

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-(η^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(η^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(η^5 -cyclopentadienyl)ferrate]

Reaction of spiro[2.4]hepta-4,6-diene (**1a**) and its methylated derivatives **1b** and **c** with nucleophilic sodium [dicarbonyl(η^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.

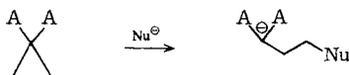
Die nucleophile Ringöffnung akzeptorsubstituierter Cyclopropane hat breite Anwendung für die organische Synthese gefunden¹⁾. Als nucleophile Reagentien dienen hierbei Systeme mit Kohlenstoff- und Heteroatomzentren. Mit nucleophilen Übergangsmetallzentren sollte sich das Syntheseprinzip weiter ausdehnen lassen, da hierbei

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

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982

0009 – 2940/82/0505 – 1669 \$ 02.50/0

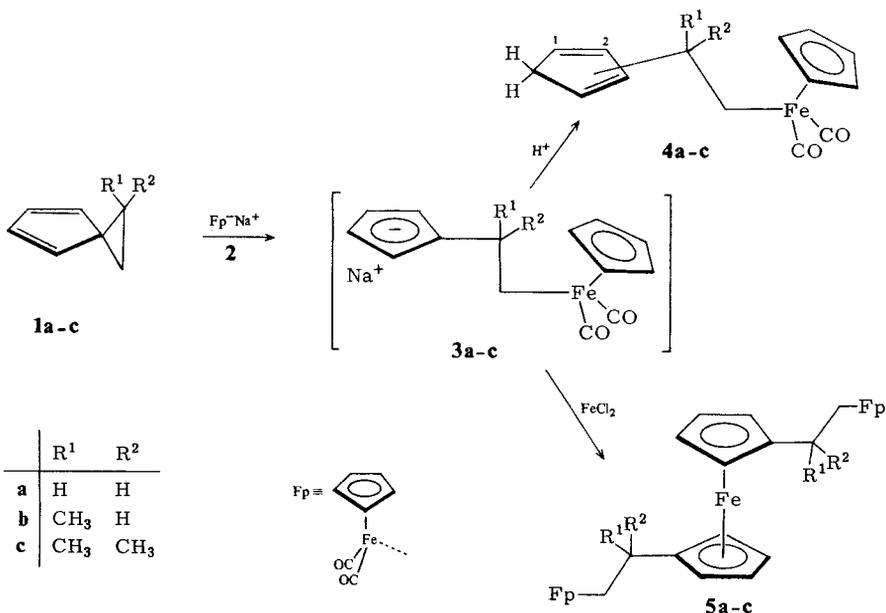
die vielseitig umwandelbaren Metallalkyle²⁾ gebildet werden. Metallcarbonyl-Anionen sind bereits als Nucleophile zur Öffnung von Epoxiden benutzt worden³⁾. Wir berichten hier über ein erstes Beispiel der nucleophilen Cyclopropan-Ringöffnung mit einem Metallcarbonyl-Anion unter Ausbildung von Übergangsmetallalkylen.



Nucleophile Cyclopropan-Ringöffnung

Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**1a**) bildet nach eigenen Arbeiten⁴⁾ mit neutralen Übergangsmetallcarbonylen unter Öffnung des Dreiringes verschiedenartige η^5 -Cyclopentadienyl-Komplexe. Nach neueren Untersuchungen von *Kauffmann* und Mitarbb.⁵⁾ 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(η^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.



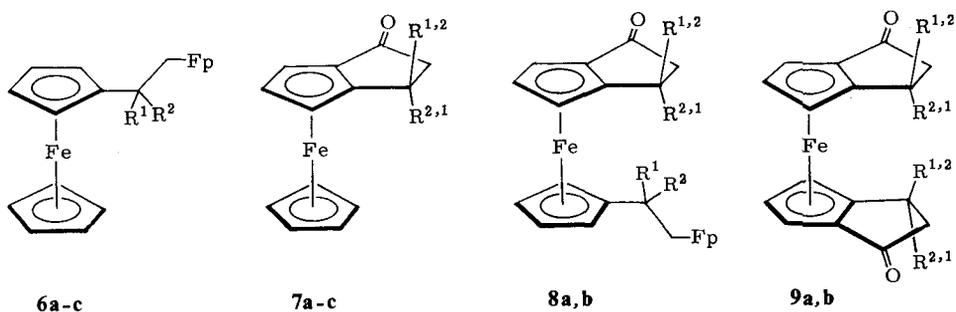
In analoger Weise können auch 1-Methyl- (**1b**)⁶⁾ und 1,1-Dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (**1c**)⁷⁾ in die entsprechenden Metallalkyle **4b** (58%) und **4c** (51%) übergeführt werden. Die dem Cyclopentadiensystem benachbarte Stellung der Methylgruppen läßt sich NMR-spektroskopisch ermitteln (vgl.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

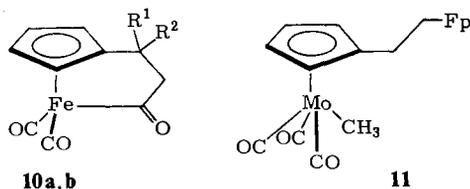
Mit den metallalkylierten Cyclopentadienen **4** stehen bifunktionelle Bausteine zur Verfügung, die in vielfältiger Weise sowohl am Cyclopentadienteil als auch an der Metall-Kohlenstoff-Bindung abgewandelt werden können.

Umwandlungen am Cyclopentadienteil der Ringöffnungsprodukte

Setzt man den Reaktionsgemischen aus den Spirodienen **1a–c** und dem Anion **2** wasserfreies 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 C_7 -Einheit des Spiroheptadiens **1a** gebildeten 1-Oxo-2,3-dihydropentalenyl-Liganden. Die Verbindungen **6a**⁸⁾ und **7a**⁹⁾ sind bereits auf anderen Wegen hergestellt worden.



	R ¹	R ²
a	H	H
b	CH ₃	H
c	CH ₃	CH ₃



Der Anteil der Cyclisierungsprodukte ist bei entsprechender Umsetzung des Methylspiroheptadiens **1b** mit dem Anion **2** bei anschließender Zugabe von wasserfreiem FeCl_2 höher. Das Ferrocen **7b**¹⁰⁾ wird in 15proz. Ausbeute erhalten, **8b**¹⁰⁾ und **9b**¹⁰⁾ 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**⁴⁾ zu 1% isoliert werden.

Dimethylspiroheptadien **1c** bildet mit **2** und 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 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 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.³⁾ 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 FeCl_2 , FeCl_3 oder 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 CH_3I 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.

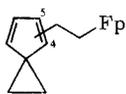
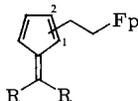
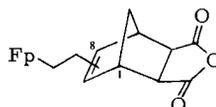
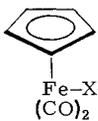
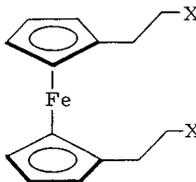
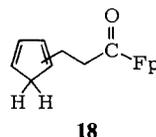
Reaktionen an der Metall-Kohlenstoff-Bindung der Ringöffnungsprodukte

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 FeCl_2 wird diese Bindung in Nebenreaktionen aufgespalten und unter carbonylierender Cyclisierung umgewandelt. Bei anderen Metallhalogeniden, z. B. mit TiCl_4 oder ZrCl_4 , wird keine

Komplexierung des Cyclopentadienids **3** wie beim Grundkörper¹²⁾ beobachtet, sondern ausschließlich die Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung, wie dies häufig mit Elektrophilen zu beobachten ist¹³⁾.

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**¹⁴⁾ 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 = CH₃
b: R = C₆H₅**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): δ	IR-Spektrum (Lösungsmittel): ν_{CO} (cm^{-1})	Massenspektrum (Haupt- fragmente): m/e (rel. Int.) (bez. auf ^{56}Fe und ^{96}Mo)
4a: 1:1-Isomerengemisch von Dicarboxyl(η^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, $FeCH_2$) ^a , 2.55-2.65 (m, 2H, $FeCH_2CH_2$) ^a ,	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	
4b: 1:1-Isomerengemisch von Dicarboxyl(η^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 ^a (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	
Gef. C 63.47 H 5.69		1940	
4c: 1:3- (bzw. 3:1)-Isomerengemisch von Dicarboxyl(η^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 ^b (s, 6H, CH_3), 1.88 und 1.92 ^b (s, 2H, $FeCH_2$), 2.81 (m, 2H, Ring- CH_2), 4.03 und 4.09 ^b (s, 5H, C_3H_3), 5.90-6.75 (m, 3H, -CH=)	2000	
Gef. C 64.44 H 6.07		1940	
5a: 1,1'-Bis[2-[dicarboxyl(η^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	
Gef. C 56.79 H 4.15		1952	
5b: 1,1'-Bis[2-[dicarboxyl(η^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	
Gef. C 57.67 H 5.06		1952, 1938	
5c: 1,1'-Bis[2-[dicarboxyl(η^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	
Gef. C 59.29 H 5.19		1930	

Tab. 1 (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse) Analyse	NMR-Spektrum (Lösungsmittel): δ	IR-Spektrum (Lösungsmittel): ν_{CO} (cm ⁻¹)	Massenspektrum (Haupt- fragmente): m/e (rel. Int.) (bez. auf ⁵⁶ Fe und ⁹⁰ Mo)
6a⁸⁾: 1-[2-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)]ferrio]ethy]ferrocen			
C ₁₉ H ₁₈ Fe ₂ O ₂ (390.0)	(C ₆ D ₆) 1.70 (m, 2H, FeCH ₂), 2.62 (m, 2H, FeCH ₂ CH ₂), 4.04–4.15 (m, 14H, C ₃ H ₅ und C ₅ H ₄)	(n-Hexan) 2013 1960	390 (14), 334 (10), 268 (100), 213 (84), 121 (35), 56 (18)
6b: 1-[2-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)]ferrio]-1-methylethy]ferrocen			
C ₂₀ H ₂₀ Fe ₂ O ₂ (404.1)	(C ₆ D ₆) 1.46 (d, 7.0 Hz, 3H, CH ₃), 1.86–2.07 (m, 2H, FeCH ₂), 2.36–2.70 (m, 1H, FeCH ₂ CH(CH ₃)), 4.04–4.10 (m, 14H, C ₃ H ₅ und C ₅ H ₄)	(KBr) 2005 1995 1950, 1935	404 (17), 348 (3), 282 (83), 226 (100), 186 (28), 121 (60), 56 (71)
6c: 1-[2-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)]ferrio]-1,1-dimethylethy]ferrocen			
C ₂₁ H ₂₂ Fe ₂ O ₂ (418.1)	(CDCl ₃) 1.35 (s, 6H, CH ₃), 1.80 (s, 2H, FeCH ₂), 4.05–4.15 (m, 9H, C ₃ H ₅ und C ₅ H ₄), 4.55 (s, 5H, C ₃ H ₅)	(CHCl ₃) 1982 1920	418 (18), 362 (8), 306 (41), 241 (100), 226 (54), 186 (72), 121 (83), 56 (75)
7a⁹⁾: (η^5 -Cyclopentadienyl)[(3a,4,5,6,6a- η)-2,3-dihydro-1-oxo-1H-pentalen-3a-yl]eisen			
C ₁₃ H ₁₂ FeO (240.1)	(C ₆ D ₆) 2.14–2.90 (m, 4H, CH ₂), 3.79 (s, 5H, C ₃ H ₅), 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 ₃) 1685	240 (100), 212 (55), 121 (30), 56 (41)
7b: (η^5 -Cyclopentadienyl)[(3a,4,5,6,6a- η)-2,3-dihydro-3-exo- bzw. -endo-methyl-1-oxo-1H-pentalen-3a-yl]eisen			
C ₁₄ H ₁₄ FeO (254.1)	exo-Isomeres (C ₆ D ₆) 0.90 (d, 7.0 Hz, 3H, exo-CH ₃), 1.96–2.19 (m, 1H, CH(CH ₃)), 2.84–3.26 (m, 2H, CH ₂ CO), 3.86 (s, 5H, C ₃ H ₅), 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 ₃) 1685	254 (100), 226 (70), 121 (42), 56 (86)
8a: [(2-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)]ferrio]ethy]- η^5 -cyclopentadienyl][(3a,4,5,6,6a- η)-2,3-dihydro-1-oxo-1H-pentalen-3a-yl]eisen			
C ₂₂ H ₂₀ Fe ₂ O ₂ (444.1)	(C ₆ D ₆) 1.04 (d, 7.0 Hz, 3H, endo-CH ₃), 2.51 (m, 3H, CH ₂ und CH(CH ₃)), 3.94 (s, 5H, C ₃ H ₅), 4.04 (m, 1H, –CH=), 4.10 (t, 2.0 Hz, 1H, –CH=), 4.49 (m, 1H, –CH=)	(CHCl ₃) 2000 1945	444 (3), 388 (16), 322 (84), 294 (12), 266 (50), 240 (36), 212 (37), 149 (44)
C ₂₂ H ₂₀ Fe ₂ O ₂ (444.1)	(C ₆ D ₆) 1.46–1.70 (m, 2H, FeCH ₂), 2.27–3.02 (m, 6H, CH ₂), 3.78–3.94 (m, 4H, C ₃ H ₅), 4.20–4.25 (m, 7H, C ₃ H ₅ und –CH=), 4.50 (m, 1H, –CH=)	(CHCl ₃) 2000 1945 1685	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): δ	IR-Spektrum (Lösungsmittel): ν_{CO} (cm ⁻¹)	Massenspektrum (Haupt- fragmente): m/e (rel. Int.) (bez. auf ⁵⁶ Fe und ⁹⁶ Mo)
8b: [(2-Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio)-1-methylethyl]- η^5 -cyclopentadienyl][(3a,4,5,6,6a- η)-2,3-dihydro- <i>exo</i> -3-methyl-1-oxo-1- <i>H</i> -pentalen-3a-yl]eisen			
C ₂₄ H ₃₂ Fe ₂ O ₃ (472.1)	(C ₆ D ₆) 0.92 (d, 7.0 Hz, 3H, <i>exo</i> -CH ₃), 1.30–1.50 (m, 5H, FeCH ₂ CH(CH ₂)), 2.00–2.22 (m, 1H, CH(CH ₂)), 2.44 (m, 1H, CH(CH ₂)), 2.90–3.30 (m, 2H, CH ₂), 3.75–3.95 (m, 4H, C ₅ H ₄), 4.03–4.25 (m, 7H, C ₃ H ₅ und -CH=), 4.50 (m, 1H, -CH=)	(CHCl ₃) 2002 1945 1685	472 (4), 416 (16), 350 (100), 322 (9), 295 (47), 121 (58)
9a¹⁹⁾: Bis[(3a,4,5,6,6a- η)-2,3-dihydro-1-oxo-1- <i>H</i> -pentalen-3a-yl]eisen	(CDCl ₃) 2.56–3.18 (m, 8H, CH ₂), 4.40–4.60 (m, 6H, -CH=)	(CHCl ₃) 1685	294 (100), 266 (15), 238 (20), 121 (25), 91 (83)
9b: Bis[(3a,4,5,6,6a- η)-2,3-dihydro-3-methyl-1-oxo-1- <i>H</i> -pentalen-3a-yl]eisen	(C ₆ D ₆) 1.17 (d, 7.0 Hz, 6H, CH ₃), 2.10–2.36 (m, 2H, CH(CH ₂)), 2.65–3.38 (m, 4H, CH ₂), 4.36–4.66 (m, 6H, -CH=)	(CHCl ₃) 1685	322 (100), 294 (9), 266 (10), 134 (17), 121 (51)
11: Tricarbonyl[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)isen]- μ -[(1–5- η)-(2'- η)-ethylcyclopenta-1,3-dien-1,2'-diy]methylmolybdän	(C ₆ D ₆) 0.50 (s, 3H, MoCH ₃), 1.24–1.50 (m, 2H, FeCH ₂), 2.05–2.13 (m, 2H, FeCH ₂ CH ₂), 4.03 (s, 5H, C ₅ H ₅), 4.50 (\approx t, 2.0 Hz, 2H, C ₃ H ₄), 4.65 (\approx t, 2.0 Hz, 2H, C ₃ H ₄)	(KBr) 2000 1945 1895	464 (10), 408 (3), 390 (7), 352 (6), 324 (16), 308 (63), 188 (41), 121 (100)
12: Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[2-[spirol[4]hepta-4,6-dien-4- bzw. -5-yl]ethyl]eisen	(C ₆ D ₆) 1.29 und 1.33 ^{a)} (s, 4H, CH ₂ CH ₂), 1.73 und 1.81 ^{a)} (t, 8.0 Hz, 2H, FeCH ₂), 2.16 und 2.71 ^{a)} (t, 8.09 Hz, 2H, FeCH ₂ CH ₂), 4.08 und 4.12 ^{a)} (s, 5H, C ₅ H ₅), 4.75–6.75 (m, 3H, -CH=)	(CCl ₄) 2005 1950	296 (12), 268 (10), 240 (100), 225 (26), 212 (24), 121 (50), 56 (82)
13a: Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[2-(6,6-dimethyl-2-fulvenyl)ethyl]eisen	(C ₆ D ₆) 1.67–1.89 (m, 8H, FeCH ₂ und CH ₃), 2.58–2.82 (m, 2H, FeCH ₂ CH ₂), 4.10 (s, 5H, C ₅ H ₅), 6.34 (m _c , 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): δ	IR-Spektrum (Lösungsmittel): ν_{CO} (cm ⁻¹)	Massenspektrum (Haupt- fragmente): <i>m/e</i> (rel. Int., bez. auf ⁵⁶ Fe und ⁹⁶ Mo)
13b: Dicarboxyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)[2-(6,6-diphenyl-2-fulvenyl)ethyl]eisen			
C ₂₇ H ₂₂ FeO ₂ (434.3)	(C ₆ D ₆)	(KBr)	434 (3), 406 (12), 378 (100),
Ber. C 74.67 H 5.11	1.61–1.86 (m, 2H, FeCH ₂), 2.47–2.81 (m, 2H, FeCH ₂ CH ₂),	1990	256 (89), 178 (52),
Gef. C 74.70 H 5.06	4.09 (s, 5H, C ₅ 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, C ₆ H ₅)	1932	121 (47)
14a: Dicarboxyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)[2-(3,5-dioxo-4-oxatricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]dec-8-en-1-yl)ethyl]eisen ¹⁶⁾			
C ₁₈ H ₁₆ FeO ₅ (368.2)	(C ₆ D ₆)	(KBr)	368 (1), 340 (2), 312 (19),
Ber. C 58.72 H 4.38	0.66–0.82 (m, 1H, CH ₂), 1.10–1.42 (m, 3H, FeCH ₂ und CH ₂), 1.82–2.20 (m, 2H, FeCH ₂ CH ₂), 2.46–2.84 (m, 3H, CHC=), 4.10 (s, 5H, C ₅ H ₅), 5.84 (m _c , 2H, CH=CH)	2005	214 (100), 148 (31),
Gef. C 58.59 H 4.43		1940	121 (66)
14b: Dicarboxyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)[2-(3,5-dioxo-4-oxatricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]dec-8-en-8-yl)ethyl]eisen ¹⁶⁾			
C ₁₈ H ₁₆ FeO ₅ (368.2)	(C ₆ D ₆)	(KBr)	368 (4), 340 (10), 312 (96),
Ber. C 58.72 H 4.38	0.70–0.87 (m, 1H, CH ₂), 1.18–1.52 (m, 3H, FeCH ₂ und CH ₂), 2.10–2.38 (m, 2H, FeCH ₂ CH ₂), 2.72–3.00 (m, 4H, CHC=), 4.14 (s, 5H, C ₅ H ₅), 5.64 (m _c , 1H, –CH=)	2000	284 (12), 240 (71),
Gef. C 58.64 H 4.42		1935	214 (96), 121 (100)
16a: 1,1'-Bis(2-bromethyl)ferrocen			
C ₁₄ H ₁₆ Br ₂ Fe (399.9)	(CDCl ₃)		400 (49), 321 (3), 239 (5),
Ber. C 42.04 H 4.03	2.88 (t, 7.5 Hz, 4H, C ₃ H ₄ CH ₂), 3.42 (t, 7.5 Hz, 4H, CH ₂ Br),		147 (29), 121 (42), 91 (100)
Gef. C 42.20 H 4.04	4.07 (s, 8H, C ₅ H ₄)		
16b: 1,1'-Bis(2-iodethyl)ferrocen			
C ₁₄ H ₁₆ FeI ₂ (493.9)	(CCl ₄)		494 (11), 366 (100), 239 (53)
Ber. C 34.04 H 3.27	2.73–3.32 (m, 8H, CH ₂),		
Gef. C 34.25 H 3.26	3.98 (s, 8H, C ₅ H ₄)		
18: Dicarboxyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)[3-(1,3- bzw. 1,4-cyclopentadien-1-yl)propionyl]eisen			
C ₁₅ H ₁₄ FeO ₃ (298.1)	(C ₆ D ₆)	(Film)	298 (2), 270 (16), 242 (5),
Ber. C 60.43 H 4.73	2.52–2.80 ^{a)} (m, 4H, CH ₂ C ₅ H ₄ und Ring-CH ₂), 2.91–3.16 ^{a)} (m, 2H, CH ₂ CO), 4.12 (m _c , 5H, C ₅ H ₅), 5.90–6.50 (m, 3H, –CH=)	2015	214 (100), 121 (96), 56 (70)
Gef. C 60.44 H 4.60		1950, 1640	
17: 1,1'-Bis[3-[dicarboxyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)ferriol]-3-oxopropyl]ferrocen			
C ₃₀ H ₂₆ Fe ₃ O ₆ (650.0)	(C ₆ D ₆)	(KBr)	650 (1), 622 (1), 594 (1),
Ber. C 55.43 H 4.03	2.46 (t, 8.0 Hz, 4H, CH ₂ C ₅ H ₄), 3.08 (t, 8.0 Hz, 4H, CH ₂ CO),	2020	566 (1), 538 (1), 510 (1),
Gef. C 55.69 H 4.03	3.96 (s, 8H, C ₅ H ₄), 4.79 (s, 10H, C ₅ H ₅)	1930	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 Al_2O_3 (B III). Das Filtrat engt man i. Vak. ein und chromatographiert den Rückstand an Al_2O_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 FeCl_2* : Die in 1) beschriebene Reaktionslösung aus **1a – c** und **2** wird nicht hydrolysiert, sondern mit äquimolaren Mengen (und einem 20proz. Überschuß) wasserfreiem 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 Al_2O_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**⁸⁾ 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 Al_2O_3 (B IV) mit Hexan/Ether (3:1) trennen lassen: aus der ersten, rotorangen Zone gewinnt man 0.20 g (2%) **7a**⁹⁾ als orange Kristalle vom Schmp. 74–76 °C (für das (–)-Enantiomere ist ein Schmp. 82–83 °C angegeben⁹⁾) 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 Al_2O_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**⁴⁾, 1.9 g (15%) **7b**¹⁰⁾ als rotes Öl, 0.11 g (1%) **8b**¹⁰⁾ als rotoranges Pulver vom Schmp. 120–121 °C (Zers.) und 80 mg (1%) **9b**¹⁰⁾ 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): $m/e = 268$ (M^+ für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}^{56}\text{FeO}$, 100%), 253 (37), 240 (5), 225 (14), 121 (48). – IR (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 FeCl₂*: 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 FeCl₂ versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung wie unter 2) werden 0.27 g (9%) **5a**, 0.37 g (21%) Cp₂Fe₂(CO)₄, 70 mg (5%) **7a** und 20 mg (2%) **9a**¹⁵ erhalten.

b) *Thermolyse des Reaktionsgemisches aus 1b und 2 vor der Zugabe von FeCl₂*: In einem wie unter 3a) mit **1b** durchgeführten Versuch werden neben geringen Mengen anderer Produkte (Ferrocen, Cp₂Fe₂(CO)₄ und **4b**) 13% **7b** und 23% **9b** gewonnen.

c) *Thermolyse des aus 4b hergestellten Anions 3b vor der FeCl₂-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 FeCl₂ 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)₆/CH₃I*: Eine Suspension von 3.0 g (12 mmol) Mo(CO)₆ 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)₃(CH₃CN)₃ 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) CH₃I in 10 ml absol. THF, rührt 1 h bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an Al₂O₃ (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) NaNH₂ 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 Al₂O₃ (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) Cp₂Fe₂(CO)₄] 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 Al₂O₃ (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 TiCl₄ bzw. ZrCl₄*: 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) TiCl₄ 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 Al₂O₃ (B IV) mit Hexan/Ether (5 : 1) chromatographiert. Neben geringen Mengen **4a** (1%) und Cp₂Fe₂(CO)₄ (2%) lassen sich 0.38 g (18%) **15c**¹⁴ 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 ZrCl₄ 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. CH₂Cl₂ wird bei –70 °C mit 1.5 g (8.0 mmol) Brom bzw. 2.05 g (8.0 mmol) Iod in 100 ml absol. CH₂Cl₂ 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**¹⁴ bzw. 0.63 g (52%) **15b**¹⁴. 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 Na₂SO₃-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 Al₂O₃ (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 Al₂O₃ (B IV) mit Hexan/Ether (1 : 1) und erhält neben 2% nicht umgesetztem Ausgangsmaterial und Cp₂Fe₂(CO)₄ (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 FeCl₂ 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 werden¹¹⁾.
- 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 Analogon¹⁷⁾ ermitteln. Es liegen vermutlich die *endo*-Isomeren von. Hier weisen die NMR-Spektren¹⁷⁾ jedoch keine signifikanten Unterschiede auf.
- 17) *N. Kemezawa, K. Sakashita und K. Hayamizu*, Org. Magn. Reson. **1**, 405 (1969).

[338/81]