- 14) *I. Dyong* und *N. Jersch*, Chem. Ber. **109**, 896 (1976).
- 15) *G. Whitesides*, *J. SanFilippo jr.*, *C. Casey* und *E. Panek*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5302 (1967).
- 16) *D. Seyferth* und *L. Vaughan*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 883 (1964).
- 17) *H. Murdoch*, Helv. Chim. Acta **47**, 936 (1964).
- 18) Zur Bezifferung der Gerüstpositionen vgl. Tab. 5.
- 19) *R. B. King*, *T. A. Manuel* und *F. G. A. Stone*, J. Inorg. Nucl. Chem. **16**, 233 (1961).
- 20) *J. Osborne*, *F. Jardine*, *J. Young* und *G. Wilkinson*, J. Chem. Soc. A **1966**, 1711.