

# CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

115. JAHRGANG · HEFT 5 · SEITE 1669 – 2014

Dieses Heft wurde am 3. Mai 1982 ausgegeben.

---

## Metallalkyle durch nucleophile Cyclopropan-Ringöffnung am Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-System mit Natrium-[dicarbonyl-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ferrat]

*Peter Eilbracht\** und *Walter Totzauer*

Institut für Organische Chemie und Biochemie, Technische Hochschule Darmstadt,  
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 18. September 1981

---

Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**1a**) sowie seine methylierten Derivate **1b** und **c** lassen sich durch das nucleophile Natrium-[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ferrat] (**2**) unter Öffnen des Dreirings in die substituierten Cyclopentadiene **4a–c** mit Metallalkyl-Seitenketten umwandeln. Den so einfach zugänglichen bifunktionellen Baustein kann man sowohl am Cyclopentadienyl-Teil als auch an der Metall-Kohlenstoff-Bindung umwandeln und in verschiedenartige 1,1'-disubstituierte Ferrocene sowie andere Übergangsmetallkomplexe mit funktionalisierten Seitenketten überführen.

### Metal Alkyls via Nucleophilic Cyclopropane Ring Opening in Spiro[2.4]hepta-4,6-diene with Sodium [Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ferrate]

Reaction of spiro[2.4]hepta-4,6-diene (**1a**) and its methylated derivatives **1b** and **c** with nucleophilic sodium [dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ferrate] (**2**) leads to cyclopropane ring opening and formation of the substituted cyclopentadienes **4a–c** containing iron alkyl side chains. These easily accessible bifunctional units may be modified at the cyclopentadiene ring as well as at the metal carbon bond to form various 1,1'-disubstituted ferrocenes and other transition metal complexes with functionalized side chains.

---

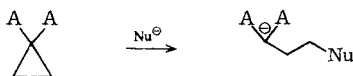
Die nucleophile Ringöffnung akzeptorsubstituierter Cyclopropane hat breite Anwendung für die organische Synthese gefunden<sup>1)</sup>. Als nucleophile Reagentien dienen hierbei Systeme mit Kohlenstoff- und Heteroatomzentren. Mit nucleophilen Übergangsmetallzentren sollte sich das Syntheseprinzip weiter ausdehnen lassen, da hierbei

Chem. Ber. **115**, 1669 – 1681 (1982)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982

0009 – 2940/82/0505 – 1669 \$ 02.50/0

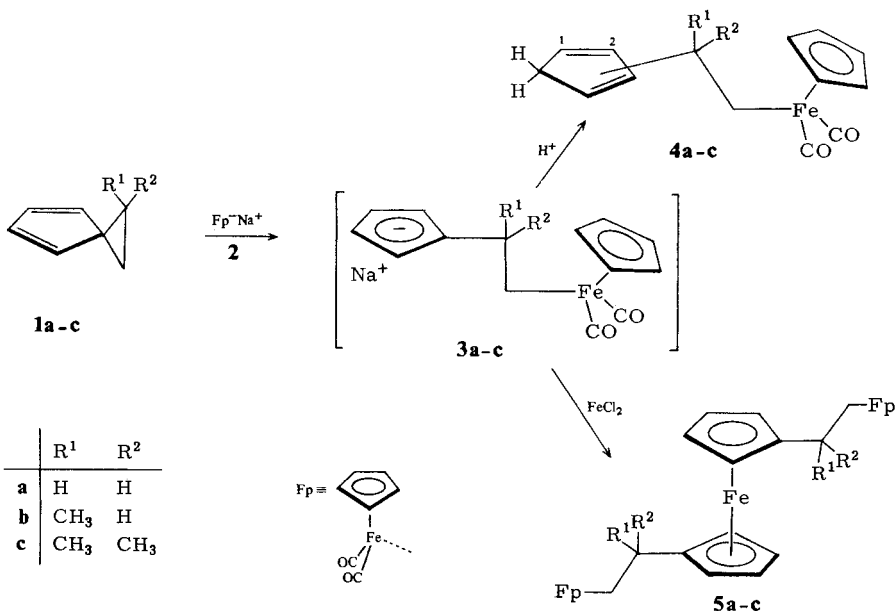
die vielseitig umwandelbaren Metallalkyle<sup>2)</sup> gebildet werden. Metallcarbonyl-Anionen sind bereits als Nucleophile zur Öffnung von Epoxiden benutzt worden<sup>3)</sup>. Wir berichten hier über ein erstes Beispiel der nucleophilen Cyclopropan-Ringöffnung mit einem Metallcarbonyl-Anion unter Ausbildung von Übergangsmetallalkylen.



### Nucleophile Cyclopropan-Ringöffnung

Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**1a**) bildet nach eigenen Arbeiten<sup>4)</sup> mit neutralen Übergangsmetallcarbonylen unter Öffnung des Dreirings verschiedenartige  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Komplexe. Nach neueren Untersuchungen von *Kauffmann* und Mitarbb.<sup>5)</sup> läßt sich das Spirodien **1a** auch mit Nucleophilen (Carbanionen und anionische Phosphor- und Arsenverbindungen) in monosubstituierte Cyclopentadiene überführen.

Wir fanden nun, daß die Umsetzung von **1a** mit Natrium-[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ferrat] (**2**) in THF bei Raumtemperatur nach anschließender Hydrolyse des intermediär gebildeten (jedoch nicht in Substanz isolierten) Anions **3a** in über 90proz. Ausbeute zum metallalkylsubstituierten Cyclopentadien **4a** führt. Das Reaktionsprodukt fällt als Tautomerengemisch mit etwa gleichen Anteilen des 1- und 2-substituierten Isomeren an.



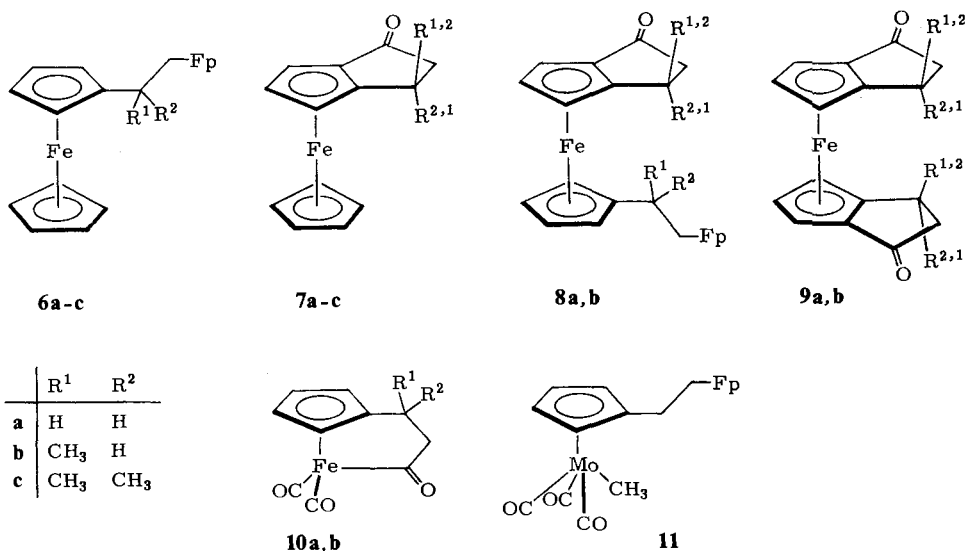
In analoger Weise können auch 1-Methyl- (**1b**)<sup>6)</sup> und 1,1-Dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (**1c**)<sup>7)</sup> in die entsprechenden Metallalkyle **4b** (58%) und **4c** (51%) übergeführt werden. Die dem Cyclopentadiensystem benachbarte Stellung der Methylgruppen läßt sich NMR-spektroskopisch ermitteln (vgl. Tab. 1) und läßt auf eine sterisch kontrollier-

te, ausschließlich an der den Methylgruppen abgewandten Cyclopropanringseite eintretende Bindungsspaltung schließen. Die gegenüber dem unsubstituierten Grundkörper **1a** verminderten Ausbeuten bei den methylsubstituierten Derivaten **1b** und **c** spiegeln einerseits eine verminderte Reaktivität der Methylsterivate wider, sind andererseits aber auch auf Nebenreaktionen (siehe weiter unten) zurückzuführen.

Mit den metallalkylierten Cyclopentadienen **4** stehen bifunktionelle Bausteine zur Verfügung, die in vielfältiger Weise sowohl am Cyclopentadienteil als auch an der Metall-Kohlenstoff-Bindung abgewandelt werden können.

### Umwandlungen am Cyclopentadienteil der Ringöffnungsprodukte

Setzt man den Reaktionsgemischen aus den Spirodienen **1a–c** und dem Anion **2** wasserfreies  $\text{FeCl}_2$  statt Wasser zu, so werden unter Komplexierung des Cyclopentadienylsystems Ferrocene erhalten. Aus dem unsubstituierten Dien **1a** läßt sich auf diese Weise in 62proz. Ausbeute das 1,1'-disubstituierte Ferrocen **5a** mit zwei Metallalkylseitenketten herstellen. Weiterhin werden bei dieser Umsetzung neben dem nichtkomplexierten Cyclopentadiensystem **4a** (15%, entstanden durch Hydrolyse von nichtumgesetztem Anion **3a** bei der chromatographischen Aufarbeitung) als Nebenprodukte das monosubstituierte Ferrocen **6a** (< 1%) sowie die acylierten Ferrocene **7a** (2%) und **8a** (2%) isoliert. Die beiden letzteren Produkte enthalten den durch carbonylierende Cyclisierung der ringgeöffneten  $\text{C}_7$ -Einheit des Spiroheptadiens **1a** gebildeten 1-Oxo-2,3-dihydropentalenyl-Liganden. Die Verbindungen **6a**<sup>8)</sup> und **7a**<sup>9)</sup> sind bereits auf anderen Wegen hergestellt worden.



Der Anteil der Cyclisierungsprodukte ist bei entsprechender Umsetzung des Methylspiroheptadiens **1b** mit dem Anion **2** bei anschließender Zugabe von wasserfreiem  $\text{FeCl}_2$  höher. Das Ferrocen **7b**<sup>10)</sup> wird in 15proz. Ausbeute erhalten, **8b**<sup>10)</sup> und **9b**<sup>10)</sup> zu

jeweils 1%. Auch das nichtkomplexierte Cyclopentadiensystem **4b** fällt in größeren Mengen (28%) an, während die metallalkylsubstituierten Ferrocene **5b** (< 1%) und **6b** (5%) als Reaktionsprodukte deutlich zurückgedrängt werden. Weiterhin kann bei dieser Umsetzung das bereits bekannte Acylsystem **10b**<sup>4)</sup> zu 1% isoliert werden.

Dimethylspiroheptadien **1c** bildet mit **2** und  $\text{FeCl}_2$  unter den gleichen Bedingungen nur Spuren (< 1%) des nicht vollständig rein isolierten Cyclisierungsproduktes **7c**. Das 1,1'-disubstituierte Ferrocen **5c** (23%) und das monosubstituierte Analogon **6c** (11%) sind die einzigen in größeren Anteilen isolierbaren Reaktionsprodukte.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die Komplexierung der Cyclopentadienylsysteme durch  $\text{FeCl}_2$  von verschiedenen Nebenreaktionen begleitet wird, die eine Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung oder eine carbonylierende Cyclisierung oder die Übertragung von Cyclopentadienyl-Liganden erfordert. Das offensichtlich komplexe Reaktionsgeschehen wird durch die Methylgruppen unterschiedlich stark, aber ohne erkennbaren Trend, beeinflusst.

Die Cyclisierung zum 1-Oxo-2,3-dihydropentalenyl-Liganden und damit die Bildung der Ferrocene **7**, **8** und **9** kann durch kurzzeitiges Erhitzen der Reaktionsmischungen vor der Zugabe von  $\text{FeCl}_2$  gefördert werden. Entsprechende Kontrollversuche zeigen auch, daß hierbei die Bildung der metallalkylsubstituierten Ferrocene **5** und **6** zurückgedrängt wird. Als Reaktionsmechanismus der Cyclisierung kann ein thermisch induzierter intramolekularer Angriff des Cyclopentadienyl-Anions in **3** auf eine endständige Carbonylgruppe mit nachfolgender reduktiver Eliminierung einer metallacyclischen Zwischenstufe zum Oxo-dihydropentalenylsystem angenommen werden. Ähnliche intramolekulare Cyclisierungen waren auch von *Rosenblum* und Mitarbb.<sup>3)</sup> an sauerstoffanalogen Zwischenprodukten beobachtet worden, die durch Ringöffnung von Oxiranen erhalten worden waren. Eine ebenfalls denkbare intramolekulare Cyclisierung der Ferrocene **5** und **6** unter den Reaktionsbedingungen oder unter der Einwirkung von Lewis-Säuren kann aufgrund entsprechender Kontrollversuche ausgeschlossen werden. Weder thermisch noch unter der Einwirkung von  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{AlCl}_3$  wird dabei die Bildung von Cyclisierungsprodukten des Typs **7-9** beobachtet.

Durch Komplexierung des aus dem Spirodien **1a** erhaltenen metallalkylsubstituierten Cyclopentadienids **3a** lassen sich auch Cyclopentadienyl-Halbsandwichkomplexe herstellen. Mit  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$  und nachfolgender Alkylierung mit  $\text{CH}_3\text{I}$  kann der heteronucleare Zweikernkomplex **11** gewonnen werden.

CC-Verknüpfungsreaktionen mit den Ringöffnungsprodukten **3** und **4** führen zu verschiedenartigen Cyclopentadienderivaten. Spiroalkylierung von **3a** mit Dibromethan ergibt ein Gemisch der in 4- und 5-Position substituierten Spiroheptadiene **12**. Durch Kondensation mit Ketonen (Aceton und Benzophenon) gewinnt man die Fulvene **13**, mit der Metallalkylgruppe in 2-Stellung, und Cycloaddition mit Maleinsäureanhydrid ergibt die am Brückenkopf (C-1) bzw. an der olefinischen Brücke (C-8) substituierten Addukte **14a** und **b** mit Metallalkylseitenketten.

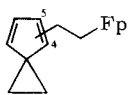
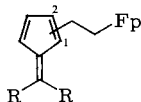
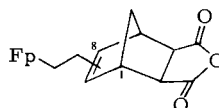
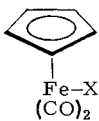
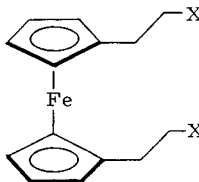
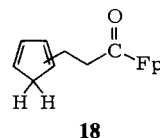
### Reaktionen an der Metall-Kohlenstoff-Bindung der Ringöffnungsprodukte

Die bisher beschriebenen typischen Cyclopentadienyl-Anion-Reaktionen lassen sich vorwiegend ohne Beeinflussung der Metall-Kohlenstoff-Bindung der Ringöffnungsprodukte **3** und **4** durchführen. Lediglich bei den Komplexierungen mit  $\text{FeCl}_2$  wird diese Bindung in Nebenreaktionen aufgespalten und unter carbonylierender Cyclisierung umgewandelt. Bei anderen Metallhalogeniden, z. B. mit  $\text{TiCl}_4$  oder  $\text{ZrCl}_4$ , wird keine

Komplexierung des Cyclopentadienids **3** wie beim Grundkörper<sup>12)</sup> beobachtet, sondern ausschließlich die Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung, wie dies häufig mit Elektrophilen zu beobachten ist<sup>13)</sup>.

Mit Brom oder Iod wird die Metall-Kohlenstoff-Bindung in **5a** unter gleichzeitiger Oxidation des Ferrocensystems aufgespalten. Als Reaktionsprodukte lassen sich einerseits die metallorganischen Halogenide **15a** und **b**<sup>14)</sup> und andererseits Ferriciniumsalze erhalten, die ohne weitere Reinigung durch Reduktion mit Natriumsulfit in die 1,1'-disubstituierten Ferrocene **16a** und **b** mit Halogenalkylseitenketten übergeführt werden.

Carbonylierung der Metall-Kohlenstoff-Bindung im Cyclopentadienderivat **4a** und im metallalkylsubstituierten Ferrocen **5a** führt in 70- bis 80proz. Ausbeuten zu den Metallacylsystemen **18** und **17**.

**12****13a**: R = CH<sub>3</sub>  
**b**: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>**14a**: 1-Isomeres  
**b**: 8-Isomeres**15a**: X = Br  
**b**: X = I  
**c**: X = Cl**16a**: X = Br  
**b**: X = I  
**17**: X = CO-Fp**18**

Mit diesen Beispielen ist gezeigt, daß sich die Spiroheptadiene **1** nach Ringöffnung mit dem nucleophilen Eisen-Komplex **2** in Cyclopentadienderivate mit verschiedenartig funktionalisierten Seitenketten umwandeln lassen.

Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerterweise durch Beihilfen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* sowie Chemikalienspenden der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, gefördert.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Reinststickstoff oder Argon durchgeführt. – Chromatographische Trennungen: Aluminiumoxid der Firma Macherey, Nagel Co., Düren (B = basisch, I–IV = Aktivitätsstufen); Kieselgel 60 (70–230 mesh) der Firma E. Merck, Darmstadt. – Schmelzpunkte: Heitzschmikroskop der Firma Reichert, Wien, nicht korrigiert. – IR-Spektren: 125 Perkin-Elmer, Infrarot-Gitterspektrophotometer. – NMR-Spektren: Varian A 60 A und Varian XL 100 (TMS als innerer Standard bei  $\delta = 0.00$ ). – MS: Varian 311 A mit Datensystem SS 100, Direkteinlaß, EI (70 eV) und FI (Feldionisation).

Tab. 1. Analytische und spektroskopische Daten der Reaktionsprodukte 4-9, 11-14 und 16-18

Summenformel (Molmasse) Analyse	NMR-Spektrum (Lösungsmittel): $\delta$	IR-Spektrum (Lösungsmittel): $\nu_{CO}$ ( $cm^{-1}$ )	Massenspektrum (Haupt- fragmente): $m/e$ (rel. Int.) (bez. auf $^{56}Fe$ und $^{96}Mo$ )
<b>4a:</b> 1:1-Isomerengemisch von Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[2-(1,3- bzw. 1,4-cyclopentadien-1-yl)ethyl]eisen			
$C_{14}H_{14}FeO_2$ (270.1)	$(C_6D_6)$	(KBr)	270 (4), 242 (7), 214 (100), 199 (51), 121 (55)
Ber. C 62.25 H 5.18	1.60-1.75 (m, 2H, $FeCH_2$ ) <sup>a</sup> , 2.55-2.65 (m, 2H, $FeCH_2CH_2$ ) <sup>a</sup> ,	2000	
Gef. C 62.37 H 5.24	2.85 (m, 2H, Ring- $CH_2$ ), 4.04 (s, 5H, $C_3H_3$ ), 6.05-6.61 (m, 3H, -CH=)	1940	
<b>4b:</b> 1:1-Isomerengemisch von Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[2-(1,3- bzw. 1,4-cyclopentadien-1-yl)propyl]eisen			
$C_{15}H_{16}FeO_2$ (284.1)	$(C_6D_6)$	(Film)	284 (1), 256 (7), 228 (51), 213 (43), 121 (100)
Ber. C 63.41 H 5.70	1.29 und 1.35 <sup>a</sup> (d, 7.0 Hz, 3H, $CH_3$ ), 1.48-2.00 (m, 2H, $FeCH_2$ ), 2.48-2.66 (m, 1H, $FeCH_2CH(CH_3)$ ), 2.83 (m, 2H, Ring- $CH_2$ ), 4.10 (s, 5H, $C_3H_3$ ), 5.94-6.72 (m, 3H, -CH=)	2000 1940	
Gef. C 63.47 H 5.69			
<b>4c:</b> 1:3- (bzw. 3:1)-Isomerengemisch von Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[2-(1,3- bzw. 1,4-cyclopentadien-1-yl)-2-methylpropyl]eisen			
$C_{16}H_{18}FeO_2$ (298.1)	$(C_6D_6)$	( $CHCl_3$ )	298 (5), 270 (10), 242 (43), 186 (100), 121 (65), 56 (63)
Ber. C 64.43 H 6.04	1.33 und 1.39 <sup>b</sup> (s, 6H, $CH_3$ ), 1.88 und 1.92 <sup>b</sup> (s, 2H, $FeCH_2$ ), 2.81 (m, 2H, Ring- $CH_2$ ), 4.03 und 4.09 <sup>b</sup> (s, 5H, $C_3H_3$ ), 5.90-6.75 (m, 3H, -CH=)	2000 1940	
Gef. C 64.44 H 6.07			
<b>5a:</b> 1,1'-Bis[2-[dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ferrio]ethyl]ferrocen			
$C_{28}H_{36}Fe_3O_4$ (594.0)	$(C_6D_6)$	(KBr)	594 (26), 538 (3), 416 (17), 361 (50), 268 (100)
Ber. C 56.57 H 4.38	1.77 (m, 4H, $FeCH_2$ ), 2.72 (m, 4H, $FeCH_2CH_2$ ), 4.14 (m, 14H, $C_3H_3$ und $C_3H_4$ ), 4.19 ( $\approx$ t, 2.0 Hz, 4H, $C_3H_4$ )	1995 1952	
Gef. C 56.79 H 4.15			
<b>5b:</b> 1,1'-Bis[2-[dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ferrio]-1-methylethyl]ferrocen			
$C_{30}H_{38}Fe_3O_4$ (622.1)	$(C_6D_6)$	(KBr)	622 (4), 444 (12), 389 (15), 322 (35), 282 (52), 268 (60), 228 (52), 121 (100)
Ber. C 57.92 H 4.86	1.76 (d, 7.0 Hz, 6H, $CH_3$ ), 1.94-2.11 (m, 4H, $FeCH_2$ ), 2.59 (m, 2H, $FeCH_2CH(CH_3)$ ), 4.10 (m, 18H, $C_3H_3$ und $C_3H_4$ )	1995 1952, 1938	
Gef. C 57.67 H 5.06			
<b>5c:</b> 1,1'-Bis[2-[dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1-dimethylethyl]ferrocen			
$C_{32}H_{34}Fe_3O_4$ (650.1)	( $CDCl_3$ )	(KBr)	622 (1), 566 (1), 538 (2), 482 (9), 472 (8), 240 (29), 226 (28), 186 (50), 121 (100); F1: 650 (100)
Ber. C 59.12 H 5.27	1.37 (s, 12H, $CH_3$ ), 1.78 (s, 4H, $FeCH_2$ ), 4.08 (m, 8H, $C_3H_4$ ), 4.56 (s, 10H, $C_3H_3$ )	1995 1930	
Gef. C 59.29 H 5.19			

Tab. 1 (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse) Analyse	NMR-Spektrum (Lösungsmittel): $\delta$	IR-Spektrum (Lösungsmittel): $\nu_{CO}$ (cm <sup>-1</sup> )	Massenspektrum (Haupt- fragmente): $m/e$ (rel. Int.) (bez. auf <sup>56</sup> Fe und <sup>96</sup> Mo)
<b>6a<sup>8)</sup>:</b> 1-[2-[Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)]ferrio]ethy]ferrocen			
C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (390.0)	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) 1.70 (m, 2H, FeCH <sub>2</sub> ), 2.62 (m, 2H, FeCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.04–4.15 (m, 14H, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> und C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )	(n-Hexan) 2013 1960	390 (14), 334 (10), 268 (100), 213 (84), 121 (35), 56 (18)
<b>6b:</b> 1-[2-[Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)]ferrio]-1-methylethy]ferrocen			
C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (404.1)	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) 1.46 (d, 7.0 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.86–2.07 (m, 2H, FeCH <sub>2</sub> ), 2.36–2.70 (m, 1H, FeCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )), 4.04–4.10 (m, 14H, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> und C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )	(KBr) 2005 1995 1950, 1935	404 (17), 348 (3), 282 (83), 226 (100), 186 (28), 121 (60), 56 (71)
<b>6c:</b> 1-[2-[Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)]ferrio]-1,1-dimethylethy]ferrocen			
C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (418.1)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.35 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.80 (s, 2H, FeCH <sub>2</sub> ), 4.05–4.15 (m, 9H, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> und C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ), 4.55 (s, 5H, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )	(CHCl <sub>3</sub> ) 1982 1920	418 (18), 362 (8), 306 (41), 241 (100), 226 (54), 186 (72), 121 (83), 56 (75)
<b>7a<sup>9)</sup>:</b> ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[(3a,4,5,6,6a- $\eta$ )-2,3-dihydro-1-oxo-1H-pentalen-3a-yl]eisen			
C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> FeO (240.1)	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) 2.14–2.90 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ), 3.79 (s, 5H, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ), 4.04 (t, 2.5 Hz, 1H, –CH=), 4.12 (dd, 2.5/0.5 Hz, 1H, –CH=), 4.48 (dd, 2.5/0.5 Hz, 1H, –CH=)	(CHCl <sub>3</sub> ) 1685	240 (100), 212 (55), 121 (30), 56 (41)
<b>7b:</b> ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[(3a,4,5,6,6a- $\eta$ )-2,3-dihydro-3-exo- bzw. -endo-methyl-1-oxo-1H-pentalen-3a-yl]eisen			
C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> FeO (254.1)	exo-Isomeres (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) 0.90 (d, 7.0 Hz, 3H, exo-CH <sub>3</sub> ), 1.96–2.19 (m, 1H, CH(CH <sub>3</sub> )), 2.84–3.26 (m, 2H, CH <sub>2</sub> CO), 3.86 (s, 5H, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ), 4.10 (t, 2.0 Hz, 1H, –CH=), 4.18 (dd, 2.0/0.5 Hz, 1H, –CH=), 4.47 (dd, 2.0/0.5 Hz, 1H, –CH=)	(CHCl <sub>3</sub> ) 1685	254 (100), 226 (70), 121 (42), 56 (86)
<b>8a:</b> [(2-[Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)]ferrio]ethy]- $\eta^5$ -cyclopentadienyl][(3a,4,5,6,6a- $\eta$ )-2,3-dihydro-1-oxo-1H-pentalen-3a-yl]eisen			
C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (444.1)	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) 1.04 (d, 7.0 Hz, 3H, endo-CH <sub>3</sub> ), 2.51 (m, 3H, CH <sub>2</sub> und CH(CH <sub>3</sub> )), 3.94 (s, 5H, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ), 4.04 (m, 1H, –CH=), 4.10 (t, 2.0 Hz, 1H, –CH=), 4.49 (m, 1H, –CH=)	(CHCl <sub>3</sub> ) 2000 1945	444 (3), 388 (16), 322 (84), 294 (12), 266 (50), 240 (36), 212 (37), 149 (44)
C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (444.1)	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) 1.46–1.70 (m, 2H, FeCH <sub>2</sub> ), 2.27–3.02 (m, 6H, CH <sub>2</sub> ), 3.78–3.94 (m, 4H, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ), 4.20–4.25 (m, 7H, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> und –CH=), 4.50 (m, 1H, –CH=)	(CHCl <sub>3</sub> ) 2000 1945	444 (3), 388 (16), 322 (84), 294 (12), 266 (50), 240 (36), 212 (37), 149 (44)

Tab. 1 (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse) Analyse	NMR-Spektrum (Lösungsmittel): $\delta$	IR-Spektrum (Lösungsmittel): $\nu_{CO}$ (cm <sup>-1</sup> )	Massenspektrum (Haupt- fragmente): $m/e$ (rel. Int.) (bez. auf <sup>56</sup> Fe und <sup>96</sup> Mo)
<b>8b:</b> [(2-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ferrio)-1-methylethyl]- $\eta^5$ -cyclopentadienyl][(3a,4,5,6,6a- $\eta$ )-2,3-dihydro- <i>exo</i> -3-methyl-1-oxo-1- <i>H</i> -pentalen-3a-yl]eisen			
C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (472.1)	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) 0.92 (d, 7.0 Hz, 3H, <i>exo</i> -CH <sub>3</sub> ), 1.30–1.50 (m, 5H, FeCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> )), 2.00–2.22 (m, 1H, CH(CH <sub>2</sub> )), 2.44 (m, 1H, CH(CH <sub>2</sub> )), 2.90–3.30 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.75–3.95 (m, 4H, C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ), 4.03–4.25 (m, 7H, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> und -CH=), 4.50 (m, 1H, -CH=)	(CHCl <sub>3</sub> ) 2002 1945 1685	472 (4), 416 (16), 350 (100), 322 (9), 295 (47), 121 (58)
<b>9a<sup>19)</sup>:</b> Bis[(3a,4,5,6,6a- $\eta$ )-2,3-dihydro-1-oxo-1- <i>H</i> -pentalen-3a-yl]eisen	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.56–3.18 (m, 8H, CH <sub>2</sub> ), 4.40–4.60 (m, 6H, -CH=)	(CHCl <sub>3</sub> ) 1685	294 (100), 266 (15), 238 (20), 121 (25), 91 (83)
<b>9b:</b> Bis[(3a,4,5,6,6a- $\eta$ )-2,3-dihydro-3-methyl-1-oxo-1- <i>H</i> -pentalen-3a-yl]eisen	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) 1.17 (d, 7.0 Hz, 6H, CH <sub>3</sub> ), 2.10–2.36 (m, 2H, CH(CH <sub>2</sub> )), 2.65–3.38 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ), 4.36–4.66 (m, 6H, -CH=)	(CHCl <sub>3</sub> ) 1685	322 (100), 294 (9), 266 (10), 134 (17), 121 (51)
<b>11:</b> Tricarbonyl[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)isen]- $\mu$ -[(1–5- $\eta$ )-(2'- $\eta$ )-ethylcyclopenta-1,3-dien-1,2'-diy]methylmolybdän	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) 0.50 (s, 3H, MoCH <sub>3</sub> ), 1.24–1.50 (m, 2H, FeCH <sub>2</sub> ), 2.05–2.13 (m, 2H, FeCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.03 (s, 5H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 4.50 ( $\approx$ t, 2.0 Hz, 2H, C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ), 4.65 ( $\approx$ t, 2.0 Hz, 2H, C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	(KBr) 2000 1945 1895	464 (10), 408 (3), 390 (7), 352 (6), 324 (16), 308 (63), 188 (41), 121 (100)
<b>12:</b> Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[2-[spirol[4]hepta-4,6-dien-4- bzw. -5-yl]ethyl]eisen	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) 1.29 und 1.33 <sup>a)</sup> (s, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.73 und 1.81 <sup>a)</sup> (t, 8.0 Hz, 2H, FeCH <sub>2</sub> ), 2.16 und 2.71 <sup>a)</sup> (t, 8.09 Hz, 2H, FeCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.08 und 4.12 <sup>a)</sup> (s, 5H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 4.75–6.75 (m, 3H, -CH=)	(CCl <sub>4</sub> ) 2005 1950	296 (12), 268 (10), 240 (100), 225 (26), 212 (24), 121 (50), 56 (82)
<b>13a:</b> Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[2-(6,6-dimethyl-2-fulvenyl)ethyl]eisen	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) 1.67–1.89 (m, 8H, FeCH <sub>2</sub> und CH <sub>3</sub> ), 2.58–2.82 (m, 2H, FeCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.10 (s, 5H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 6.34 (m <sub>c</sub> , 1H, 1-H), 6.61 (d, 2.0 Hz, 2H, 3-, 4-H)	(KBr) 1985 1925	310 (4), 282 (8), 254 (100), 239 (45), 121 (73)



Tab. 1 (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse) Analyse	NMR-Spektrum (Lösungsmittel): $\delta$	IR-Spektrum (Lösungsmittel): $\nu_{CO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Massenspektrum (Haupt- fragmente): $m/e$ (rel. Int., bez. auf $^{56}\text{Fe}$ und $^{96}\text{Mo}$ )
<b>13b:</b> Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[2-(6,6-diphenyl-2-fulvenyl)ethyl]eisen ( $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{FeO}_2$ ) (434.3)	( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 1.61–1.86 (m, 2H, $\text{FeCH}_2$ ), 2.47–2.81 (m, 2H, $\text{FeCH}_2\text{CH}_2$ ), Ber. C 74.67 H 5.11 4.09 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.34 (m, 1H, 1-H), 6.53 (dd, 5.0/2.0 Hz, 1H, 4-H), 6.71 (dd, 5.0/1.5 Hz, 1H, 3-H), 7.00–7.44 (m, 10H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )	(KBr) 1990 1932	434 (3), 406 (12), 378 (100), 256 (89), 178 (52), 121 (47)
<b>14a:</b> Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[2-(3,5-dioxo-4-oxatricyclo[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]dec-8-en-1-yl)ethyl]eisen <sup>16)</sup> ( $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{FeO}_5$ ) (368.2)	( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 0.66–0.82 (m, 1H, $\text{CH}_2$ ), 1.10–1.42 (m, 3H, $\text{FeCH}_2$ und $\text{CH}_2$ ), 1.82–2.20 (m, 2H, $\text{FeCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.46–2.84 (m, 3H, $\text{CHC}=\text{C}$ ), 4.10 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.84 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$ )	(KBr) 2005 1940 1860, 1765	368 (1), 340 (2), 312 (19), 214 (100), 148 (31), 121 (66)
<b>14b:</b> Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[2-(3,5-dioxo-4-oxatricyclo[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]dec-8-en-8-yl)ethyl]eisen <sup>16)</sup> ( $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{FeO}_5$ ) (368.2)	( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 0.70–0.87 (m, 1H, $\text{CH}_2$ ), 1.18–1.52 (m, 3H, $\text{FeCH}_2$ und $\text{CH}_2$ ), 2.10–2.38 (m, 2H, $\text{FeCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.72–3.00 (m, 4H, $\text{CHC}=\text{C}$ ), 4.14 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.64 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{C}$ )	(KBr) 2000 1935 1855, 1772	368 (4), 340 (10), 312 (96), 284 (12), 240 (71), 214 (96), 121 (100)
<b>16a:</b> 1,1'-Bis(2-bromomethyl)ferrocen ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{Fe}$ ) (399.9)	( $\text{CDCl}_3$ ) 2.88 (t, 7.5 Hz, 4H, $\text{C}_3\text{H}_4\text{CH}_2$ ), 3.42 (t, 7.5 Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{Br}$ ), Ber. C 42.04 H 4.03 4.07 (s, 8H, $\text{C}_5\text{H}_4$ )		400 (49), 321 (3), 239 (5), 147 (29), 121 (42), 91 (100)
<b>16b:</b> 1,1'-Bis(2-iodoethyl)ferrocen ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{I}_2\text{Fe}$ ) (493.9)	( $\text{CCl}_4$ ) 2.73–3.32 (m, 8H, $\text{CH}_2$ ), Ber. C 34.04 H 3.27 3.98 (s, 8H, $\text{C}_5\text{H}_4$ )		494 (11), 366 (100), 239 (53)
<b>18:</b> Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[3-(1,3- bzw. 1,4-cyclopentadien-1-yl)propionyl]eisen ( $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{FeO}_3$ ) (298.1)	( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 2.52–2.80 <sup>a)</sup> (m, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_3$ und Ring- $\text{CH}_2$ ), 2.91–3.16 <sup>a)</sup> (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 4.12 (m, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.90–6.50 (m, 3H, $-\text{CH}=\text{C}$ )	(Film) 2015 1950, 1640	298 (2), 270 (16), 242 (5), 214 (100), 121 (96), 56 (70)
<b>17:</b> 1,1'-Bis[3-[dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ferriol]-3-oxopropyl]ferrocen ( $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Fe}_3\text{O}_6$ ) (650.0)	( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 2.46 (t, 8.0 Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.08 (t, 8.0 Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CO}$ ), Ber. C 55.43 H 4.03 3.96 (s, 8H, $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.79 (s, 10H, $\text{C}_5\text{H}_5$ )	(KBr) 2020 1930	650 (1), 622 (1), 594 (1), 566 (1), 538 (1), 510 (1), 482 (1), 268 (42), 121 (100)

a) Zwei Signalgruppen im Integralverhältnis 1:1. – b) Zwei Signalgruppen im Integralverhältnis 1:3.

1) *Umsetzung der Spirodiene 1a – c mit 2 und anschließende Hydrolyse*: Zu 100.0 g (43 mmol Na) 1proz. Natriumamalgam in 50 ml absol. THF tropft man unter Stickstoff bei Raumtemp. und starkem Rühren eine Lösung von 5.31 g (15 mmol)  $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$  in 50 ml absol. THF. Nach 4 h trennt man die orangebraune Reaktionslösung vom Metall ab und tropft sie zu einer Lösung von 30 mmol **1a – c** in 50 ml absol. THF. Nach weiteren 4 h Rühren bei Raumtemp. hydrolysiert man mit 5 ml Wasser und filtriert über eine kurze Säule mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B III). Das Filtrat engt man i. Vak. ein und chromatographiert den Rückstand an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B III) mit Hexan/Ether (10:1). Aus dem Eluat der unpolaren gelben Hauptfraktion gewinnt man die substituierten Cyclopentadiene **4a – c**. Aus einer zweiten, roten Zone läßt sich  $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$  teilweise (bei **1b** und **c**) zurückgewinnen.

a) **4a**: gelbe Kristalle vom Schmp. 44 °C (aus Hexan, Zers.), Ausb. 91%, Gemisch der 1- und 2-Isomeren 1:1.

b) **4b**: gelbes Öl, Ausb. 58% (Isomerengemisch 1:1).

c) **4c**: gelbes Öl, Ausb. 51% (Isomerengemisch 3:1 bzw. 1:3).

Analytische und spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.

2) *Umsetzung der Spirodiene 1a – c mit 2 und anschließende Zugabe von wasserfreiem  $\text{FeCl}_2$* : Die in 1) beschriebene Reaktionslösung aus **1a – c** und **2** wird nicht hydrolysiert, sondern mit äquimolaren Mengen (und einem 20proz. Überschuß) wasserfreiem  $\text{FeCl}_2$  versetzt und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend arbeitet man den Rückstand wie folgt auf:

a) **1a** (Ansatz 50 mmol): Das ölige, rotbraune Rohprodukt wird an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B III) mit Hexan/Ether (10:1) chromatographiert. Aus der ersten, gelben Zone erhält man 2.1 g (15%) **4a**. Eine nachfolgende, schwachgelbe Zone ergibt 40 mg (< 1%) **6a**<sup>8)</sup> als gelben Feststoff. Aus einer dritten, mit Hexan/Ether (2:1) eluierten gelborangen Zone lassen sich durch Einengen des Eluats und Umkristallisieren aus Hexan 9.2 g (62%) **5a** als gelbe Nadelchen vom Schmp. 139–140 °C (Zers.) gewinnen. Eine nachfolgende mit Hexan/Ether (1:1) eluierte Zone enthält 0.21 g (2%)  $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ . Die folgende, mit Ether eluierte Zone ergibt ein Gemisch der Ferrocene **7a** und **8a**, die sich durch erneute Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B IV) mit Hexan/Ether (3:1) trennen lassen: aus der ersten, rotorangen Zone gewinnt man 0.20 g (2%) **7a**<sup>9)</sup> als orange Kristalle vom Schmp. 74–76 °C (für das (–)-Enantiomere ist ein Schmp. 82–83 °C angegeben<sup>9)</sup>) und aus der folgenden zweiten Zone 0.15 g (2%) **8a** als ziegelrotes Pulver vom Schmp. 93–94 °C. (Bei größeren Ansätzen ist es vorteilhafter, die Hauptmenge an **5a** zunächst durch fraktionierte Kristallisation aus Hexan/Ether abzutrennen und erst dann zu chromatographieren.)

b) **1b** (Ansatz 50 mmol): Bei analoger Aufarbeitung werden in der Reihenfolge der Eluierung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B III) die folgenden Produkte gewonnen: 30 mg (1%) Ferrocen, 3.95 g (28%) **4b**, 0.51 g (5%) **6b** als gelbe Nadelchen vom Schmp. 81 °C (aus Hexan), 0.10 g (< 1%) **5b** als gelber Feststoff vom Schmp. 148–150 °C (Zers.), 1.51 g (17%)  $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ , 0.11 g (1%) **10b**<sup>4)</sup>, 1.9 g (15%) **7b**<sup>10)</sup> als rotes Öl, 0.11 g (1%) **8b**<sup>10)</sup> als rotoranges Pulver vom Schmp. 120–121 °C (Zers.) und 80 mg (1%) **9b**<sup>10)</sup> als roter Feststoff vom Schmp. 125–127 °C. Das Produkt **7b** läßt sich durch erneute Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (7:1) in das *endo*- und *exo*-Methyl-Isomere (1:9) auftrennen.

c) **1c** (Ansatz 30 mmol): Durch Chromatographie in der oben angegebenen Weise werden die folgenden Produkte gewonnen: 0.13 g (2%) Ferrocen, 0.53 g (6%) **4c**, 0.72 g (11%) **6c** als gelbbraune Kristalle vom Schmp. 72–73 °C (aus Hexan), 2.24 g (23%) **5c** als gelbe Kristalle vom Schmp. 149–150 °C (aus Hexan, Zers.), 2.51 g (48%)  $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$  und 30 mg (< 1%) **7c** als rotes Öl, das auch durch weitere Reinigungsoperationen nicht analysenrein gewonnen werden konnte [MS (EI, 70 eV):  $m/e = 268$  ( $\text{M}^+$  für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}^{56}\text{FeO}$ , 100%), 253 (37), 240 (5), 225 (14), 121 (48). – IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu_{\text{CO}} 1689 \text{ cm}^{-1}$ ].

Weitere analytische und spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.

### 3) Kontrollversuche zur Cyclisierung

a) *Thermolyse des Reaktionsgemischs aus 1a und 2 vor der Zugabe von FeCl<sub>2</sub>*: Eine nach 1) aus 10 mmol **1a** hergestellte Lösung von **3a** in 25 ml absol. THF wird 1 h zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen mit 2.5 g (20 mmol) wasserfreiem FeCl<sub>2</sub> versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung wie unter 2) werden 0.27 g (9%) **5a**, 0.37 g (21%) Cp<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>, 70 mg (5%) **7a** und 20 mg (2%) **9a**<sup>15</sup> erhalten.

b) *Thermolyse des Reaktionsgemisches aus 1b und 2 vor der Zugabe von FeCl<sub>2</sub>*: In einem wie unter 3a) mit **1b** durchgeführten Versuch werden neben geringen Mengen anderer Produkte (Ferrocen, Cp<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> und **4b**) 13% **7b** und 23% **9b** gewonnen.

c) *Thermolyse des aus 4b hergestellten Anions 3b vor der FeCl<sub>2</sub>-Zugabe*: Eine Lösung von 0.19 g (0.50 mmol) **4b** in 20 ml absol. THF wird unter Stickstoff mit 0.40 g (10 mmol) Natriumhydrid versetzt. Nach 2 h Rühren erhitzt man 1 h zum Sieden, gibt 6.3 g (50 mmol) wasserfreies FeCl<sub>2</sub> zu und rührt 16 h bei Raumtemperatur. Nach chromatographischer Aufarbeitung wie oben lassen sich 10 mg (5%) **7b** isolieren. Dieses Produkt ist identisch (NMR) mit den in den Versuchen 2b) und 3b) erhaltenen Proben.

4) *Komplexierung von 3a mit Mo(CO)<sub>6</sub>/CH<sub>3</sub>I*: Eine Suspension von 3.0 g (12 mmol) Mo(CO)<sub>6</sub> in 25 ml absol. Acetonitril wird unter Stickstoff 6 h zum Sieden erhitzt. Anschließend zieht man im Hochvak. unter leichtem Erwärmen das überschüssige Lösungsmittel und nicht umgesetztes Metallcarbonyl ab, suspendiert das so erhaltene Mo(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub> in 20 ml absol. THF, tropft eine Lösung des Salzes **3a** (aus 20 mmol **1a**) in 50 ml absol. THF zu und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Anschließend versetzt man mit 3.0 g (10 mmol) CH<sub>3</sub>I in 10 ml absol. THF, rührt 1 h bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B IV) mit Hexan/Ether (10:1). Aus der ersten gelben Zone lassen sich nach Einengen des Eluats 0.70 g (24%) **4a** und aus der nachfolgenden zweiten gelben Zone nach Umkristallisieren aus Hexan/Ether (20:1) 0.95 g (36%) **11** als gelbe Nadeln vom Schmp. 83–84 °C isolieren. Analytische und spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.

5) *Spiroalkylierung von 4a zu 12*: Zu einer Suspension von 0.80 g (20 mmol) NaNH<sub>2</sub> in 25 ml absol. THF wird bei starkem Rühren unter Stickstoff eine Lösung von 0.54 g (2.0 mmol) **4a** in 20 ml absol. THF getropft. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. fügt man 0.50 g (2.5 mmol) 1,2-Dibromethan zu und rührt weitere 4 h. Anschließend filtriert man von anorganischen Salzen ab, engt das Filtrat i. Vak. ein und chromatographiert den öligen, braunen Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B IV) mit Hexan/Ether (20:1). Aus der gelben Hauptzone erhält man nach Einengen des Eluats 0.48 g (81%) **12** (1:1-Isomergemisch der in 4- und 5-Stellung substituierten Spiroheptadiene) als gelbes Öl. Analytische und spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.

6) *Kondensation von 4a zu den Fulvenen 13a und b*: Zu einer Lösung von **2** [aus 1.8 g (5.0 mmol) Cp<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>] in 25 ml absol. THF tropft man unter Stickstoff 0.90 g (10 mmol) **1a** und rührt 4 h bei Raumtemperatur. Anschließend fügt man 10 mmol a) Aceton bzw. b) Benzophenon sowie 1.1 g (20 mmol) Natriumethanolat zu und rührt weitere 2 h bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man die jeweils braunen, öligen Rückstände an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B III) mit Hexan/Ether (10:1) und erhält jeweils nach Einengen des Eluats der Hauptzone und Umkristallisieren aus Hexan (vgl. Tab. 1):

a) 1.8 g (63%) **13a** als goldgelbe Nadelchen vom Schmp. 87–88 °C.

b) 1.67 g (41%) **13b** als rotorange Kristalle vom Schmp. 93–94 °C.

7) *Cycloaddition von 4a mit Maleinsäureanhydrid zu den Cycloaddukten 14a und b*: Zu einer Lösung von 0.54 g (2.0 mmol) **4a** (Isomergemisch 1:1, vgl. Versuch 1) in 20 ml absol. Benzol tropft man unter Stickstoff eine Lösung von 0.20 g (2.0 mmol) Maleinsäureanhydrid in 10 ml ab-

sol. Benzol und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Nach Einengen des Reaktionsgemischs chromatographiert man den öligen, gelbbraunen Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Ether (1 : 1). Die erste blaßgelbe Zone enthält 1–2% des Ausgangsmaterials **4a**. Aus den beiden nachfolgenden gelben Zonen läßt sich das Isomere **14a** (C-1) [0.08 g (11%), gelbe Kristalle vom Schmp. 125 °C] und das Isomere **14b** (C-8) [0.27 g (37%), gelbe Kristalle vom Schmp. 105–107 °] isolieren. Analytische und spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.

8) *Umsetzung von 3a mit TiCl<sub>4</sub> bzw. ZrCl<sub>4</sub>*: Eine Lösung von **3a** (aus 10 mmol **1a**) in 30 ml absol. THF wird unter Stickstoff bei –70 °C mit 1.15 ml (10 mmol) TiCl<sub>4</sub> in absol. Toluol versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Aufwärmen der braunschwarzen Reaktionslösung engt man i. Vak. ein und behandelt den Rückstand mit Ether. Der Extrakt wird eingengt und der Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B IV) mit Hexan/Ether (5 : 1) chromatographiert. Neben geringen Mengen **4a** (1%) und Cp<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> (2%) lassen sich 0.38 g (18%) **15c**<sup>14</sup> isolieren. Aus dem Rückstand des mit Ether extrahierten Rohprodukts (s. o.) können mit den üblichen organischen Lösungsmitteln keine weiteren metallorganischen Produkte gewonnen werden.

In einem analogen Versuch mit ZrCl<sub>4</sub> werden ebenfalls nur **15c**, aber keine weiteren metallorganischen Produkte gewonnen.

9) *Oxidation von 5a mit Brom bzw. Iod zu 16a und b*: Eine Lösung von 1.2 g (2.0 mmol) **5a** in 20 ml absol. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei –70 °C mit 1.5 g (8.0 mmol) Brom bzw. 2.05 g (8.0 mmol) Iod in 100 ml absol. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt, nach 1 h Rühren auf Raumtemp. aufgewärmt und i. Vak. eingengt. Den Rückstand behandelt man mit Ether und erhält aus den Extrakten 0.28 g (28%) **15a**<sup>14</sup> bzw. 0.63 g (52%) **15b**<sup>14</sup>. Die in Ether unlöslichen Ferriciniumsalze werden mit 20 ml THF aus dem Rückstand der oben beschriebenen Extraktion gelöst, die Lösung wird mit 2 ml 2 N Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung versetzt und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend extrahiert man die Reaktionslösung mit 20 ml Hexan, engt den Extrakt ein und chromatographiert den Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B IV) mit Hexan/Ether (10 : 1). Aus dem Eluat der ersten, gelben Zone lassen sich 0.32 g (41%) **16a** (gelbe Kristalle vom Schmp. 67–68 °C, aus Hexan) bzw. 0.30 g (31%) **16b** (gelbe Kristalle vom Schmp. 60–62 °C, aus Hexan) isolieren. Analytische und spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.

#### 10) *Carbonylierung von 4a und 5a mit Kohlenmonoxid*

a) Eine Lösung von 0.40 g (1.5 mmol) **4a** in 50 ml absol. Benzol wird bei 110 °C unter 15 bar CO-Druck 6 h im Autoklaven gerührt. Die eingengte Reaktionsmischung chromatographiert man an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B IV) mit Hexan/Ether (1 : 1) und erhält neben 2% nicht umgesetztem Ausgangsmaterial und Cp<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> (7%) aus einer dritten gelben Fraktion 0.32 g (72%) **18** als 1 : 1-Gemisch der in 1- bzw. 2-Stellung substituierten Cyclopentadiene als gelbes Öl.

b) In einem analog durchgeführten Versuch mit 0.60 g (1.0 mmol) **5a** werden neben 5% Ausgangsmaterial 0.51 g (78%) **17** als gelbe Nadelchen vom Schmp. 119–121 °C (Zers.) gewonnen.

Analytische und spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.

- 1) S. Danishefsky, Acc. Chem. Res. **12**, 66 (1979), dort frühere Literatur.
- 2) J. P. Collman und L. S. Hegedus, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, California 1980.
- 3) M. Nitay, W. Priester und M. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3620 (1978).
- 4) P. Eilbracht und U. Mayser, Chem. Ber. **113**, 2211 (1980), dort frühere Literatur.
- 5) T. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer und A. Woltermann, Angew. Chem. **92**, 321 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 324 (1980).
- 6) F. Meyer, P. Haynes, S. McLean und A. G. Harrison, Can. J. Chem. **43**, 211 (1965).
- 7) W. D. Schroer und W. Friedrichsen, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1648.

- 8) *A. N. Nesmeyanov, E. G. Perelova, L. I. Leut'eva, S. A. Eremin und E. A. Zhdanova*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1977**, 2557 (engl. Übersetzung: **1977**, 2368).
- 9) *T. Shirafuji, A. Odaira, Y. Yamamoto und H. Nozaki*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 2884 (1972).
- 10) Die Position der Methylgruppen in den Cyclisierungsprodukten **7b**, **8b** und **9b** in Nachbarsstellung zum Cyclopentadienylring kann mit den erhaltenen komplexen und nur unzureichend aufgelösten NMR-Spektren nicht sicher zugeordnet werden. Dagegen liefert ein Kontrollversuch, bei dem das Metallalkyl **4b** (mit vorgegebener Stellung der Methylgruppe in der Seitenkette) zunächst in das Anion **3b** übergeführt und dann nach kurzem Erhitzen mit FeCl<sub>2</sub> komplexiert wird, ebenfalls das oben beschriebene Produkt **7b**. Chromatographisch läßt sich **7b** in ein *exo*- und ein *endo*-Methyl-Isomeres (9:1) auftrennen. Die Zuordnung der räumlichen Stellung kann hier NMR-spektroskopisch aufgrund der charakteristischen Hochfeldverschiebung der *exo*-Methylgruppe gegenüber der *endo*-Methylgruppe getroffen werden<sup>11)</sup>.
- 11) *W. E. Watts und T. D. Turbit*, Tetrahedron **28**, 1227 (1972).
- 12) *E. Samuel*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 3548.
- 13) *M. D. Johnson*, Acc. Chem. Res. **11**, 57 (1978); dort weitere Literatur.
- 14) *B. F. Hallam und P. L. Pauson*, J. Chem. Soc. **1956**, 3030.
- 15) *M. Hisatome, T. Sakamoto und K. Yamakawa*, J. Organomet. Chem. **107**, 87 (1976).
- 16) Die Stellung der Alkylgruppe läßt sich NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit dem unsubstituierten Analogon<sup>17)</sup> ermitteln. Es liegen vermutlich die *endo*-Isomeren von. Hier weisen die NMR-Spektren<sup>17)</sup> jedoch keine signifikanten Unterschiede auf.
- 17) *N. Kemezawa, K. Sakashita und K. Hayamizu*, Org. Magn. Reson. **1**, 405 (1969).

[338/81]