

## Regioselektivität und sterischer Verlauf der Lewis-Säure-induzierten Ringerweiterung von Cyclohexadien-Komplexen mit Kohlenmonoxid

Peter Eilbracht\*, Rüdiger Jelitte<sup>1)</sup> und Leonhard Walz<sup>2)</sup>

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

Eingegangen am 14. Dezember 1983

---

Durch Behandeln der Tricarbonylisen-Komplexe **5** und **7** substituierter Cyclohexadiene mit  $\text{AlCl}_3$  entstehen die Komplexe **6**, **8** und **9** von Siebenringketonen, in denen Kohlenmonoxid in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster mit hoher Regioselektivität in eine der Doppelbindungen eingeschoben ist. Der Mechanismus dieser Ringerweiterung wird diskutiert, und von **8e** wird eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt.

### Regioselectivity and Steric Course of Lewis Acid Promoted Ring Enlargement of Cyclohexadiene Complexes with Carbon Monoxide

Treating the tricarbonyliron complexes **5** and **7** of substituted cyclohexadienes with  $\text{AlCl}_3$  yields complexes **6**, **8**, and **9** of seven-membered ring ketones, containing carbon monoxide inserted into one of the double bonds with high regioselectivity depending on the substitution pattern. The mechanism of this ring enlargement is discussed, and an X-ray analysis of **8e** is carried out.

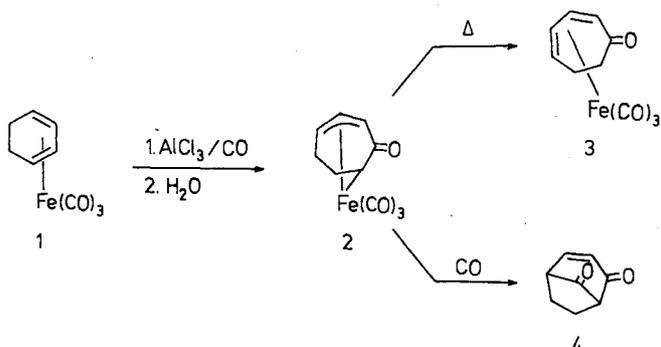
---

Die Synthese carbocyclischer Siebenringe findet vor allem bei der Herstellung mono-, bi- und polycyclischer terpenoider Naturstoffe breite Anwendung<sup>3)</sup>. Neben dem intramolekularen Ringschluß wird hierzu auch sehr häufig die Ringerweiterung des leichter zugänglichen Cyclohexangerüsts angewandt. Ergänzend zu den klassischen Verfahren dieses Typs sind in jüngerer Zeit neue Ringerweiterungsmethoden zur Überführung des Sechsrings in Siebenringketone entwickelt<sup>4a)</sup> und für die Synthese bis dahin schwer zugänglicher Cycloheptenone eingesetzt worden<sup>4b)</sup>.

Hierzu könnte auch die überraschend einfache ringerweiternde Carbonylierung von Cyclohexadien-Komplexen zu mono- und bicyclischen Siebenringketonen zählen<sup>5)</sup>. Diese von Johnson, Lewis et al. gefundene Umwandlung wird durch Einwirkung einer Lewis-Säure auf den Tricarbonylisen-Komplex **1** des Cyclohexadiens bewirkt und führt unter Ringerweiterung zum Alkyl-allyl-Komplex **2**, der sich thermisch durch Wasserstoffverschiebung in den Cycloheptadienon-Komplex **3** oder durch erneute Carbonylierung in Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dion (**4**) überführen läßt<sup>5)</sup>.

Prinzipiell sollte sich diese Methode durch Einsatz substituierter Cyclohexadiene zur gezielten Synthese von Siebenringketonen mit bestimmtem Substitutionsmuster ausnutzen lassen. Hierzu ist jedoch eine genaue Kenntnis des Reaktionsverlaufs und der Regioselektivität der Kohlenmonoxid-Einschiebung in das Cyclohexadien erforderlich. Dies ist aus den Versuchen am unsubstituierten Cyclohexadien nicht erkennbar, da wegen der häufig beobachteten metallinduzierten Wasserstoffverschiebung<sup>6)</sup> grundsätz-

lich die Öffnung jeder der vorhandenen CC-Bindungen im Cyclohexadien denkbar ist. Auch eine völlige Umgruppierung des Kohlenstoffgerüsts kann nicht von vornherein ausgeschlossen werden.



Wasserstoffverschiebungen sollten sich durch Einführung quartärer Zentren in das Cyclohexadiensystem blockieren lassen. Wir hatten kürzlich über den Effekt solcher quartärer Zentren auf Ausbeute und Produktverteilung bei der hydrocarbonylierenden Cyclisierung von 1,4-Dienen berichtet<sup>7)</sup>. Ähnliche Effekte könnten auch im vorliegenden Fall wirksam werden. Durch Einführen eines oder zweier quartärer Zentren in C-5 bzw. C-6 des Cyclohexadiensystems wird darüber hinaus der Ring mit einem „Fixpunkt“ versehen, so daß sich der Ort der CO-Einschiebung und die Regioselektivität in Abhängigkeit von der Position weiterer Substituenten erkennen läßt. Wir haben daher verschiedenartig substituierte Cyclohexadiene mit mindestens einem quartären Zentrum nach der oben genannten Methode umgesetzt und anhand der Produktverteilung Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf gezogen.

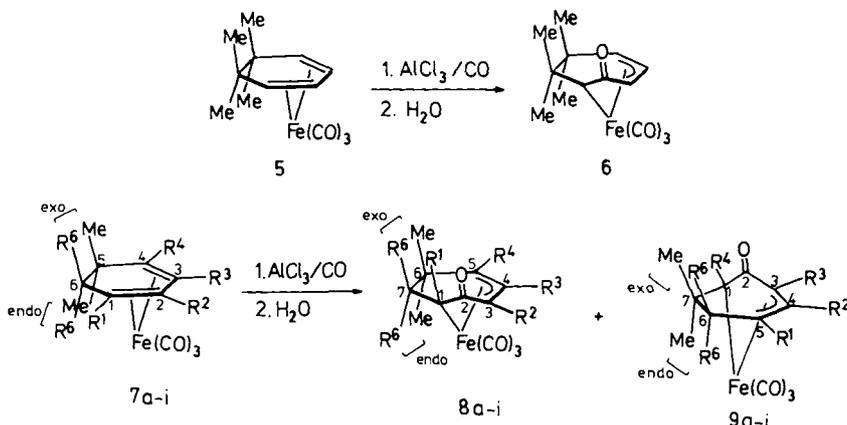
### Herstellung der Dienkomplexe 5 und 7a – i

Um den Ort der Einschiebung von Kohlenmonoxid in das Cyclohexadiensystem erkennen zu können, wurden der bekannte Tricarbonylisen-Komplex **5**<sup>8)</sup> des 5,5,6,6-Tetramethyl-1,3-cyclohexadiens als symmetrisch substituiertes System mit zwei quartären Zentren und die unsymmetrisch substituierten Verbindungen **7a** – **i** mit jeweils einem quartären Zentrum und unterschiedlicher Substitution am Dien-Teil eingesetzt. **7a** ist bereits bekannt<sup>9)</sup> und wurde durch Komplexierung von 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadien mit  $\text{Fe(CO)}_5$  gewonnen. **7b** ließ sich durch Komplexierung und gleichzeitige Doppelbindungsverschiebung aus 6,6-Dimethyl-3-methylcyclohexen<sup>10)</sup> erhalten. Das aus Isophoron gewonnene Isomerengemisch aus 3,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien, 1,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien und 5,5-Dimethyl-3-methylcyclohexen<sup>11)</sup> diente als Ausgangsmaterial für die Komplexe **7c** und **d**. **7e** ist bereits beschrieben<sup>12)</sup>, wurde jedoch auf unabhängigem Weg ausgehend von Isophoron hergestellt. Das durch Wittig-Olefinierung aus dem entsprechenden Cyclohexenon<sup>13)</sup> erhaltene 2,6,6-Trimethyl-3-methylcyclohexen lieferte je nach den Reaktionsbedingungen entweder den Komplex **7g** oder ein Isomerengemisch aus **7f** und **g**. Den Komplex **7h** erhielt man durch selektive Monohydrierung<sup>14)</sup> des aus 3,4,4-Trimethyl-2,5-cyclohexadien-1-on<sup>15)</sup>

gewonnenen 1,6,6-Trimethyl-3-methylen-1,4-cyclohexadiens im Verhältnis 10:1:1 zusammen mit dem Isomerengemisch der Verbindung 7i.

### Ringerweiterung und Strukturaufklärung der Komplexe 6, 8 und 9

Die Komplexe 5 und 7a–i wurden unter Kohlenmonoxid-Atmosphäre bei Raumtemperatur in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> behandelt. Nach der Hydrolyse wurde das Reaktionsgemisch säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt. Bedingt durch die Herstellung (s. oben) wurden die Komplexe 7c/7d bzw. 7f/7g sowie 7h/7i als Isomerengemische eingesetzt und die isolierten Produkte des Typs 8 und 9 den jeweiligen Ausgangsmaterialien zugeordnet. Dies ist jedoch nur zulässig, wenn vor oder während der Ringerweiterung keine Wasserstoffverschiebung oder Gerüstumlagerung stattfindet. Beides kann ausgeschlossen werden. Im Falle der Verbindung 7g konnte



Tab. 1. Produktverteilung bei der Ringerweiterung der Dien-Komplexe 7a–i

7	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>6</sup> <sub>endo</sub>	R <sup>6</sup> <sub>exo</sub>	Gesamt- ausbeute an 8 und 9 (%) (bez. auf Umsatz)	relativer Anteil 8 und 9
a	H	H	H	H	H	H	45	81
b	H	Me	H	H	H	H	30	87
c <sup>a)</sup>	Me	H	H	H	H	H	60	15
d <sup>a)</sup>	H	H	Me	H	H	H	54	84
e	Me	H	Me	H	H	H	89	–
f <sup>b)</sup>	Me	Me	H	H	H	H	44	4
g <sup>b)</sup>	H	Me	Me	H	H	H	45	85
h <sup>c)</sup>	H	Me	H	Me	H	H	15	90
i <sup>c)</sup>	H	Me	H	H	{ H Me }	{ Me H }	–	–

a) 7c und d wurden als Isomerengemisch (1:1.7) eingesetzt. – b) 7g wurde sowohl einzeln als auch im 4:1-Gemisch zusammen mit 7f eingesetzt. – c) 7h wurde zusammen mit den endo- und exo-6-Methyl-Isomeren von 7i (10:1:1) eingesetzt, das seinerseits jedoch keine nachweisbaren Produkte lieferte. Ein weiteres bei dieser Reaktion dünnstschichtchromatographisch nachweisbares Produkt konnte nicht isoliert werden.

diese Forderung durch Einsatz des isomerenfreien Komplexes und Vergleich der Produktverteilung mit der der Umsetzung des Gemisches **7f/7g** eindeutig gesichert werden.

Bei der Umsetzung des doppelt quartär blockierten Cyclohexadien-Komplexes **5** wurde lediglich ein Reaktionsprodukt, der Alkyl-allyl-Komplex **6** in 36proz. Ausbeute (bezogen auf Umsatz) erhalten.

Die einfach quartär blockierten unsymmetrischen Komplexe **7a-i** lieferten meist Gemische der entsprechenden Produkte vom Typ **8** und **9**. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Gesamtausbeuten der Reaktionsprodukte **8** und **9** (bezogen auf Umsatz) liegen zwischen 15 und 89%. Verschiedene Versuche zur Verbesserung der Ausbeuten führten bisher nicht zum Erfolg.

Bei allen hier beschriebenen Umsetzungen wurden jeweils nur die Alkyl-allyl-Komplexe des Typs **2** isoliert. Isomerisierungen unter Ausbildung eines konjugierten Cycloheptadienonsystems analog **3** wurden in keinem Fall beobachtet, auch nicht bei nachträglicher thermischer Behandlung. So führte z.B. mehrtägiges Erwärmen des Komplexes **9a** in Benzol auf 70 °C lediglich zur Zersetzung der Verbindung, organische oder metallorganische Produkte konnten nicht isoliert werden.

Die isolierten Reaktionsprodukte wurden durch IR-, UV-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR- und Massen-Spektren sowie C,H-Elementaranalysen oder hochaufgelöste Massenspektren analysiert und charakterisiert (vgl. exp. Teil). Die Stellung der Substituenten wurde NMR-spektroskopisch durch Doppelresonanzexperimente nachgewiesen. An einem Beispiel (**8e**) wurde die Kristallstruktur bestimmt.

### Röntgenstrukturanalyse von **8e**<sup>16)</sup>

**8e** kristallisiert aus Ether in Nadeln der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $a = 12.730(2)$ ,  $b = 8.863(1)$ ,  $c = 14.691(2)$  Å,  $\beta = 120.107(5)^\circ$ ,  $D_{\text{exp.}} = 1.35 \text{ g/cm}^3$ ,  $D_{\text{calc.}} = 1.41 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu_{\text{Mo-K}\alpha} = 9.95 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Z = 4$ . Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2 angegeben.

Tab. 2. Bindungsabstände (in Å) und Bindungswinkel in **8e**

Abstände (Å):				Winkel :			
C1 - C2	1.470 (7)	Fe - C1	2.137 (4)	C7 - C1 - C2	120.0 (4)	C4 - C5 - C6	125.0 (4)
C1 - C8	1.528 (5)	Fe - C3	2.160 (5)	C8 - C1 - C2	113.1 (4)	C5 - C6 - C7	110.2 (3)
C1 - C7	1.513 (6)	Fe - C4	2.090 (3)	C7 - C1 - C8	108.6 (3)	C5 - C6 - C10	108.6 (3)
C2 - C3	1.459 (5)	Fe - C5	2.137 (4)	Fe - C1 - C8	121.7 (3)	C5 - C6 - C11	108.0 (4)
C2 - O1	1.237 (7)	Fe - C12	1.802 (5)	C1 - C2 - C3	114.2 (4)	C7 - C6 - C10	111.7 (4)
C3 - C4	1.392 (6)	Fe - C13	1.816 (5)	C1 - C2 - O1	124.2 (3)	C7 - C6 - C11	109.3 (3)
C4 - C5	1.407 (6)	Fe - C14	1.740 (6)	C3 - C2 - O1	119.5 (4)	C10 - C6 - C11	109.0 (4)
C4 - C9	1.554 (5)	C12 - O2	1.134 (6)	Fe - C2 - O1	142.0 (3)	C6 - C7 - C1	114.9 (3)
C5 - C6	1.530 (6)	C13 - O3	1.132 (7)	C2 - C3 - C4	126.9 (4)	C12 - Fe - C13	93.7 (2)
C6 - C7	1.534 (5)	C14 - O4	1.189 (7)	C3 - C4 - C5	122.4 (3)	C12 - Fe - C14	100.6 (2)
C6 - C10	1.543 (7)			C3 - C4 - C9	116.7 (4)	C13 - Fe - C14	94.6 (3)
C6 - C11	1.533 (8)			C5 - C4 - C9	120.8 (4)		

Die Molekülstruktur des Alkyl-allyl-Komplexes **8e** zeigt, daß der organische Ligand in einer bootähnlichen Anordnung vorliegt. Das quartäre Zentrum C6, die benachbarte Methylengruppe C7 sowie die Carbonylgruppe C2=O sind vom Metall abgewandt.

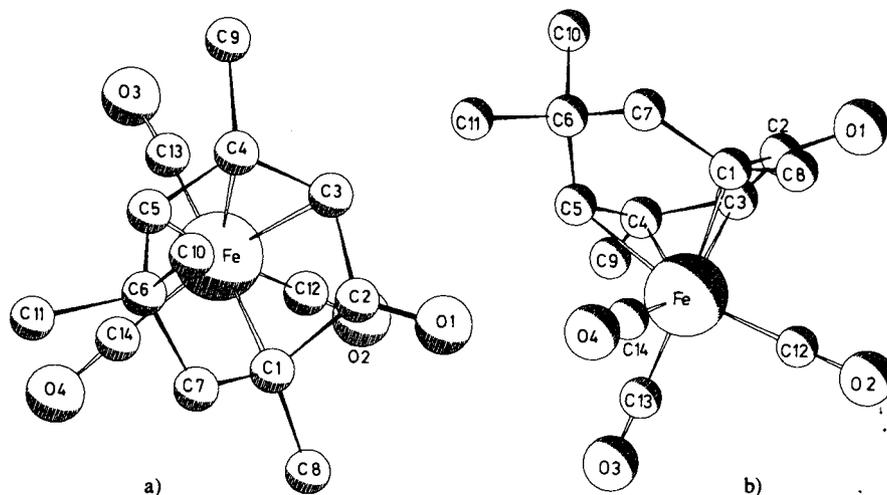


Abb. 1. Molekülstruktur von **8e**. a) Aufsicht; b) Seitenansicht

Die Metall-Kohlenstoff-Abstände der koordinierenden Zentren C1, C3, C4 und C5 sind mit rund 2.1 Å etwa gleich lang. Für den Abstand von C2 zum Zentralatom wurden 2.45 Å ermittelt. Koordinative Wechselwirkungen der Carbonylgruppe mit Orbitalen des Eisens sind somit unwahrscheinlich. Der CO-Bindungsabstand von 1.24 Å läßt auf eine normale Doppelbindung schließen, die ungewöhnlich niedrigen Lagen der Carbonyl-Streckschwingungen aller Ringerweiterungsprodukte **6**, **8** und **9** von teilweise unter  $1600\text{ cm}^{-1}$  weisen allerdings auf einen verminderten Doppelbindungscharakter.

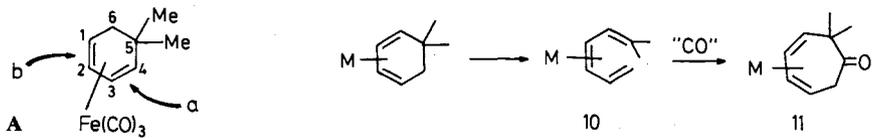
Analoge Verbindungen mit (1,3,4,5- $\eta$ )-Alkyl-allyl-Struktur ungesättigter Siebenringssysteme (jedoch ohne eine Carbonylgruppe in C2) sind bereits von *Aumann*<sup>17)</sup> aus Bicyclo[4.1.0]hept-2-en und von *Pearson*<sup>18)</sup> durch nucleophilen Angriff auf Tricarbonyl(cycloheptadienyl)eisen-Kationen gewonnen worden.

## Diskussion

Nach den oben beschriebenen und in Tab. 1 zusammengefaßten Ergebnissen läßt sich erkennen, daß Kohlenmonoxid in eine der beiden Doppelbindungen des Cyclohexadiensystems und nicht in eine der ursprünglich vorhandenen Einfachbindungen eingeschoben wird. Beim symmetrisch substituierten Tricarbonyl(5,5,6,6-tetramethyl-1,3-cyclohexadien)eisen (**5**) wird daher nur ein Isomeres gebildet, während die unsymmetrisch substituierten Systeme **7a** – **h** in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster meist zwei Isomere ergeben. Mit Regioselektivitäten von 80 – 100% wird dabei entweder die dem quartären Zentrum C-5 nächstehende Doppelbindung a oder die weiter entfernte Doppelbindung b in **A** angegriffen.

Dabei lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen: In 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadien (**7a**) wird bevorzugt die dem quartären Zentrum nächstehende C-3/C-4-Doppelbindung a aufgespalten und vorwiegend der Produkttyp **9** gebildet. Diese Orien-

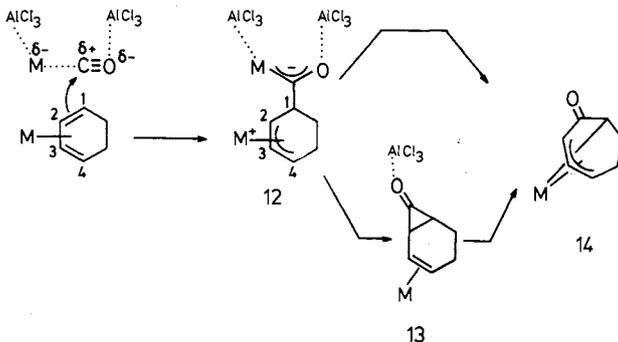
tierung ändert sich nicht bei einer weiteren Methylgruppe in Position C-2 (**7b**) oder C-3 (**7d**) sowie bei zwei weiteren Methylgruppen an C-2 und C-3 (**7g**) bzw. an C-2 und C-4 (**7h**). Offensichtlich sind Methylgruppen in allen Positionen bis auf C-1 für diese Orientierung tolerierbar. Wird nämlich in diese Position eine Methylgruppe eingeführt (**7c**), so kehrt sich die Regioselektivität zugunsten der Einschiebung in die C-1/C-2-Doppelbindung **b** zum Produkttyp **8** um. Dies ist auch dann der Fall, wenn zusätzlich in C-3 (**7e**) oder C-2 (**7f**) noch weitere Methylgruppen vorhanden sind. Eine Deutung der beobachteten Regioselektivität ist nur bei detaillierter Kenntnis des Reaktionsablaufs möglich.



Bei allen vorliegenden Versuchen wurden keine Cycloheptadienon-Komplexe des Typs **3** isoliert. Beim Produkttyp **8** ist dies aufgrund der Stellung des quartären Zentrums ohne Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts ohnehin nicht möglich. Aber auch die nachträgliche thermische Behandlung der Produkte vom Typ **9** führte nicht zur Isomerisierung und Ausbildung eines konjugierten Cycloheptadienon-Komplexes analog **3**. Offensichtlich verläuft die dort beobachtete Isomerisierung schrittweise durch mehrfache  $\beta$ -H-Eliminierung von Metallalkylen und anschließende Olefin-Insertion bis zur Ausbildung des konjugierten Dienons. Diese Wanderung wird durch das quartäre Zentrum an C-7 der Komplexe vom Typ **9** blockiert. Ähnliche Effekte sind auch in anderen Fällen beobachtet worden<sup>19)</sup>.

Die vorliegenden Befunde lassen erste Rückschlüsse auf den Verlauf der Ringerweiterungsreaktion zu. Eine unter anderem denkbare metallinduzierte electrocyclische Ringöffnung<sup>20)</sup> zum Heptatriensystem **10** und anschließende cyclisierende Carbonylierung zum Cycloheptadienon-Komplex **11** würde das vorhandene quartäre Zentrum in unmittelbare Nachbarschaft zur Carbonylgruppe bringen.

Dies ist jedoch in keinem Fall beobachtet worden. Auch auf eine metallinduzierte Gerüstumlagerung, wie sie vorwiegend bei gespannten Systemen auftreten<sup>21)</sup>, geben die vorliegenden Resultate ebenfalls keine Hinweise.



Aufgrund der Beteiligung der Lewis-Säure  $\text{AlCl}_3$  muß daher vielmehr angenommen werden, daß die Reaktion, wie in anderen Fällen auch<sup>22)</sup>, durch einen elektrophilen Angriff eines durch die Lewis-Säure aktivierten Metallcarbonyls auf ein äußeres Kohlenstoffatom (C-1) der Dieneinheit erfolgt. Für den weiteren Verlauf nehmen wir an, daß das so gebildete Acylsystem (**12**) unter Verknüpfen des Acyl-Kohlenstoffs mit C-2 und Lösen der Bindung C-1/C-2 in das Endprodukt (**14**) übergeführt wird. Dies kann entweder konzertiert oder schrittweise über ein Vinylcyclopropanon-System **13** ablaufen.

Ob im Primärschritt der Ringerweiterung Kohlenmonoxid intermolekular von der *exo*-Seite her eingebaut wird (hierzu muß eine zweite Metallcarbonyleinheit angreifen) oder intramolekular von der komplexierenden Metallcarbonyl-Einheit her, kann nach den vorliegenden Befunden nicht eindeutig geklärt werden. Zwangloser ließe sich die Reaktion durch einen *exo*-Angriff deuten, da nach disrotatorischer Öffnung der CC-Ring-Bindung (etwa im Sinne einer „oxidativen Addition“ an den Dreiring<sup>23)</sup> der Siebenring unter Retention der Konfiguration in beiden beteiligten Zentren in der im Produkt beobachteten Anordnung vorliegt (Carbonylgruppe zeigt vom Zentralatom weg, vgl. Molekülstruktur von **8e**). Dagegen erfordert der *endo*-Angriff in beiden Zentren Inversion, damit die Carbonylgruppe in eine vom Metall abgewandte Position kommt.



Die beobachteten Regioselektivitäten sollten im Einklang mit der der Protonierung von unsymmetrischen Dien-eisentricarbonyl-Komplexen stehen. Tatsächlich sind entsprechende Orientierungen beim elektrophilen Angriff von  $\text{H}^+$  festgestellt worden<sup>24)</sup>.

Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerterweise durch Sachbeihilfen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, des *Fonds der Chemischen Industrie* und Chemikalienspenden der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen am Rhein, sowie ein Stipendium des *Fonds der Chemischen Industrie* (R.J.) unterstützt. Wir danken Herrn Dr. *H. Paulus*, Institut für Physikalische Chemie der TH Darmstadt, für die Sammlung der Reflexintensitäten am Diffraktometer.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in absoluten Lösungsmitteln unter Reinstickstoff oder Argon durchgeführt. – Säulenchromatographische Trennungen: Aluminiumoxid der Firmen Woelm, Eschwege, und Macherey, Nagel & Co., Düren (B = basisch, S = sauer, I – IV = Aktivitätsstufen) und Kieselgel 60 (70 – 230 mesh) der Firma Merck, Darmstadt. – Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktsapparatur der Firma Büchi, Flawil, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 125 Infrarot-Gitterspektrometer. – NMR-Spektren: WM 300 NMR-Spektrometer (TMS als in-

nerer Standard bei  $\delta = 0.0$ ). – MS: Varian-MAT 311 a (mit Datensystem SS 100), Direkteinlaß, EI = Elektronenstoßionisation 70 eV (Molmassen bezogen auf  $^{56}\text{Fe}$ ).

**Kristallstrukturanalyse von 8e:** Computergesteuertes STOE STADI-4 Vierkreisdiffraktometer, Rechnungen: Programm SHELX-76<sup>16</sup>); IBM 370/168 der Technischen Hochschule Darmstadt.  $R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$ ,  $R_w = \sum |F_o - F_c| \cdot w^{1/2} / \sum F_o \cdot w^{1/2}$  mit  $w = k / (\sigma(F_o))^2$ ,  $k = 4.3$ .

#### A. Kristallstrukturanalyse von 8e

Zur Messung der Reflexintensitäten wurde ein nadelförmiger Kristall mit den Abmessungen  $0.50 \times 0.30 \times 0.30$  mm verwendet, orientiert mit der Nadelachse parallel  $c$ . Systematische Auslöschungen  $h0l$  für  $l = 2n + 1$  und  $0k0$  für  $k = 2n + 1$  ließen auf die monokline Raumgruppe  $P2_1/c$  schließen. Die Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten erfolgte in einer Kleinsten-Quadrate-Verfeinerung mit 55 starken Reflexen. Insgesamt wurden 3110  $hkl$ -Reflexe gemessen, von denen nach Datenreduktion, Lorentz-Polarisations- und Absorptionskorrektur 2329 Reflexe mit  $F \geq 2\sigma(F)$  in den nachfolgenden Rechnungen verwendet wurden. Die Festlegung der Eisenposition erfolgte aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese, die restlichen 18 Nichtwasserstofflagen wurden aus zwei Fourier-Synthesen ermittelt. Die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren konvergierte bei einem  $R$ -Wert von 0.19, die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren und geometrischer Positionierung der Wasserstoffatome ( $C-H = 1.08$  Å) führten zu einem endgültigen  $R$ -Wert von 0.049 ( $R_w = 0.055$ )<sup>16</sup>.

Tab. 3. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren (in Å<sup>2</sup>) der Nichtwasserstoffatome in 8e. In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle

Atom	x	y	z	U 11	U 22	U 33	U 23	U 13	U 12
Fe	0.2396(1)	0.3782(1)	0.4595(1)	0.0420(3)	0.0437(4)	0.0398(7)	-0.0013(2)	0.0224(3)	-0.0006(3)
C1	0.2001(4)	0.2163(5)	0.3337(3)	0.0547(24)	0.0545(26)	0.0281(18)	-0.0033(17)	0.0190(17)	-0.0007(20)
C2	0.3238(4)	0.2518(5)	0.3615(3)	0.0619(26)	0.0563(26)	0.0422(21)	0.0059(19)	0.0330(20)	0.0091(22)
C3	0.4058(3)	0.2997(5)	0.4696(3)	0.0380(20)	0.0517(25)	0.0417(19)	0.0064(18)	0.0231(17)	0.0017(18)
C4	0.3993(3)	0.2604(5)	0.5584(3)	0.0385(20)	0.0506(24)	0.0332(18)	0.0070(17)	0.0157(16)	0.0032(18)
C5	0.3016(3)	0.1775(5)	0.3523(3)	0.0410(19)	0.0490(23)	0.0321(17)	0.0019(17)	0.0199(15)	-0.0012(18)
C6	0.2511(3)	0.0313(5)	0.4899(3)	0.0494(22)	0.0447(24)	0.0417(19)	0.0031(18)	0.0260(17)	-0.0022(19)
C7	0.1737(4)	0.0661(5)	0.3720(3)	0.0624(27)	0.0515(25)	0.0397(20)	-0.0070(19)	0.0204(19)	-0.0118(22)
C8	0.1037(4)	0.2455(6)	0.2241(3)	0.0642(29)	0.0822(36)	0.0366(22)	0.0084(23)	0.0141(21)	0.0046(26)
C9	0.5026(4)	0.3186(6)	0.6659(3)	0.0515(26)	0.0863(35)	0.0350(21)	-0.0020(22)	0.0090(19)	-0.0172(25)
C10	0.3584(4)	-0.0739(6)	0.5135(4)	0.0671(31)	0.0516(27)	0.0808(32)	0.0045(25)	0.0414(26)	0.0053(24)
C11	0.1715(4)	-0.0444(6)	0.5278(4)	0.0687(30)	0.0649(32)	0.0798(31)	0.0039(27)	0.0452(26)	-0.0172(26)
C12	0.2139(4)	0.5301(5)	0.3691(3)	0.0532(25)	0.0524(28)	0.0609(25)	0.0027(24)	0.0268(21)	0.0017(22)
C13	0.2780(4)	0.5042(6)	0.5694(4)	0.0756(32)	0.0553(29)	0.0620(26)	-0.0078(26)	0.0344(25)	-0.0014(26)
C14	0.0923(4)	0.3544(6)	0.4332(4)	0.0500(26)	0.0666(32)	0.0745(30)	0.0029(24)	0.0385(24)	0.0038(23)
O1	0.3519(3)	0.2748(4)	0.2934(2)	0.0855(24)	0.1260(35)	0.0494(17)	0.0108(19)	0.0508(18)	0.0077(23)
O2	0.1969(4)	0.6226(4)	0.3099(3)	0.0962(29)	0.0660(24)	0.0936(27)	0.0325(21)	0.0461(23)	0.0120(21)
O3	0.2941(4)	0.5831(5)	0.6357(3)	0.1361(39)	0.1361(39)	0.0857(29)	-0.0437(25)	0.0542(27)	-0.0078(27)
O4	-0.0113(4)	0.3190(7)	0.4044(4)	0.0771(33)	0.1929(57)	0.1599(47)	0.0080(40)	0.0690(34)	0.0014(32)

#### B. Herstellung der Dienkomplexe

Die analytischen und spektroskopischen Daten der Verbindungen **7b** – **i** sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengefaßt.

**5** wurde nach Literaturvorschrift<sup>8)</sup> hergestellt.

**7a** erhielt man durch thermische (51%) oder photochemische (39%) Komplexierung von 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadien mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , analog literaturbekannten Beispielen<sup>9)</sup> (s. auch **7b** und **e**).

Tab. 4. Analytische und spektroskopische Daten der Dienkomplexe **7b** – i

Summenformel (Molmasse)	Analyse bzw. MS, Hochauf- lösung	UV ( <i>n</i> -Hexan) $\lambda_{\max}$ (log $\epsilon$ )	IR (CHCl <sub>3</sub> ) $\nu_{\text{CO}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	MS (EI, 70 eV) Hauptfragmente <i>m/e</i> (rel. Int.)
<b>7b<sup>a)</sup></b> Tricarbonyl[(1,2,3,4- $\eta$ )-2,5,5-trimethyl-1,3-cyclohexadien]eisen C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> FeO <sub>3</sub> (262.1)	M <sup>+</sup> Ber. 262.02936 Gef. 262.0293	219 284	2050 1970	262(2), 234(18), 206(7), 190(8), 162(100)
<b>7c</b> Tricarbonyl[(1,2,3,4- $\eta$ )-1,5,5-trimethyl-1,3-cyclohexadien]eisen				
<b>7d</b> Tricarbonyl[(1,2,3,4- $\eta$ )-3,5,5-trimethyl-1,3-cyclohexadien]eisen C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> FeO <sub>3</sub> (262.1)	M <sup>+</sup> Ber. 262.02962 Gef. 262.0296	218 280	2040 1965	262(3), 234(18), 206(5), 190(7), 162(100)
<b>7e<sup>b)</sup></b> Tricarbonyl[(1,2,3,4- $\eta$ )-1,3,5,5-tetramethyl-1,3-cyclohexadien]eisen C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>3</sub> (276.1)	Ber. C 56.55 H 5.84 Gef. C 56.69 H 5.80	219 284 (3.42)	2050 1970	276(1), 248(10), 220(4), 204(5), 176(100)
<b>7f</b> Tricarbonyl[(1,2,3,4- $\eta$ )-1,2,5,5-tetramethyl-1,3-cyclohexadien]eisen				
<b>7g</b> Tricarbonyl[(1,2,3,4- $\eta$ )-2,3,5,5-tetramethyl-1,3-cyclohexadien]eisen C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>3</sub> (276.1)	M <sup>+</sup> Ber. 276.04325 Gef. 276.0432	219 284	2036 1965	276(2), 248(14), 220(6), 204(8), 176(100)
<b>7h</b> Tricarbonyl[(1,2,3,4- $\eta$ )-2,4,5,5-tetramethyl-1,3-cyclohexadien]eisen				
<b>7i<sup>c)</sup></b> Tricarbonyl[(1,2,3,4- $\eta$ )-2,5,5,6-tetramethyl-1,3-cyclohexadien]eisen C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>3</sub> (276.1)	M <sup>+</sup> Ber. 276.04298 Gef. 276.0429	224 284	2070 1960	276(1), 248(15), 220(5), 204(8), 176(100)

a) 75.47-MHz-<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 21.7 q, 31.1 q, 34.0 s, 35.7 q, 43.3 t, 64.8 d, 72.1 d, 83.2 d, 103.8 s, 212.4 s. – b) 75.47-MHz-<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 22.3 q, 25.4 q, 31.0 q, 34.8 q, 35.6 s, 48.8 t, 73.7 s, 77.6 d, 89.8 d, 96.3 s, 213.0 s. – c) Isomerengemisch von *endo*- und *exo*-6-Methyl.

Tab. 5. 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) der Dienkomplexe **7b** – i. (Die Signale von Methylsubstituenten an den entsprechenden Positionen sind in Klammern gesetzt)

	1-H	2-H	3-H	4-H	<i>endo</i> -5-Methyl	<i>exo</i> -5-Methyl	<i>endo</i> -6-H	<i>exo</i> -6-H
<b>7b</b>	3.07 ≈ q	(2.08)	5.21 dd	2.71 d	1.02	0.93	1.67 dd	1.60 dd
<b>7c<sup>a)</sup></b>	(1.55)	5.23 m	5.11 dd	2.77 dd	1.06	0.95	1.80 d	1.57 d
<b>7d<sup>a)</sup></b>	2.92 m	5.23 m	(2.10)	2.84 d	1.03	0.93	1.57 m	
<b>7e</b>	(1.53)	5.17 ≈ s	(2.08)	2.74 d	1.06	0.94	1.71 d	1.44 d
<b>7f<sup>b)</sup></b>	(1.56)	(2.12)	5.07 d	2.61 d	1.04	0.92	1.78 d	1.50 d
<b>7g<sup>b)</sup></b>	2.92	{(2.10) (2.09)}		2.68 s	0.99	0.91	1.58 ≈ d	
<b>7h<sup>c)</sup></b>	2.95 m	(2.04)	5.15 ≈ s	(1.46)	1.00	0.91	1.77 m	
<b>7i<sup>c)</sup></b>	3.00 m	(2.04)	5.15 m	2.74 d	1.00	0.91	{1.74 m (1.15 d)}	{(0.91 d)}

a) Aus Isomerengemisch **7c/7d**. – b) Aus Isomerengemisch **7f/7g**. – c) Aus Isomerengemisch **7h/7i** (*J*<sub>6-H,6-Methyl</sub> = 8.5 Hz).

Kopplungskonstanten: *J*<sub>1,3</sub> = 1.5, *J*<sub>2,3</sub> = 4, *J*<sub>2,4</sub> = 1.5–2, *J*<sub>3,4</sub> = 6.5, *J*<sub>1,6<sub>exo/endo</sub></sub> = 3 Hz.

**Darstellung von 7b:** Man erhitzt 3.2 g (26.2 mmol) 6,6-Dimethyl-3-methylcyclohexen<sup>10)</sup> und 5.4 ml (39.3 mmol) Fe(CO)<sub>5</sub> in 100 ml absol. Di-*n*-butylether 48 h auf Rückflußtemperatur. Nach dem Abkühlen filtriert man durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B II – III) und wäscht mit wenig Di-*n*-butylether nach. Lösungsmittel, überschüssiges Fe(CO)<sub>5</sub> und nicht umgesetztes Dien werden im Wasserstrahlvak. abgezogen und in einer Kühlfalle aufgefangen. Das Kondensat versetzt man nach Erwärmen mit weiteren 3.0 ml (21.8 mmol) Fe(CO)<sub>5</sub>, erhitzt nochmals 48 h zum Sieden und arbeitet wie oben auf. Die aus beiden Arbeitsgängen erhaltenen dunklen Öle werden an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Hexan chromato-

graphiert und nach Abziehen des Laufmittels in der Kugelrohrapparatur bei 100°C Heiztemperatur und 0.5 Torr destilliert. Ausb. 3.1 g (45%) als gelbes Öl.

**Darstellung von 7c und d:** Reduktion von Isophoron mit  $\text{LiAlH}_4$  in absol. Ether bei  $-20^\circ\text{C}$  liefert mit 95% Ausb. 3-Hydroxy-1,5,5-trimethyl-1-cyclohexen, das thermisch an saurem Aluminiumoxid (S I) dehydratisiert wird<sup>11)</sup>. Man erhält in 47proz. Ausbeute ein Gemisch von 3,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien, 1,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien und 5,5-Dimethyl-3-methylen-cyclohexen. In einem zylindrischen Gefäß mit Stickstoffzuleitung bestrahlt man unter Rühren 6.1 g (50.0 mmol) des Diengemisches und 10.0 ml (72.8 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  2 d in 400 ml absol. Benzol. Als Lichtquelle dient ein 125-Watt-Quecksilberhochdruckbrenner (TQ 150, Original Hanau), der in einem wassergekühlten Finger aus Duranglas zentral angebracht ist. Die Reaktionsmischung wird unter Argon durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B II – III) filtriert, mit Hexan nachgewaschen, und die Lösungsmittel sowie überschüssiges  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  werden i. Vak. abgezogen und in einer Kühlfalle aufgefangen. Den Rückstand chromatographiert man an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B II – III) mit Hexan und erhält 12.8 g (98%) der isomeren Dienkomplexe 7c und d im Verhältnis 1 : 1.7 ( $^1\text{H-NMR}$ ) als gelbes Öl, Sdp.  $47^\circ\text{C}/10^{-4}$  Torr.

**Darstellung von 7e:** Durch Reaktion von Methylolithium mit Isophoron bei  $-20^\circ\text{C}$  erhält man mit 77% Ausb. 3-Hydroxy-1,3,5,5-tetramethylcyclohexen als farbloses Öl, Sdp.  $79^\circ\text{C}/18$  Torr, das thermisch dehydratisiert wird. Dazu erhitzt man in einem 100-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Destillationsbrücke 60.0 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (S I) im Metallbad auf  $280^\circ\text{C}$  und tropft unter heftigem Rühren 2.8 g (53.2 mmol) des Allylalkohols langsam zu. Die entweichenden niedrig siedenden Produkte fängt man in einer Kühlfalle auf. Das Kondensat wird auf Raumtemp. erwärmt, in 100 ml Ether aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat zieht man das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand, Sdp.  $85^\circ\text{C}/110$  Torr. Man erhält 4.6 g (64%) eines Gemisches von 1,3,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien und 1,5,5-Trimethyl-3-methylen-cyclohexen<sup>12a)</sup> im Verhältnis 1 : 1 (gaschromatisch, OV 101).

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Inertgaszuleitung erhitzt man 19.0 g (139.7 mmol) des so erhaltenen Diengemisches und 35.0 ml (255.1 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in 250 ml absol. Di-*n*-butylether 3 d unter Stickstoff auf Rückflußtemperatur. Nach dem Abkühlen wird unter Argon durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B II – III) filtriert und mit Hexan nachgewaschen. Man zieht die Lösungsmittel und nicht umgesetztes  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  im Wasserstrahlvak. ab und fängt diese in einer Kühlfalle auf. Den Rückstand chromatographiert man mit Hexan an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B II – III). Nach Abziehen des Laufmittels und Trocknen bei 0.1 Torr verbleiben 30.4 g (79%) 7e als gelbes Öl, Schmp.  $14^\circ\text{C}$ .

#### Darstellung von 7f und g

**2,6,6-Trimethyl-3-methylen-cyclohexen:** In einem 2-l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Metallkühler und Gaseinlaß suspendiert man unter Argon 40.0 g (112.1 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 1200 ml absol. Ether. Im Verlauf 1 h werden bei Raumtemp. unter Rühren 80.0 ml einer 1.5 M Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung intensiv gelb färbt. Man rührt 4 h weiter und tropft dann zu der Ylid-Lösung langsam 13.8 g (100.0 mmol) 2,4,4-Trimethylcyclohexanon<sup>13)</sup> in 100 ml absol. Ether. Es wird noch 15 h weitergerührt, dann werden 5 ml Wasser zugesetzt und 1 h wird stehengelassen. Man dekantiert die überstehende Lösung vom farblosen Niederschlag, extrahiert den Niederschlag mit 100 ml Ether und wäscht die vereinigten organischen Phasen mehrmals mit Wasser. Nach Trocknen über Natriumsulfat werden die Lösungsmittel vorsichtig abgezogen, und der Rückstand wird destilliert. Man erhält 9.7 g (71%) des Diens als farblose Flüssigkeit, Sdp.  $84^\circ\text{C}/50$  Torr,  $n_D^{20} = 1.4850$ . – IR (Film): 2960, 2930, 2870, 1680, 1450, 1360  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 231 (4.27), 236 (4.30), 243 nm (4.15). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.38$  ( $\approx$ s, 1H, 1-H), 4.86 ( $\approx$ s, 1H, 3 $\alpha$ -H),

4.76 ( $\approx t$ , 1H, 3 $\alpha$ -H), 2.38 ( $\approx t$ , 2H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (d,  $J = 1.3$  Hz, 3H, 2-Methyl), 1.51 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.00 (s, 6H, 6-Methyl). – MS (EI):  $m/e$  (rel. Int.) = 136 (M<sup>+</sup>, 30%), 121 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> (136.1) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.17 H 11.89

**7f und g:** In einem 250-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Inertgaszuleitung und Intensivkühler erhitzt man unter Stickstoff 7.2 g (52.9 mmol) 2,6,6-Trimethyl-3-methylencyclohexen und 10.0 ml (72.8 mmol) Fe(CO)<sub>5</sub> in 100 ml Di-*n*-butylether auf Rückflußtemperatur. Nach 36 h werden weitere 5.0 ml Fe(CO)<sub>5</sub> zugesetzt, und nochmals wird 36 h zum Sieden erhitzt. Man filtriert das Reaktionsgemisch unter Argon durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B II – III) und wäscht mit Hexan nach. Die Lösungsmittel und überschüssiges Fe(CO)<sub>5</sub> werden im Wasserstrahlvak. abgezogen und in einer Kühlfalle aufgefangen, den öligen Rückstand chromatographiert man an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B II – III) mit Hexan. Man erhält 13.4 g (92%) der isomeren Dienkomplexe **7f** und **g** im Verhältnis 1:4 (<sup>1</sup>H-NMR) als gelbes Öl, Sdp. 115 °C/0.5 Torr.

Unterbricht man die Reaktion nach 24 h bei einem Umsatz von etwa 50%, so erhält man bei gleicher Aufarbeitung ein Komplexgemisch, das zu 95% aus dem Dienkomplex **7g** und zu 5% aus **7f** besteht (<sup>1</sup>H-NMR).

#### Darstellung von **7h** und **i**

**1,6,6-Trimethyl-3-methylen-1,4-cyclohexadien:** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Metallkühler und Inertgaszuleitung suspendiert man unter Argon 12.1 g (33.8 mmol) Triphenylphosphoniumbromid in 300 ml absol. Ether. Unter Rühren werden 24.0 ml einer 1.5 M Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan langsam zugetropft, und 6 h wird weitergerührt. Zu der gelben Ylid-Lösung tropft man 2.3 g (16.9 mmol) 3,4,4-Trimethylcyclohexadienon<sup>15)</sup> und rührt 16 h bei Raumtemperatur. Überschüssiges Ylid wird mit 5 ml Wasser hydrolysiert, dann der Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit Ether ausgewaschen. Die vereinigten organischen Extrakte wäscht man mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und zieht die Lösungsmittel vorsichtig ab. Der gelbe Rückstand wird an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B II – III) mit Hexan chromatographiert und die Lösung nach Abziehen des Laufmittels destilliert. Man erhält 1.8 g (80%) 1,6,6-Trimethyl-3-methylen-1,4-cyclohexadien als farbloses Öl, Sdp. 90 °C/40 Torr. Die Verbindung konnte nicht völlig analysenrein erhalten werden. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 2960, 2940, 2870, 1665, 1580 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.09$  (dd,  $J = 9.5$  und 2 Hz, 1H, 5-H), 5.95 ( $\approx s$ , 1H, 2-H), 5.63 ( $\approx d$ ,  $J = 9.5$  Hz, 1H, 4-H), 4.70 (m, 1H, 3 $\alpha$ -H), 4.66 (m, 1H, 3 $\alpha$ -H), 1.82 (d,  $J = 1$  Hz, 3H, 1-Methyl), 1.13 (s, 6H, 6-Methyl). – MS (EI):  $m/e$  (rel. Int.) = 134 (M<sup>+</sup>, 25%), 119 (100), 91 (20).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> Ber. 134.1102 Gef. 134.1102

**7h und i:** In einem 250-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Intensivkühler und Gaseinlaß erwärmt man 1.95 g (14.6 mmol) 1,6,6-Trimethyl-3-methylen-1,4-cyclohexadien und 0.5 ml Wasser in 100 ml Benzol/THF (5:1) auf 40 °C. Unter Rühren gibt man im Verlauf von 24 h unter Argon portionsweise 30.0 g (82.4 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> zu. Die dunkelgrüne Reaktionsmischung wird langsam durch eine mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B II – III) gefüllte Säule filtriert, wobei sich das entstandene Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> zersetzt. Man wäscht mit Hexan nach, destilliert das Hexan ab und zieht die höher siedenden Lösungsmittel und entstandenes Fe(CO)<sub>5</sub> im Wasserstrahlvak. in eine Kühlfalle. Nicht umgesetztes Ausgangsmaterial wird bei 40 °C/0.1 Torr abgezogen und ebenfalls in der Kühlfalle aufgefangen. Das Kondensat versetzt man nach Auftauen wiederum bei 40 °C mit 20.0 g (54.9 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> und arbeitet nach 24 h Rühren wie beschrieben auf. Die in beiden Arbeitsgängen isolierten dunklen Öle werden mit Hexan an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B II – III) chromatographiert und nach Abziehen des Lösungsmittels in der Kugelrohrapparatur bei 110 °C Heiztemperatur/0.3 Torr destilliert. Man erhält 2.13 g (53%) **7h** und die Stereoisomeren von **7i** im Verhältnis 10:1:1 (<sup>1</sup>H-NMR) als gelbes Öl.

Tab. 6. Analytische und spektroskopische Daten der Ringerweiterungsprodukte 6, 8 und 9

	Summenformel (Molmasse)	Analyse	UV ( <i>n</i> -Hexan) $\lambda_{\max}$ (log $\epsilon$ ) [nm]	IR (CHCl <sub>3</sub> ) $\nu_{\text{CO}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_{\text{Carbonyl}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	MS (EI, 70 eV) Hauptfragmente <i>m/e</i> (rel. Int.)
<b>6</b>	Tricarbonyl[(1,3,4,5- $\eta$ )-6,6,7,7-tetramethyl-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diy]eisen C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>4</sub> (304.1)	Ber. C 55.29 H 5.30 Gef. C 55.15 H 5.18	218 (4.25) 269 (3.77) 318 (3.29)	2072 2006 (Schulter)	1600	304(15), 276(30), 248(22), 220(21), 205(27), 192(60), 176(100), 56(100)
<b>8a</b>	Tricarbonyl[(1,3,4,5- $\eta$ )-6,6-dimethyl-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diy]eisen C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> FeO <sub>4</sub> (276.1)	Ber. C 52.21 H 4.38 Gef. C 52.40 H 4.25	218 (4.23) 266 (3.75) 315 (3.24)	2074 2015	1605	276(5), 248(2), 220(26), 192(21), 148(35), 56(100)
<b>9a</b>	Tricarbonyl[(1,3,4,5- $\eta$ )-7,7-dimethyl-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diy]eisen C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> FeO <sub>4</sub> (276.1)	Ber. C 52.40 H 4.25 Gef. C 52.40 H 4.25	217 (4.23) 270 (3.71) 317 (3.33)	2074 2010 (Schulter)	1595	276(42), 248(27), 220(27), 192(32), 172(36), 148(100)
<b>8b</b>	Tricarbonyl[(1,3,4,5- $\eta$ )-3,6,6-trimethyl-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diy]eisen C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> FeO <sub>4</sub> (290.1)	Ber. C 53.82 H 4.86 Gef. C 53.96 H 4.98	270 (3.76) 320 (3.25)	2064 <sup>b</sup> 2000	1600	290(12), 262(1), 234(100), 206(51), 190(38), 162(78), 56(100)
<b>9b<sup>a</sup></b>	Tricarbonyl[(1,3,4,5- $\eta$ )-4,7,7-trimethyl-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diy]eisen C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> FeO <sub>4</sub> (290.1)	M <sup>+</sup> Ber. 290.0239 Gef. 290.0239	225 275 350	2073 2017 2008 (Schulter)	1600	290(9), 262(15), 234(22), 206(18), 190(21), 162(100), 107(87), 56(68)
<b>8c</b>	Tricarbonyl[(1,3,4,5- $\eta$ )-1,6,6-trimethyl-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diy]eisen C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> FeO <sub>4</sub> (290.1)	Ber. C 53.82 H 4.86 Gef. C 53.60 H 4.68	219 (4.27) 270 (3.79) 320 (3.33)	2067 2008	1595	290(37), 262(8), 234(100), 206(54), 190(38), 162(85)
<b>9c<sup>a</sup></b>	Tricarbonyl[(1,3,4,5- $\eta$ )-5,7,7-trimethyl-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diy]eisen C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> FeO <sub>4</sub> (290.1)	M <sup>+</sup> Ber. 290.0231 Gef. 290.0231	277 2020 2005 (Schulter)	2070 2020	1593	290(6), 262(12), 234(13), 206(19), 190(26), 162(100)

Tab. 6 (Fortsetzung)

	Summenformel (Molmasse)	Analyse	UV (n-Hexan) $\lambda_{\max}$ (log $\epsilon$ ) [nm]	IR (CHCl <sub>3</sub> ) $\nu_{CO}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_{\text{Carbonyl}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	MS (EI, 70 eV) Hauptfragmente m/e (rel. Int.)
<b>8d</b>	Tricarbonyl[(1,3,4,5- $\eta$ )-4,6,6-trimethyl-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diy]eisen C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> FeO <sub>4</sub> (290.1)	Ber. C 53.82 H 4.86 Gef. C 53.71 H 4.80	272 (3.76) 2072	2072	1600	290(3), 234(12), 206(10), 162(28), 56(100)
<b>9d</b>	Tricarbonyl[(1,3,4,5- $\eta$ )-3,7,7-trimethyl-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diy]eisen C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> FeO <sub>4</sub> (290.1)	Ber. C 53.86 H 4.78 Gef. C 53.86 H 4.78	276 (3.76) 2065	2012 2007 (Schulter)	1595	290(17), 262(16), 234(18), 206(21), 190(38), 162(100)
<b>8e</b>	Tricarbonyl[(1,3,4,5- $\eta$ )-1,4,6,6-tetramethyl-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diy]eisen C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>4</sub> (304.1)	Ber. C 55.29 H 5.30 Gef. C 55.11 H 5.21	267 (3.79) 2065	2065	1587	304(13), 276(2), 248(100), 220(57), 204(45), 176(91), 164(22)
<b>8f</b>	Tricarbonyl[(1,3,4,5- $\eta$ )-1,3,6,6-tetramethyl-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diy]eisen C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>4</sub> (304.1)	Ber. C 55.54 H 5.22 Gef. C 55.54 H 5.22	218 (4.27) 269 (3.81) 318 (3.37)	2065 2004	1594	304(12), 276(10), 248(89), 220(60), 204(68), 176(86), 56(100)
<b>9f<sup>a)</sup></b>	Tricarbonyl[(1,3,4,5- $\eta$ )-4,5,7,7-tetramethyl-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diy]eisen C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>4</sub> (304.1)	M <sup>+</sup> Ber. 304.0402 Gef. 304.0402	275 2014 1997 (Schulter)	2068 2014 1997 (Schulter)	1592	304(3), 276(5), 248(4), 220(8), 204(12), 176(58), 84(100)
<b>8g</b>	Tricarbonyl[(1,3,4,5- $\eta$ )-3,4,6,6-tetramethyl-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diy]eisen C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>4</sub> (304.1)	Ber. C 55.29 H 5.30 Gef. C 55.27 H 5.24	270 (3.77) 314 (3.33)	2065 2005	1600	304(18), 276(2), 248(100), 220(60), 204(25), 176(53), 164(48), 56(45)
<b>9g</b>	Tricarbonyl[(1,3,4,5- $\eta$ )-3,4,7,7-tetramethyl-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diy]eisen C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>4</sub> (304.1)	Ber. C 55.26 H 5.29 Gef. C 55.26 H 5.29	276 (3.74) 315 (3.41)	2070 2005	1590	304(58), 276(20), 249(34), 220(40), 204(22), 176(100), 164(49), 56(40)
<b>9h</b>	Tricarbonyl[(1,3,4,5- $\eta$ )-1,4,7,7-tetramethyl-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diy]eisen C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>4</sub> (304.1)	Ber. C 55.36 H 5.31 Gef. C 55.36 H 5.31	272 (3.75) 2066 2008 2002 (Schulter)	2066 2008 2002 (Schulter)	1580	304(8), 276(24), 248(40), 220(42), 218(25), 204(45), 176(100), 56(48)

a) Konnte nicht analysenrein erhalten werden. — b) In KBr.

Tab. 7. 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) der Ringerweiterungsprodukte **6**, **8** und **9**. (Die Signale von Methylsubstituenten an den entsprechenden Positionen sind in Klammern gesetzt)

	1-H	3-H	4-H	5-H	6-H-endo	6-H-exo	7-H-endo	7-H-exo
<b>6</b>	2.80 d	5.48 ddd	5.24 dd	4.33 dd	(1.19/1.20)	(0.91)	(1.19/1.20)	(0.91)
<b>8a</b>	2.79 ddd	5.70 ddd	5.23 dd	4.25 dd	(1.33)	(0.95)	2.17 dd	1.89 dd
<b>9a</b>	2.86 d	5.66 ddd	5.33 ddd <sup>a)</sup>	4.28 dddd	2.40 dd	2.05 ddd <sup>a)</sup>	(1.22)	(0.98)
<b>8b</b>	2.79 dd	(2.24)	5.29 d	4.07 d	(1.29)	(0.89)	2.11 dd	1.88 dd
<b>9b</b>	2.85 d	5.64 m	(2.10)	4.07 ≈ d	2.36 dd	1.99 dd	(1.22)	(0.98)
<b>8c</b>	2.85 d	5.73 d	5.20 dd	4.15 d	(1.35)	(0.95)	2.20 d	1.67 d
<b>9c</b>	2.85 d	5.51 dd	5.26 d	(1.89)	2.40 d	2.11 d	(1.26)	(0.99)
<b>8d</b>	2.81 ddd	(2.23)	(2.09)	4.01 d	(1.32)	(0.94)	2.16 dd	1.90 dd
<b>9d</b>	2.86 s	(2.23)	5.43 ddd <sup>a)</sup>	4.11 ddd	2.30 dd	1.94 ddd <sup>a)</sup>	(1.20)	(0.96)
<b>8e</b>	(1.54)	5.71 ≈ s	(2.08)	3.89 ≈ s	(1.31)	(0.93)	2.26 d	1.24 d
<b>8f</b>	(1.54)	(2.28)	5.26 d	3.94 d	(1.28)	(0.87)	2.15 d	1.64 d
<b>9f</b>	2.90 d	5.44 ≈ s	(2.18)	(1.85)	2.02 d	1.70 d	(1.37)	(1.01)
<b>8g</b>	2.76 dd	(2.20/2.16)	(2.20/2.16)	3.98 s	(1.28)	(0.84)	2.08 dd	1.88 dd
<b>9g</b>	2.82 d <sup>b)</sup>	(2.20)	(2.20)	4.06 dd	2.17 ddd <sup>b)</sup>	1.75 dd	(1.23)	(0.97)
<b>9h</b>	(1.51)	5.66 s	(2.10)	3.91 dd	2.39 dd	1.99 dd	(1.14)	(0.80)

a)  $J_{4,6\text{-exo}} = 0.6 - 1.5$  Hz. - b)  $J_{1,6\text{-endo}} = 1$  Hz.

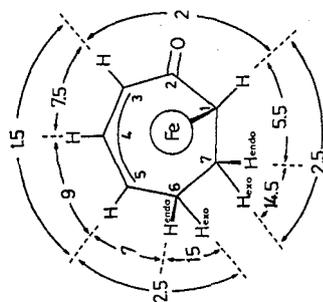


Abb. 2. Zusammenfassung der Kopplungskonstanten der Ringerweiterungsprodukte **6**, **8** und **9** (in Hz)

Tab. 8. 75.47-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) einiger Ringerweiterungsprodukte **6**, **8** und **9**

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	endo-6- oder 7-Methyl	exo-6- oder 7-Methyl	3-Methyl	1-, 4-Methyl
<b>6</b>	69.7 d	182.0 s	97.2 d	91.7 d	88.4 d	{50.3 s / 44.8 s}		{33.8 q/29.4 q}	{28.9 q/28.7 q}	-	-
<b>8a</b>	53.1 d	183.9 s	97.7 d	90.4 d	89.7 d	40.2 s	50.4 t	33.9 q	32.2 q	-	-
<b>9a<sup>a)</sup></b>	68.8 d	181.8 s	100.4 d	90.2 d	75.8 d	45.6 t	42.3 s	33.0 q	32.7 q	-	-
<b>8b</b>	51.5 d	183.9 s	106.1 s	98.8 d	86.9 d	39.7 s	50.0 t	33.9 q	33.0 q	18.8 q	-
<b>9b<sup>a)</sup></b>	69.1 d	178.7 s	92.9 d	117.1 s	75.4 d	45.9 t	42.5 s	33.2 q	32.6 q	-	26.4 q
<b>8c</b>	67.8 s	184.1 s	96.5 d	88.5 d	87.6 d	39.0 s	57.3 t	33.6 q	33.4 q	-	26.9 q
<b>9d</b>	67.6 d	179.7 s	105.4 s	102.0 d	72.9 d	45.6 d	41.7 s	33.4 q	32.8 q	18.9 q	-
<b>8e</b>	68.2 s	182.1 s	90.3 d	113.2 s	88.3 d	33.2 s	56.7 t	33.8 q	33.6 q	-	{26.7 q/27.1 q}
<b>8f</b>	65.4 s	184.7 s	103.7 s	97.8 d	85.4 d	38.7 d	57.3 t	34.3 q	33.3 q	19.2 q	27.4 q
<b>9g</b>	67.7 d	179.3 s	115.8 s	106.2 s	74.1 d	44.6 t	44.1 s	32.2 q	32.2 q	15.3 q	25.7 q

a) In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

### C. Ringerweiterung

Die analytischen und spektroskopischen Daten der Verbindungen **6**, **8** und **9** sind in Tab. 6, die NMR-Spektren und eine Zusammenfassung der Kopplungskonstanten in Tab. 7 und 8 sowie Abb. 2 zusammengestellt.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Lewis-Säure-induzierten Carbonylierung:* In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer suspendiert man unter Argonatmosphäre wasserfreies, pulverisiertes Aluminiumchlorid in absol. Methylenchlorid. Man gibt unter Rühren den Dienkomplex zu, verdrängt das Argon mit einem leichten CO-Strom und rührt 12 Tage bei Raumtemp. in CO-Atmosphäre (Ballon). Die Ansatzgrößen sind in Tab. 9 aufgeführt. Die gelben oder leicht roten Reaktionsmischungen läßt man vorsichtig unter Argon auf Eis fließen und extrahiert nach beendeter Hydrolyse die wäßrige Phase mehrmals mit Ether. Nach kurzem Trocknen über Natriumsulfat werden die Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, und der ölige Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel aufgearbeitet.

Tab. 9. Ansatzgrößen der Ringerweiterungsversuche

	Dienkomplex (g)	AlCl <sub>3</sub> (g)	Lösungsmittel (ml)
<b>5</b>	5.4	32.0	100
<b>7a</b>	19.7	109.0	250
<b>7b</b>	3.8	20.0	60
<b>7c, d</b>	18.0	60.0	120
<b>7e</b>	7.1	34.0	100
<b>7f, g</b>	13.0	80.0	250
<b>7g</b>	4.2	10.0	100
<b>7h, i</b>	2.1	10.0	60

Die Aufarbeitung der verschiedenen Ansätze ist im folgenden getrennt erläutert:

**5:** Mit Hexan als Laufmittel lassen sich 0.90 g (17%) des Ausgangsmaterials **5** zurückgewinnen. Mit Ether eluiert man das Carbonylierungsprodukt **6**, das durch eine weitere Chromatographie an Kieselgel mit Ether und anschließendes Umkristallisieren aus Hexan gereinigt wird. Ausb. 1.8 g (36%, bez. auf Umsatz), gelbe Kristalle, Schmp. 93°C.

**7a:** Durch Chromatographie mit Hexan erhält man 8.9 g (45%) des Ausgangsmaterials **7a** zurück. Die zweite mit Ether/Methanol (5:1) eluierte Fraktion enthält ein Gemisch der Komplexe **8a** und **9a**, das durch erneute Chromatographie an Kieselgel aufgetrennt wird. Mit Ether isoliert man so den Komplex **8a**, der aus Hexan 1.5 g (5%) hellgelbe Nadeln ergibt, Schmp. 103°C. Die zweite mit Ether/Methanol (10:1) eluierte Fraktion enthält den Komplex **9a**, aus Hexan 4.4 g (20%) gelbe Kristalle, Schmp. 74°C.

**7b:** Mit Hexan als Laufmittel lassen sich 0.79 g (21%) des Ausgangsmaterials **7b** zurückgewinnen. Mit Ether als Laufmittel erhält man 0.13 g **8b**, das erneut an Kieselgel mit Ether chromatographiert wird; gelbe Kristalle, Schmp. 71°C. Mit Ether/Methanol eluiert man **9b**, das nochmals an einer kurzen Säule mit Ether/Methanol (10:1) chromatographiert wird. Man erhält 0.86 g eines zähen gelben Öls, das nicht weiter gereinigt werden konnte.

**7c, d:** Aus der ersten mit Hexan eluierten Fraktion lassen sich 7.1 g (40%) der Ausgangsdien **7c** und **d** im ursprünglichen Molverhältnis zurückgewinnen (<sup>1</sup>H-NMR). Mit Ether eluiert man ein Gemisch der Komplexe **9d**, **8c** und **8d**, die anschließend durch mehrfache Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (1:1) aufgetrennt werden. So erhält man 3.4 g (28%) **9d**, aus Hexan gelbe, nadelförmige Kristalle, Schmp. 71°C, und 2.4 g (33%) **8c**, nach Umkristallisieren gelbe, blättchenförmige Kristalle, Schmp. 83°C. **8d** isoliert man in einer Ausb. von 0.70 g (9%) als gelbe Kristalle, Schmp. 72°C. Der Komplex **9c** wird mit Ether/Methanol (1:1) eluiert und nochmals an

einer kurzen Kieselgelsäule mit Ether/Methanol (10:1) chromatographiert. Man erhält 0.40 g (3%) eines roten Öls, das nicht weiter gereinigt werden konnte.

**7e:** Das nach der Hydrolyse erhaltene gelbe Öl wird unter Argon in 50 ml Hexan aufgenommen. Die Lösung wird auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt, wobei **8e** größtenteils auskristallisiert. Die Mutterlauge wird i. Vak. eingeengt und an Kieselgel chromatographiert. Dabei lassen sich aus der ersten mit Hexan eluierten Fraktion 2.6 g (37%) des Ausgangsmaterials **7e** zurückgewinnen. Mit Ether eluiert man die Reste von **8e**, die zusammen mit der ersten Charge nochmals aus Hexan umkristallisiert werden. Ausb. 4.4 g (57%), gelbe Kristalle, Schmp.  $107^{\circ}\text{C}$ .

**7f, g:** Mit Hexan als Laufmittel lassen sich 4.8 g (37%) der Ausgangsdienkomplexe **7f** und **g** zurückgewinnen. Mit Ether eluiert man ein Gemisch der Komplexe **8f, g** und **9g**, die durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (1:1) getrennt werden. Mit Ether/Methanol (5:1) eluiert man 0.03 g (1%) **9f**, das nochmals an wenig Kieselgel mit Ether chromatographiert wird. Eine weitere Reinigung gelang nicht. Die Komplexe **8f, g** und **9g** lassen sich aus Hexan umkristallisieren. Man erhält 0.80 g (27%) **8f** als gelbe Nadeln, Schmp.  $78^{\circ}\text{C}$ , 0.50 g (4%) **8g** als hellgelbe faserige Kristalle, Schmp.  $77^{\circ}\text{C}$ , und 2.7 g (24%) **9g** in gelben Nadeln, Schmp.  $63^{\circ}\text{C}$ .

Setzt man statt des Diengemisches **7f, g** fast isomerenreines **7g** (s. Darstellung der Dienkomplexe) ein, so erhält man bei gleicher Aufarbeitung die Komplexe **8g** und **9g** im Verhältnis 10:1 in den oben beschriebenen Ausbeuten. **8f** wird nur in Spuren gebildet, **9f** kann nicht nachgewiesen werden.

**7h, i:** Aus der ersten mit Hexan eluierten Fraktion lassen sich 0.80 g (39%) der Ausgangskomplexe **7h** und **i** zurückgewinnen, mit Ether eluiert man 0.20 g (10%) **9h**, das erneut an Kieselgel mit Ether chromatographiert wird. Man erhält nach Abziehen des Laufmittels gelbe Kristalle, Schmp.  $89^{\circ}\text{C}$ . Ein weiteres dünn-schichtchromatographisch nachgewiesenes polares Produkt konnte nicht isoliert werden.

#### Optimierungsversuche

Diese Versuche wurden an der von Johnson et al.<sup>5)</sup> bereits beschriebenen Ringerweiterung an Tricarbonyl(1,3-cyclohexadien)eisen (**1**) durchgeführt. Hierzu setzte man zunächst den Komplex **1** unter den oben beschriebenen Bedingungen um.

Man behandelt 15.3 g (69.6 mmol) **1** mit 80.0 g (600.0 mmol) wasserfreiem, pulverisiertem  $\text{AlCl}_3$  12 Tage (kürzere Reaktionszeiten, wie von den Autoren beschrieben<sup>5)</sup>, führen zu deutlich niedrigeren Ausbeuten) in CO-Atmosphäre. Nach der Hydrolyse wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt. Aus der ersten mit Hexan isolierten Fraktion erhält man 4.9 g (32%) **1** zurück. Mit Ether eluiert man 0.4 g (2%) des Cycloheptadienonkomplexes **3**, mit Ether/Methanol (10:1) erhält man schließlich 4.1 g (24% oder 35%, bez. auf Umsatz, Lit.-Ausbeute 55%) des Alkyl-allyl-Komplexes **2**, der sich aus Hexan umkristallisieren läßt, Schmp.  $101^{\circ}\text{C}$  (kein Lit.-Schmp. angegeben).

**Erhöhte Temperatur:** Man rührt 4.9 g (22.1 mmol) **1** und 6.2 g (46.3 mmol)  $\text{AlCl}_3$  in 100 ml 1,2-Dichlorethan bei  $50^{\circ}\text{C}$  in CO-Atmosphäre. Nach 5 Tagen wird wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 2.1 g (43%) Ausgangskomplex **1** zurück, weiterhin 0.30 g (6%) **3** und 1.4 g (26%) **2**.

**Zusatz von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :** Man behandelt 3.0 g (13.6 mmol) **1** mit 17.0 g (127.8 mmol)  $\text{AlCl}_3$  in 100 ml absol. Methylenechlorid und fügt 1.88 ml (13.6 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  hinzu. Nach 5 Tagen wird wie üblich aufgearbeitet. Man gewinnt 1.0 g (34%) des Ausgangsmaterials zurück und isoliert 0.070 g (2%) **3** sowie 0.50 g (15%) **2**.

**Erhöhter CO-Druck:** In einem 250-ml-Stahlautoklaven werden 5.0 g (22.7 mmol) **1** und 25.0 g (188.0 mmol)  $\text{AlCl}_3$  in 120 ml absol. Methylenechlorid 4 Tage unter 10 atm CO-Druck und  $50^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach Hydrolyse der Reaktionsmischung wird von unlöslichen Bestandteilen abgesaugt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Bei der Chromatogra-

phie an Kieselgel lassen sich aus der ersten mit Hexan eluierten Fraktion 0.74 g (15%) **1** zurückgewinnen. Mit Ether eluiert man 0.65 g einer offensichtlich metallorganischen Verbindung, die nicht näher charakterisiert werden konnte. Mit Ether/Methanol (10:1) erhält man schließlich 0.60 g (10%) **2**.

**Thermische Umlagerung:** Man erwärmt die Lösung von 2.0 g (9.1 mmol) **9a** in 50 ml Benzol 5 Tage unter Argon auf 70 °C (DC-Kontrolle, Kieselgel/Ether). Die Bildung von Reaktionsprodukten konnte nicht erkannt werden. Nach Filtrieren des Reaktionsgemisches durch Kieselgel und Abziehen des Lösungsmittels konnten weder Ausgangsmaterial zurückgewonnen noch niedermolekulare Reaktionsprodukte isoliert werden.

Zur Kontrolle wurde die Lösung von 0.50 g (1.8 mmol) **2** in 20 ml Benzol unter den gleichen Bedingungen 5 Tage gerührt. Nach Filtrieren durch Kieselgel und Chromatographie an Kieselgel mit Ether konnten 0.10 g (22%) **3** als gelbe Kristalle isoliert werden, Schmp. 108–110 °C (Identifizierung durch <sup>1</sup>H-NMR, MS und IR)<sup>25)</sup>.

- 1) Teil der geplanten Dissertation, *R. Jelitte*, Technische Hochschule Darmstadt 1984.
- 2) Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.
- 3) *J. ApSimon* (Hrsg.), *The Total Synthesis of Natural Products*, Vol. 2, Wiley, New York 1973.
- 4) *Z. B.* <sup>4a)</sup> *Y. Ito, S. Fujii und T. Saegusa*, *J. Org. Chem.* **41**, 2073 (1976). – <sup>4b)</sup> *C. H. Heathcock, C. M. Tice und T. C. Germroth*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6081 (1982).
- 5) *B. F. G. Johnson, K. D. Karlin und J. Lewis*, *J. Organomet. Chem.* **145**, C 23 (1978).
- 6) <sup>6a)</sup> *A. J. Birch und I. D. Jenkins* in *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis* (Hrsg. *H. Alper*), Vol. 1, S. 1 (1976). – <sup>6b)</sup> *M. Brookhart, W. Lamanna und A. R. Pinhas*, *Organomet.* **2**, 638 (1983). – <sup>6c)</sup> *M. Brookhart und A. Lukacs*, *Organomet.* **2**, 649 (1983).
- 7) *P. Eilbracht, M. Acker und W. Totzauer*, *Chem. Ber.* **116**, 238 (1983).
- 8) *D. Wormsbächer, F. Edelmann, D. Kaufmann, U. Behrens und A. de Meijere*, *Angew. Chem.* **93**, 701 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 696 (1981).
- 9) *W. G. Dauben und M. E. Lorbeer*, *Org. Mass Spectrom.* **3**, 211 (1970).
- 10) <sup>10a)</sup> *W. G. Dauben und W. A. Spitzer*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 802 (1968). – <sup>10b)</sup> *A. C. Day und T. R. Wright*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1067.
- 11) *P. C. Traas, H. Boelen und H. J. Takken*, *Synth. Commun.* **6**, 489 (1976).
- 12) <sup>12a)</sup> *O. H. Wheeler*, *J. Org. Chem.* **20**, 1672 (1955). – <sup>12b)</sup> *V. N. Piottukh-Peletsii, R. N. Berезина, A. I. Rezvukhin und V. G. Shubin*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1973**, 2083 [*Chem. Abstr.* **80**, 15038u (1974)].
- 13) *H. A. Smith, B. J. L. Huff, W. J. Powers und D. Caine*, *J. Org. Chem.* **32**, 2851 (1967).
- 14) *P. Eilbracht und R. Jelitte*, *Chem. Ber.* **116**, 243 (1983).
- 15) *K. L. Cook und A. J. Waring*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 529 (1973).
- 16) <sup>16a)</sup> SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination, *G. M. Sheldrick*, Cambridge, 1976. – <sup>16b)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50649, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 17) *R. Aumann*, *J. Organomet. Chem.* **47**, C 29 (1973).
- 18) *A. J. Pearson, S. L. Kole und B. Chen*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4483 (1983).
- 19) *P. A. Grieco, M. Nichizawa, N. Marinovic und W. J. Ehmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7102 (1976).
- 20) *M. S. Brookhart, G. W. Koszalka, G. O. Nelson, G. Scholes und R. A. Watson*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8155 (1976).
- 21) *K. C. Bishop*, *Chem. Rev.* **76**, 461 (1976).
- 22) <sup>22a)</sup> *S. B. Butts, S. H. Strauss, E. M. Holt, R. E. Stimson, N. W. Alcock und D. F. Shriver*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5093 (1980). – <sup>22b)</sup> *B. F. G. Johnson, J. Lewis und D. F. Thompson*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3789.
- 23) *A. R. Pinhas, B. K. Carpenter*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 17.
- 24) <sup>24a)</sup> *T. H. Whitesides, R. W. Arhart und R. W. Slaven*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5792 (1973). – <sup>24b)</sup> *A. J. Pearson*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3617. – <sup>24c)</sup> *A. J. Pearson*, *Aust. J. Chem.* **29**, 1841 (1976).
- 25) <sup>25a)</sup> *W. Hübel und E. Weiss*, *Chem. Ber.* **95**, 1179 (1962). – <sup>25b)</sup> *M. I. Foreman und D. G. Lepard*, *J. Organomet. Chem.* **31**, C 31 (1971).

[407/83]