

[4 + 2]-Cycloadditionen mit Übergangsmetall-koordinierten Heteroalkenen: Einfluß der Koordination auf die Stereoselektivität der Cycloaddition

Helmut Fischer^{a*}, Ulrike Gerbing^b, Kornelia Treier^a und Josef Hofmann^a

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz^a,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München^b,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 18. September 1989

Key Words: Heteroaldehyde complexes / [4 + 2] Cycloaddition, stereoselective / Thiacycles / Selenacycles

[4 + 2] Cycloadditions with Transition-Metal-Coordinated Heteroalkenes: The Influence of the Coordination on the Stereoselectivity of the Cycloaddition

Pentacarbonyl(thiobenzaldehyde), -(selenobenzaldehyde), and -(diphenyl selenoketone) complexes $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ [R = H; M = W, X = S (**1a**), Se (**1b**); M = Cr, X = S (**1c**), Se (**1d**); R = Ph; M = W, X = Se (**1e**)] react with cyclopentadiene (**2**) and 1,3-cyclohexadiene (**4**), respectively, by [4 + 2] cycloaddition to give metal-coordinated thia- and selenacycles **3** and **5**. The additions of **2** and **4** to **1a–d** are stereoselective. In

contrast to the *endo* selectivity observed in the reactions of **2** and **4** with uncomplexed thio- and selenoaldehydes, the additions of **2** and **4** to **1a–d** are *exo* selective. However, the reactions of pentamethylcyclopentadiene (**6**) with **1a, b** to form **7** are *endo* selective. The structures of the main isomer of the addition of **4** to **1c** (**5c-exo**) and of **6** to **1b** (**7b-endo**) were confirmed by X-ray analyses.

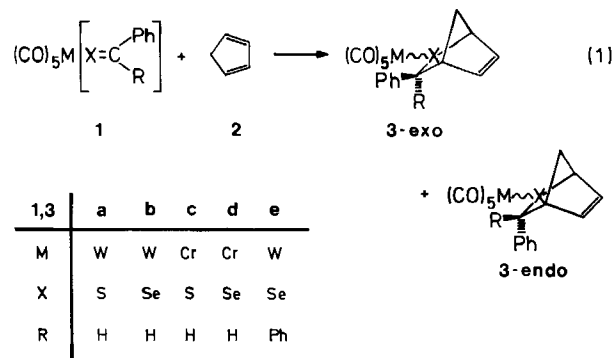
Thio-¹⁾ und Selenobenzaldehyde²⁾ sowie Diarylselenoketone³⁾ sind äußerst reaktiv und konnten daher, abgesehen von 2,4,6-Tri-*tert*-butylthiobenzaldehyd^{1a)}, bisher in monomerer Form nicht isoliert werden. In situ erzeugt lassen sich diese Heteroalkene jedoch mit konjugierten Dienen als Cycloaddukte abfangen. Bei der Reaktion von Thio- und Selenobenzaldehyden mit cyclischen Dienen wie Cyclopentadien und Cyclohexadien beobachtet man dabei bevorzugt die Bildung des *endo*-Addukts.

Pentacarbonylchrom- und -wolfram-Komplexe dieser Heteroalkene, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ (M = Cr, W; X = S, Se; R = H, Aryl) lassen sich durch Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ mit $[\text{X}=\text{C}=\text{N}]^-$ erhalten^{4–7)}. Die Verknüpfung mit dem Übergangsmetall führt dabei zu einer Stabilisierung dieser Heteroalkene. Wir untersuchten nun (a) deren Verwendbarkeit als Heterodienophile in Reaktionen mit konjugierten cyclischen Dienen und (b) den Einfluß der Komplexierung auf die Stereoselektivität bei [4 + 2]-Cycloadditionen.

Reaktion von $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ (X = S, Se) mit 1,3-Cyclopentadien

Bereits bei tiefer Temperatur (–25 bis –78 °C) reagieren die Komplexe **1a–d** in wenig Dichlormethan mit einem 5- bis 70fachen Überschuß von 1,3-Cyclopentadien (**2**) innerhalb weniger Minuten unter Addition des cyclischen Diens an die X=C-Bindung (Gl. 1). Der Verlauf der Umsetzung kann gut anhand der Farbänderung der Lösung von dunkelblau nach orange (**1a, b** und **d**) bzw. zitronengelb (**1c**) verfolgt werden. Im Fall von **1d** wird wegen dessen Thermolabilität zweckmäßigerweise nicht von isoliertem **1d** ausgegangen, sondern dieses in situ (erzeugt durch sukzessive

Reaktion von $\text{NEt}_4[(\text{CO})_5\text{CrCH}(\text{Ph})\text{OMe}]$ mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und SeCN^- und nachfolgende chromatographische Abtrennung von Säuren und Salzen bei –75 °C) direkt mit **2** bei –30 °C umgesetzt.



Unter vergleichbaren Bedingungen reagieren die Wolframkomplexe **1a** und **1b** ca. zwei- bis dreimal schneller als die analogen Chromkomplexe **1c** und **1d** und die Selenoaldehyd-Verbindungen etwa 30mal rascher als die Thioaldehyd-Verbindungen **1a** bzw. **1c**. Eine drastische Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit wird beim Wechsel von Aldehyd- zu Keton-Komplexen beobachtet: **1e** reagiert 73500mal langsamer als **1b**⁸⁾.

Die Cycloaddition ist stereoselektiv⁹⁾. Nach chromatographischer Aufarbeitung der Reaktionslösung und Umkristallisation läßt sich das im Gemisch überwiegende Isomer (**3-exo**) in reiner Form erhalten.

Die Cycloaddukte **3a–e** sind in unpolaren und polaren Solvenzien gut löslich. In Lösung ist **3a** als einziger Komplex bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar, **3c** beginnt

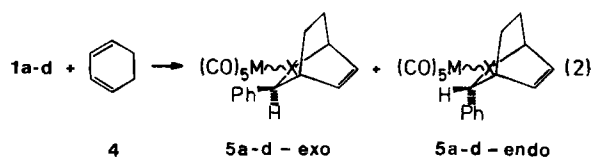
sich schon innerhalb weniger Stunden langsam zu zersetzen. Die Komplexe **3d** und **3e** zersetzen sich rasch.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen von **3a–e** lassen sich mit Hilfe von Daten, die von Kirby et al.^{1j,10)}, Krafft et al.^{1k,2b)} und Vedejs et al.^{1h,11)} für die *exo*- und *endo*-Isomeren von entsprechenden nichtkomplexierten Thia- und Selenacyclen publiziert wurden, zweifelsfrei **3-exo** und **3-endo** zuordnen. Die Temperaturabhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3a-exo** und **3b-exo** wurde im Bereich von -50 bis $+85^\circ\text{C}$ untersucht. Es gibt keine Hinweise, die auf eine pyramidale Inversion am Heteroatom hindeuten. Da eine rasche Inversion bereits bei -50°C aufgrund von Studien an Übergangsmetall-koordinierten Thia- und Selenacyclen¹¹⁾ ausgeschlossen werden kann, muß davon ausgegangen werden, daß bis 85°C auch in Lösung dasjenige Isomer [**Ph** *exo*, $(\text{CO})_5\text{W}$ *endo*] vorliegt, das bei der Addition von 1,3-Cyclohexadien an **1c** überwiegend gebildet wird und dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde (siehe unten).

Im Gegensatz zur *endo*-selektiven Addition von **2** an freie Thio- und Selenoaldehyde ist diejenige von **2** an **1a–d** *exo*-selektiv. Das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmte **3-exo/3-endo**-Verhältnis im Produktgemisch beträgt 7.3 (**3a**), 2.6 (**3b**), 5.9 (**3c**) und 7.1 (**3d**).

Reaktion von $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) mit 1,3-Cyclohexadien

Die Komplexe **1a–d** lassen sich, ähnlich wie mit **2**, auch mit 1,3-Cyclohexadien (**4**) umsetzen (Gl. 2).

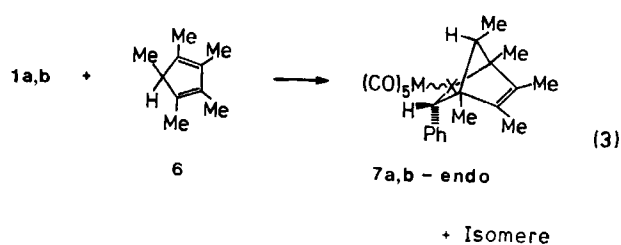


Die Reaktionen erfolgen allerdings annähernd 2000mal langsamer⁸⁾. Man erhält erneut *exo/endo*-Gemische (**5-exo** und **5-endo**), und wiederum überwiegt jeweils das *exo*-Isomer: **5-exo/5-endo** = 8.1 (**5a**), 15.1 (**5b**) und 15.3 (**5c**). Das Reaktionsgemisch von **5d** fiel stets ölig an und konnte nicht vollständig vom Lösungsmittel und von Zersetzungsprodukten befreit werden. Eine eindeutige Bestimmung des *exo/endo*-Verhältnisses war daher nicht möglich. Die *exo*-Selektivität der Addition von **4** an **1** ist stärker ausgeprägt als die von **2** an **1**. Entsprechendes gilt auch für die *endo*-Selektivität der Cycloaddition von **4** bzw. **2** an freie Thio- und Selenoaldehyde.

Nach Säulenchromatographie und Umkristallisation lassen sich die jeweiligen *exo*-Komplexe **5-exo** in guten Ausbeuten in reiner Form erhalten. Sie sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich, in festem Zustand lange Zeit haltbar, zersetzen sich aber in Lösung langsam.

Reaktion von $(\text{CO})_5\text{W}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) mit Pentamethylcyclopentadien

Die Umsetzung von Pentamethylcyclopentadien (**6**) mit den Wolframkomplexen **1a** und **1b** (Gl. 3) erfolgt analog der von **2**.



Auch die Geschwindigkeit für die rasche stereoselektive Addition von **6** an **1a,b** ist mit der von **2** vergleichbar, allerdings wird bei **6** bevorzugt das *endo*-Isomer (**7-endo**) gebildet, das sich durch Chromatographie in guten Ausbeuten isomerenrein isolieren läßt. Der Anteil anderer Isomere im Reaktionsgemenge liegt bei **7a** unter 10%, bei **7b** unter 15%. Löslichkeit und Stabilität von **7-endo** entsprechen denen von **3-exo**.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnten zwar die Methylresonanzen über die Kopplungskonstanten und über Entkopplungsexperimente zugeordnet werden, eine eindeutige Festlegung der Stereochemie des jeweiligen Hauptisomers war jedoch erst mit Hilfe einer an **7b-endo** durchgeführten Röntgenstrukturanalyse (siehe unten) möglich.

Strukturen von **5c-exo** und **7b-endo**

Die Strukturen der Hauptisomere der Komplexe **3**, **5** und **7** wurden exemplarisch an Hand von zwei Beispielen gesichert: **5c-exo** und **7b-endo** (Abb. 1 und 2). Ausgewählte Abstände und Winkel sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Bei beiden Komplexen ist der heterocyclische Ligand über das Heteroatom (S bzw. Se) und nicht über die C=C-Doppelbindung mit dem Pentacarbonylmetall-Fragment verknüpft. Der Phenylsubstituent und „ $(\text{CO})_5\text{M}$ “ sind jeweils transoid angeordnet. Während jedoch beim 1,3-Cyclohexadien-Addukt **5c-exo** die Phenylgruppe *exo*- und „ $(\text{CO})_5\text{Cr}$ “ *endo*-ständig sind, gilt für **7b-endo** das Umgekehrte: Ph ist *endo*- und „ $(\text{CO})_5\text{W}$ “ ist *exo*-ständig. Die Methylgruppe der C(Me)H-Brücke in **7b-endo** steht *anti* bezüglich des Selenatoms. Um sterische Wechselwirkungen der vier *cis*-CO-Gruppen in $(\text{CO})_5\text{M}$ mit dem heterocyclischen Liganden zu minimieren, ist bei beiden Verbindungen das $(\text{CO})_5\text{M}$ -Fragment, allerdings in unterschiedlichem Maß, verzerrt. In **5c-exo** steht die S–C(10)-Bindung annähernd auf Lücke zu den *cis*-CO-Gruppen [Diederwinkel C(1)–Cr–S–C(10) $122.8(2)^\circ$]. Der dadurch verursachten räumlichen Nähe der C(7)=C(8)-Doppelbindung zu C(1)–O(1) und C(5)–O(5) weicht das Molekül dadurch aus, daß C(1)–O(1) und C(5)–O(5) um 3.5 bis 3.8° vom Liganden weg und C(2)–O(2) und C(3)–O(3) geringfügig zu diesem hingebogen werden. Die bei **7b-endo** beobachtete Anordnung [C(4)–O(4)- und Se–C(10)-Achse annähernd eclipsed, Diederwinkel C(1)–W–Se–C(10) $74.9(2)^\circ$] führt hingegen zu einer starken Aufweitung des Se–W–C(1)-Winkels auf $96.5(1)^\circ$. Das Heteroatom X ist jeweils verzerrt pyramidal koordiniert, die Winkelsumme an X = S (**5c-exo**) beträgt 318.2° und an X = Se (**7b-endo**) 310.5° . Der W–Se-Abstand in **7b-endo** [$2.658(1) \text{ \AA}$] ist geringfügig kürzer als der im Selenacyclohexen-Komplex

(CO)₅W[SeC(Ph)₂CH₂C(Me)=C(Me)CH₂] [2.674(1) Å]¹² und im Selenoacrylamid-Komplex (CO)₅W[Se=C(NEt₂)-C(Me)=C(Ph)H] [2.696(1) Å]¹³ und wenig länger als der in η^2 -**1b** [2.635(2) bzw. 2.637(2) Å in zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen]⁹.

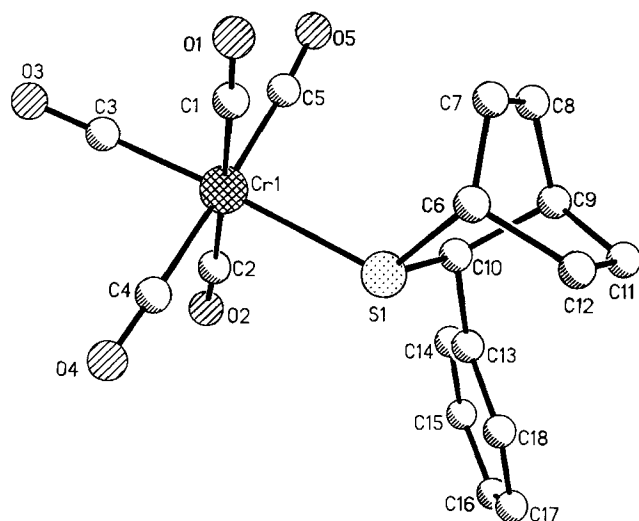


Abb. 1. Struktur von **5c-exo** im Kristall (ohne H-Atome)

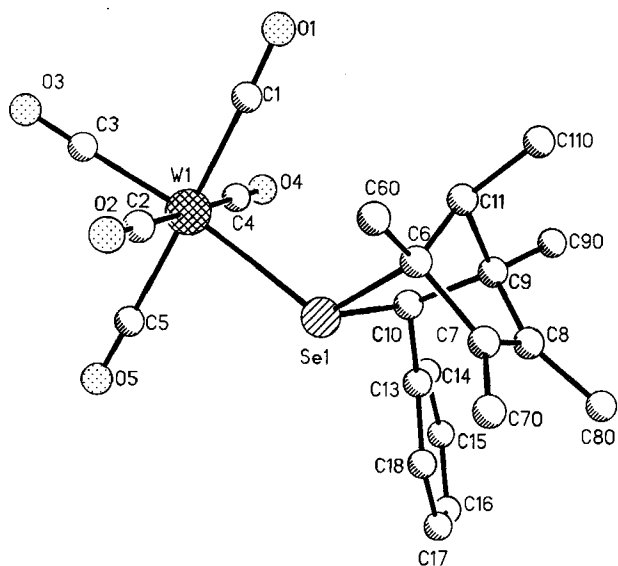


Abb. 2. Struktur von **7b-endo** im Kristall (ohne H-Atome)

Diskussion

Ähnlich wie freie Thio- und Selenobenzaldehyde, allerdings langsamer, reagieren auch deren Pentacarbonylchrom- und -wolfram-Komplexe mit konjugierten Dienen unter [4 + 2]-Cycloaddition zu metallkoordinierten Thia- und Selenacyclen. Aus den kinetischen Untersuchungen dieser Reaktionen folgt, daß sie unter HOMO_{Dien}-LUMO_{Dienophil}-Kontrolle ablaufen⁸. Da das LUMO in **1**, das im wesentlichen X=C- π^* -Charakter aufweist, durch die Wechselwirkung mit besetzten d-Orbitalen des Metalls energetisch angehoben wird, überrascht es nicht, daß die Cycloadditionen

bei den komplexierten langsamer als bei den freien Thio- und Selenoaldehyden erfolgen.

Tab. 1. Ausgewählte Abstände [Å] in **5c-exo** (M = Cr, X = S) und **7b-endo** (M = W; X = Se) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern); für die Atomnummerierung siehe Abb. 1 und 2

| Abstand | 5c-exo | 7b-endo |
|-------------|---------------|----------------|
| M-X | 2.432(2) | 2.658(1) |
| M-C(1) | 1.900(5) | 2.030(5) |
| M-C(2) | 1.910(5) | 2.035(7) |
| M-C(3) | 1.857(5) | 1.989(4) |
| M-C(4) | 1.914(5) | 2.024(7) |
| M-C(5) | 1.895(5) | 2.036(5) |
| X-C(6) | 1.848(5) | 2.045(4) |
| X-C(10) | 1.840(5) | 1.994(5) |
| C(6)-C(7) | 1.485(7) | 1.512(5) |
| C(7)-C(8) | 1.322(7) | 1.330(7) |
| C(8)-C(9) | 1.501(7) | 1.519(6) |
| C(9)-C(10) | 1.575(6) | 1.571(5) |
| C(9)-C(11) | 1.534(7) | 1.550(6) |
| C(10)-C(13) | 1.524(6) | 1.508(6) |
| C(11)-C(12) | 1.529(7) | |

Tab. 2. Ausgewählte Winkel [°] in **5c-exo** (M = Cr; X = S) und **7b-endo** (M = W; X = Se) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern); zur Atomnummerierung siehe Abb. 1 und 2

| Winkel | 5c-exo | 7b-endo |
|------------------|---------------|----------------|
| X-M-C(1) | 93.8(1) | 96.5(1) |
| X-M-C(2) | 88.0(1) | 86.9(1) |
| X-M-C(3) | 176.4(2) | 174.2(2) |
| X-M-C(4) | 88.8(2) | 91.8(1) |
| X-M-C(5) | 93.5(1) | 85.9(1) |
| M-X-C(6) | 112.3(1) | 113.8(1) |
| M-X-C(10) | 109.0(1) | 110.6(1) |
| X-C(6)-C(7) | 109.1(3) | 101.4(3) |
| X-C(6)-C(12) | 105.8(3) | |
| X-C(10)-C(9) | 109.8(3) | 104.6(3) |
| X-C(10)-C(13) | 111.8(3) | 112.5(3) |
| C(6)-X-C(10) | 96.9(2) | 86.1(2) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 115.7(4) | 108.0(4) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 115.9(5) | 109.9(3) |
| C(8)-C(9)-C(10) | 108.0(4) | 109.2(3) |
| C(6)-C(12)-C(11) | 110.6(4) | |
| C(9)-C(11)-C(12) | 110.8(4) | |
| C(9)-C(10)-C(13) | 113.8(3) | 115.5(3) |
| Diederwinkel | | |
| C(1)-M-X-C(6) | -16.6(2) | 20.1(2) |
| C(1)-M-X-C(10) | -122.8(2) | -74.9(2) |

Die Stereoselektivität der Addition wird durch die Verknüpfung des Heterodienophils mit einem Übergangsmetall-Fragment umgekehrt: *exo*-Selektivität bei Umsetzungen von koordinierten Heteroaldehyden mit Cyclopentadien (**2**) und 1,3-Cyclohexadien (**4**), *endo*-Selektivität bei den Abgangsreaktionen von freien Heteroolefinen mit **2** und **4**. Diese wurden von Vedejs et al.¹¹ damit erklärt, daß sie von sterischen Faktoren dominiert wird.

Setzt man voraus, daß die η^1 -*E*-Form der Komplexe **1a-d** mit **2**, **4** und **6** reagiert, dann läßt sich diese Argumentation im Prinzip auch auf die Umsetzungen von Gl. (1)–(3) übertragen. In Lösung liegen die Komplexe

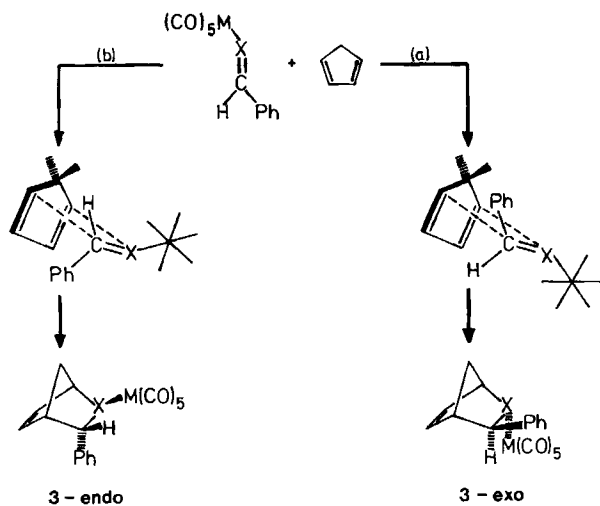
1a–d in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen η^1 -*E*-, η^1 -*Z*- und η^2 -Isomeren vor⁹. Die η^1 -Isomeren von **1** sind intensiv blau, η^2 -**1** ist dagegen gelbgrün. Die Farbe der Komplexe wird durch einen MLCT-Übergang verursacht. Das LUMO liegt also bei η^1 -**1a–d** energetisch tiefer als bei η^2 -**1a–d**. Es kann somit angenommen werden, daß bei den Cycloadditionen aus sterischen und elektronischen Gründen das jeweilige η^1 -*E*-Isomer bevorzugt reagiert. Damit stimmt auch überein, daß bisher von Komplexen, in denen der Heteroaldehyd-Ligand ausschließlich η^2 -gebunden vorliegt, keine Cycloadditionen gefunden wurden. Die Raumbeanspruchung des Pentacarbonylmetall-Fragments dürfte gegenüber der der Phenylgruppe überwiegen, so daß die Wechselwirkung der CH₂- bzw. C₂H₄-Gruppe des Diens mit (CO)₅M gegenüber der mit dem Phenylsubstituenten dominieren sollte.

Eine Annäherung nach (a) (Schema 1), die zum *exo*-Isomer führt, sollte somit im Vergleich mit der nach (b) (Bildung des *endo*-Isomers) begünstigt sein – in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Ein Reaktionsverlauf über die Folge

- Angriff des Diens an η^1 -*Z*-**1** so, daß sowohl Ph als auch (CO)₅M von der Brücke (CH₂ bzw. C₂H₄) wegzeigen,
- Ringschluß zum *endo*-Isomer und nachfolgend
- pyramidale Inversion am Heteroatom unter Bildung des *exo*-Komplexes

kann zwar nicht vollständig ausgeschlossen werden, ist jedoch wenig wahrscheinlich.

Schema 1

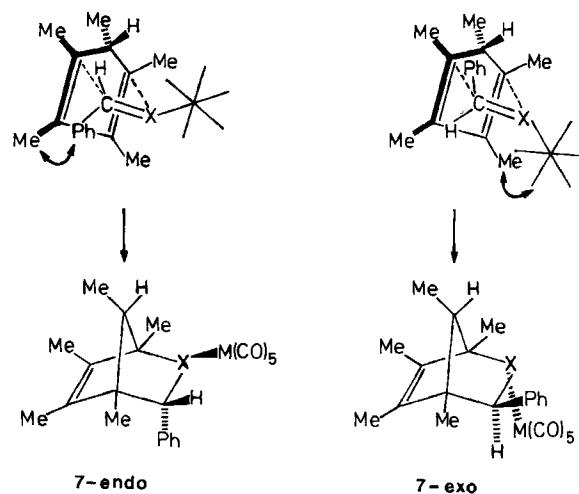


Beim Wechsel des Diens von Cyclopentadien zu 1,3-Cyclohexadien nimmt sowohl bei unkomplexierten als auch bei komplexierten Thio- und Selenoaldehyden die Stereoselektivität der [4 + 2]-Cycloaddition zu. Dies weist darauf hin, daß hierfür bei beiden Reaktionen die gleichen Ursachen verantwortlich sind. Die Gründe dürften in einer stärkeren sterischen Wechselwirkung der Dienophilsubstituenten mit der C₂H₄-Brücke in **4** im Vergleich zu der mit der CH₂-Brücke in **2** und damit größeren energetischen Differenzierung der zum *exo*- bzw. *endo*-Produkt führenden Über-

gangszustände liegen. Damit stimmt überein, daß **4** nahezu 2000mal langsamer reagiert als **2**.

Die *endo*-Selektivität der Additionen von Pentamethylcyclopentadien (**6**) läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß (a) sich das Dien dem Heteroaldehyd über die der sp³-C–Me-Gruppe abgewandten Seite nähert und (b) das *exo/endo*-Verhältnis stärker durch die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Heteroaldehydsubstituenten [Ph und (CO)₅M] und den sp²-C–Me-Gruppen von **6** beeinflusst wird (siehe Pfeile in Schema 2) als durch die zwischen den Heteroaldehydsubstituenten und der Brücken-C(Me)H-Gruppe. Dies sollte dazu führen, daß bevorzugt das *endo*-Addukt mit der Brücken-Me-Gruppe in *anti*-Stellung zum Heteroatom gebildet wird.

Schema 2



Diese Ergebnisse zeigen, daß durch die Komplexierung nicht nur die Reaktivität von Heterodienophilen beeinflusst wird, sondern daß auch die Stereoselektivität der Cycloaddition verändert und sogar umgekehrt werden kann. Durch die Wahl der Form, in der das Heterodienophil angeboten wird (komplexiert oder nichtkomplexiert), läßt sich somit die Stereoselektivität kontrollieren.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen und Herrn T. Meisner für NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na, CaH₂) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck Nr. 60, 0.062–0.2 mm) mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. Die Ausgangskomplexe **1a**⁴, **1b**⁵, **1d**⁵, **1e**⁷ und **6**⁴ wurden nach Literaturangaben, **1c** analog **1a**⁴ und Cyclopentadien durch Cracken von Dicyclopentadien hergestellt. 1,3-Cyclohexadien war ein Produkt der Firma Merck. Die NMR-Resonanzen sind auf den jeweiligen Lösungsmittelpeak bezogen. Numerierung der Atome entsprechend Abb. 1 und 2. – Benutzte Geräte: IR: Perkin-Elmer-Spektrometer 580 bzw. 983. – NMR: Bruker WM 250, Jeol FX 90Q und Jeol JNM GX 270.

Pentacarbonyl(3-phenyl-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en)wolfram (3a-exo): Eine Lösung von 180 mg (0.40 mmol) **1a** in 3 ml Dichlormethan wird bei -25°C mit 0.1 ml (2.18 mmol) **2** versetzt und anschließend bei Raumtemp. so lange gerührt (ca. 2 min), bis sich die Farbe der Lösung von dunkelblau über rot nach orange geändert hat. Anschließend wird bei -25°C mit Pentan/Dichlormethan (2:1) über Kieselgel chromatographiert. Die intensiv gelbe Zone enthält **3a-exo**, ein hellgelber Vorlauf wird verworfen. Nach Umkristallisation aus Pentan/Dichlormethan (6:1) erhält man **3a-exo** als gelbe Nadeln. Ausb. 120 mg (58%, bez. auf **1a**), Schmp. 77°C (Zers.). — IR (*n*-Hexan) $\nu(\text{CO}) = 2073 \text{ w cm}^{-1}$, 1980 vw, 1942 vs, 1931 m. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 1.93$ (dd, $^2J_1 = 10.4$, $^4J_2 = 0.9$ Hz, 1H, 11-H), 2.18 (d, $^2J = 10.4$ Hz, 1H, 11-H), 3.41 (s, 1H, 9-H), 3.92 (s, 1H, 10-H), 4.34 (s, 1H, 6-H), 6.55 (dd, $^3J_1 = 3.1$, $^3J_2 = 5.5$ Hz, 1H, 8-H), 6.60 (dd, $^3J_1 = 2.4$, $^3J_2 = 5.5$ Hz, 1H, 7-H), 7.2–7.5 (m, 5H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -10°C): $\delta = 48.0$ (C9), 53.8 (C11), 60.7 (C6), 68.1 (C10), 125.4, 128.6, 129.6 und 139.0 (C_6H_5), 137.4 (C8), 140.5 (C7), 197.5 [$J_{\text{C,W}} = 128.4$ Hz, CO(*cis*)], 209.8 [CO(*trans*)].

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{SW}$ (512.2)

Ber. C 39.87 H 2.36 O 15.62 S 6.26 W 35.89

Gef. C 40.04 H 2.53 O 15.47 S 6.48 W 35.66

Molmasse 512 (MS)

Pentacarbonyl(3-phenyl-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-en)wolfram (3b-exo): Eine Lösung von 220 mg (0.45 mmol) **1b** in 3 ml Dichlormethan wird bei -50°C mit 0.30 ml (6.5 mmol) **2** versetzt und so lange gerührt, bis sie sich von dunkelblau nach gelbbraun verfärbt hat. Die Chromatographie bei -35°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (Verhältnis von 10:1 bis 1:1 fallend) ergibt **3b-exo** als intensiv gelbe Zone. Eine vorauslaufende hellgelbe Zone wird verworfen. Umkristallisation aus Pentan/Dichlormethan. Gelbe Kristalle, Ausb. 150 mg (50%, bez. auf **1b**), Schmp. 71°C . — IR (*n*-Hexan) $\nu(\text{CO}) = 2073 \text{ w cm}^{-1}$, 1980 vw, 1940 s, 1938 m, sh. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 2.05$ (d, $^2J = 10.4$ Hz, 1H, 11-H), 2.31 (d, $^2J = 10.7$ Hz, 1H, 11-H), 3.23 (s, 1H, 9-H), 4.21 (s, 1H, 10-H), 4.67 (s, 1H, 6-H), 6.33 (dd, $^3J_1 = 3.7$, $^3J_2 = 5.2$ Hz, 1H, 8-H), 6.56 (dd, $^3J_1 = 2.7$, $^3J_2 = 5.2$ Hz, 1H, 7-H), 7.1–7.5 (m, 5H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, Raumtemp.): $\delta = 50.1$ (C9), 52.9 (C11), 58.5 (C6), 69.9 (C10), 128.6, 128.7, 130.0, 140.0 (C_6H_5), 139.0 (C8), 140.5 (C7), 198.2 [$J_{\text{W,C}} = 127.3$ Hz, CO(*cis*)], 206.0 [CO(*trans*)].

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{SeW}$ (559.9) Ber. C 36.52 H 2.16

Gef. C 36.60 H 2.22

Pentacarbonyl(3-phenyl-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en)chrom (3c-exo): 180 mg (0.57 mmol) **1c**, in 3 ml Dichlormethan gelöst, werden bei -78°C mit 0.2 ml (4.4 mmol) **2** umgesetzt. Es erfolgt innerhalb von 5 min eine Farbänderung von blau nach zitronengelb. Die Chromatographie bei -25°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (CH_2Cl_2 -Anteil von 5:1 bis 1:1 ansteigend) ergibt **3c-exo** als zitronengelbe Zone. Umkristallisation aus Pentan. Grüngelbe Nadeln, Ausb. 160 mg (73%, bez. auf **1c**), Schmp. 46°C . — IR (*n*-Hexan) $\nu(\text{CO}) = 2067 \text{ w cm}^{-1}$, 1984 vw, 1945 vs, 1933 s. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 1.74$ (d, $^2J = 9.9$ Hz, 1H, 11-H), 2.03 (d, $^2J = 9.9$ Hz, 1H, 11-H), 3.20 (s, 1H, 9-H), 3.61 (s, 1H, 10-H), 4.11 (s, 1H, 6-H), 6.39 (dd, $^3J_1 = 3.3$ Hz, 1H, 8-H), 6.51 (dd, $^3J_1 = 5.1$ Hz, 1H, 7-H), 7.3–7.6 (m, 5H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -10°C): $\delta = 48.3$ (C9), 53.9 (C11), 58.7 (C6), 66.0 (C10), 128.5, 128.7, 129.5 und 139.3 (C_6H_5), 136.1 (C8), 140.0 (C7), 215.5 [CO(*cis*)], 221.6 [CO(*trans*)].

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{CrO}_5\text{S}$ (380.3)

Ber. C 53.69 H 3.18 Cr 13.67 O 21.03 S 8.43

Gef. C 53.51 H 3.19 Cr 13.57 O 21.24 S 8.18

Molmasse 380 (MS)

Pentacarbonyl(3-phenyl-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-en)chrom (3d-exo): Eine Lösung von 1.57 g (3.54 mmol) $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{CPh}(\text{H})\text{OMe}]$ in 60 ml Dichlormethan wird bei -78°C schnell nacheinander mit 1 ml einer 54proz. Lösung von HBF_4 in Et_2O , 150 ml Pentan und einer Lösung von 860 mg (3.66 mmol) $\text{NEt}_4[\text{SeCN}]$ in 25 ml Dichlormethan (beide auf -78°C gekühlt) versetzt. Die Reaktionslösung, deren Farbe sich von gelb über dunkelrot nach dunkelblau verändert, wird anschließend bei -75°C mit Pentan/Dichlormethan (4:1) an Kieselgel chromatographiert. Die dunkelblaue Fraktion läßt man unter Rühren in ein Schlenkrohr tropfen, das 5 ml (0.109 mol) **2** von -30°C enthält. Die blaue Farbe schlägt sofort in rotorange um. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvak. erhält man ein oranges Öl, das bei -25°C mit Pentan/Dichlormethan (Verhältnis 10:1 bis 3:1 fallend) an Kieselgel chromatographiert wird. Die vorauslaufende gelbe Zone wird verworfen, die nachfolgende gelbe Zone wird mit Pentan/Dichlormethan (1:1) eluiert. Sie enthält **3d-exo**. Umkristallisieren aus Pentan liefert ein gelbes Pulver. Ausb. 287 mg (19%, bez. auf $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{CPh}(\text{H})\text{OMe}]$), Schmp. 53°C . — IR (*n*-Hexan) $\nu(\text{CO}) = 2063 \text{ w cm}^{-1}$, 1981 vw, 1943 vs, 1937 s, sh. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -50°C): $\delta = 2.06$ (m, 1H, 11-H), 2.26 (m, 1H, 11-H), 3.18 (s, 1H, 9-H), 4.11 (s, 1H, 10-H), 4.60 (s, 1H, 6-H), 6.32 (m, 1H, 8-H), 6.61 (m, 1H, 7-H), 7.1–7.7 (m, 5H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 50.0$ (C9), 51.6 (C11), 55.3 (C6), 66.4 (C10), 127.6, 127.8, 129.0 und 138.9 (C_6H_5), 136.9 (C8), 139.0 (C7), 215.9 [CO(*cis*)], 221.8 [CO(*trans*)]. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{CrO}_5\text{Se}$ (427.2)

Ber. C 47.79 H 2.83 Cr 12.17 O 18.72

Gef. C 47.67 H 2.91 Cr 12.09 O 18.79

Molmasse 428 (MS, ^{52}Cr , ^{80}Se)

Pentacarbonyl(3,3-diphenyl-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-en)-wolfram (3e): Eine Lösung von 4.35 g (7.64 mmol) **1e** in 3 ml Dichlormethan wird bei -40°C mit 25 ml (0.55 mol) **2** versetzt und anschließend 4 h bei 0°C und 4.5 h bei Raumtemp. gerührt, bis die zuvor dunkelblaue Lösung braun ist. Nach Säulenchromatographie der Produkte an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan (5:1 bis 1:1 fallend) bei -20°C und Entfernen des Solvens im Hochvak. erhält man **3e** als grünes bis blaugrünes Öl. Erneute Chromatographie an Kieselgel bei -20°C [Pentan/Dichlormethan (zunächst 10:1 bis 5:1, dann 2:1 und 1:1)] liefert ein gelbgrünes Öl, das in wenig Pentan/Dichlormethan (10:1) gelöst wird. Beim Abkühlen auf -78°C fällt **3e** in Form gelbgrüner Nadeln aus. Ausb. 2.6 g (53%, bez. auf **1e**), Schmp. 106°C (Zers.). — IR (*n*-Hexan) $\nu(\text{CO}) = 2070 \text{ w cm}^{-1}$, 1979 vw, 1945 vs, 1937 vs, 1928 s. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -10°C): $\delta = 2.46$ (m, 1H, 11-H), 2.52 (s, 1H, 11-H), 3.89 (s, 1H, 9-H), 4.83 (s, 1H, 6-H), 5.60 (dd, $^3J_1 = 3.0$, $^3J_2 = 5.3$ Hz, 1H, 8-H), 6.46 (dd, $^3J_1 = 2.9$, $^3J_2 = 5.4$ Hz, 1H, 7-H), 7.2–7.5 (m, 10H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -30°C): $\delta = 52.8$ (C9), 54.8 (C11), 64.2 (C6), 82.7 (C10), 127.4, 128.1, 128.8, 129.6, 130.9, 145.5 und 146.1 (C_6H_5), 137.4 (C8), 138.7 (C7), 197.4 [$J_{\text{C,W}} = 128.8$ Hz, CO(*cis*)], 200.6 [CO(*trans*)]. — $^{77}\text{Se-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -20°C , δ bez. auf Me_2S in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ als externer Standard): $\delta = 495.0$ [$^2J(^{77}\text{Se}-^1\text{H}) = 15.1$ Hz].

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{SeW}$ (635.2)

Ber. C 43.49 H 2.54 O 12.59 W 28.94

Gef. C 43.74 H 2.53 O 12.37 W 28.68

Molmasse 636 (MS, ^{80}Se)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5a-exo und 5c-exo: Eine Lösung von **1a** bzw. **1c** in Dichlormethan wird bei 0°C mit **4** im Überschuß versetzt. Der Reaktionsverlauf kann anhand der Farbänderung der Lösung von dunkelblau nach rot bzw. lila und der IR-Spektren verfolgt werden. Anschließend wird bei -30 bzw. -25°C an Kieselgel chromatographiert. Nicht umgesetztes **1a** bzw.

1c wird zunächst mit Pentan/CH₂Cl₂ (10:1) abgetrennt und nachfolgend **5a** mit Pentan/Dichlormethan (4:1 bis 3:1) bzw. **5c** mit Pentan/CH₂Cl₂ (5:1 bis 1:1) als jeweils gelbe Zone eluiert. Die Umkristallisation erfolgt aus Pentan/Dichlormethan (10:1).

Pentacarbonyl(3-phenyl-2-thiabicyclo[2.2.2]oct-5-en)wolfram (5a-exo): Reaktion von 230 mg (0.40 mmol) **1a** in 2 ml Dichlormethan mit 0.8 ml (8.39 mmol) **4**. Reaktionsdauer 15 min. Gelbe Prismen, Ausb. 136 mg (64%, bez. auf **1a**), Schmp. 76°C. — IR (*n*-Hexan) $\nu(\text{CO}) = 2075 \text{ w cm}^{-1}$, 1980 vw, 1941 vs, 1930 m. — ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): $\delta = 1.12$ (m, 1H, 11-H), 1.87 (m, 2H, 11-H und 12-H), 2.33 (m, 1H, 12-H), 2.81 (m, 1H, 9-H), 3.77 (m, 1H, 10-H), 4.21 (s, br, 1H, 6-H), 6.72 (m, 2H, 7-H und 8-H), 7.2–7.6 (m, 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 15.4$ (C11), 29.6 (C12), 38.5 (C9), 45.5 (C6), 67.4 (C10), 128.3, 128.6, 129.0 und 136.5 (C₆H₅), 132.3 (C8), 137.1 (C7), 197.5 [CO(*cis*)], 200.4 [CO(*trans*)].

C₁₈H₁₄O₅SW (526.2)

Ber. C 41.09 H 2.68 O 15.20 W 34.94

Gef. C 41.20 H 2.56 O 15.20 W 34.97

Molmasse 526 (MS, ¹⁸⁴W)

Pentacarbonyl(3-phenyl-2-thiabicyclo[2.2.2]oct-5-en)chrom (5c-exo): Reaktion von 779 mg (2.48 mmol) **1c** in 4 ml Dichlormethan mit 1.75 ml (18.4 mmol) **4**. Reaktionsdauer 135 min. Gelbe feine Nadeln, Ausb. 765 mg (78%, bez. auf **1c**), Schmp. 86°C. — IR (*n*-Hexan) $\nu(\text{CO}) = 2068 \text{ w cm}^{-1}$, 1984 vw, 1943 vs, 1931 m. — ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): $\delta = 1.15$ (m, 1H, 11-H), 1.86 (m, 2H, 11-H und 12-H), 2.34 (m, 1H, 12-H), 2.85 (s, br, 1H, 9-H), 3.64 (s, br, 1H, 10-H), 4.04 (s, br, 1H, 6-H), 6.75 (m, 2H, 7-H und 8-H), 7.3–7.7 (m, 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton, Raumtemp.): $\delta = 16.0$ (C11), 29.8 (C12), 38.6 (C9), 43.5 (C6), 64.9 (C10), 128.3, 128.9, 129.1 und 137.0 (C₆H₅), 131.8 (C8), 137.1 (C7), 215.2 [CO(*cis*)], 221.6 [CO(*trans*)].

C₁₈H₁₄CrO₅S (394.4)

Ber. C 54.82 H 3.58 Cr 13.18 O 20.29 S 8.13

Gef. C 54.76 H 3.62 Cr 13.17 O 20.16 S 8.05

Molmasse 394 (MS)

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 5b-exo und 5d-exo: Zu einer Lösung von **1b** bzw. **1d** in 5 ml Dichlormethan von –45°C werden unter Rühren 0.7 ml (7.4 mmol) **4** gegeben. Das Ende der Reaktion wird anhand der Farbänderung von dunkelblau nach gelbbraun festgestellt. Im Hochvak. wird bei –30°C auf ca. 3 ml eingengt und der Rückstand bei –40°C an Kieselgel chromatographiert. Man eluiert **5b-exo** bzw. **5d-exo** mit Pentan/Dichlormethan (10:1 bis 3:1 bzw. 10:1 bis 6:1) als gelbe bzw. gelbgrüne Fraktion. Die Umkristallisation erfolgt aus Pentan/Dichlormethan.

Pentacarbonyl(3-phenyl-2-selenabicyclo[2.2.2]oct-5-en)wolfram (5b-exo): 510 mg (1.04 mmol) **1b**. Reaktionsdauer 45 min. Ausb. 352 mg (59%, bez. auf **1b**), Schmp. 109°C. — IR (Pentan) $\nu(\text{CO}) = 2074 \text{ w cm}^{-1}$, 1980 vw, 1940 vs, 1933 m. — ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): $\delta = 1.22$ (m, 1H, 11-H), 2.01 (m, 2H, 11-H und 12-H), 2.43 (m, 1H, 12-H), 2.73 (m, 1H, 9-H), 4.04 (m, 1H, 10-H), 4.37 (s, br, 1H, 6-H), 6.65 (m, 2H, 7-H und 8-H), 7.2–7.5 (m, 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃, –8°C): $\delta = 17.0$ (C11), 29.0 (C12), 37.5 (C9), 40.2 (C6), 66.4 (C10), 128.0, 128.8, 128.9 und 139.6 (C₆H₅), 133.1 (C8), 136.9 (C7), 197.3 [CO(*cis*)], 199.4 [CO(*trans*)].

C₁₈H₁₄O₅SeW (573.1) Ber. C 37.72 H 2.46

Gef. C 37.68 H 2.46

Molmasse 574 (MS, ¹⁸⁴W und ⁸⁰Se)

Pentacarbonyl(3-phenyl-2-selenabicyclo[2.2.2]oct-5-en)chrom (5d-exo): 380 mg (1.04 mmol) **1d**, 60 min. Ausb. 220 mg (48%, bez. auf **1d**). — IR (Pentan) $\nu(\text{CO}) = 2067 \text{ w cm}^{-1}$, 1982 vw, 1943 vs,

1936 m. — ¹H-NMR (CDCl₃, –50°C): $\delta = 1.2$ (m, 1H, 11-H), 2.0 (m, 2H, 11-H und 12-H), 2.44 (m, 1H, 12-H), 2.69 (m, 1H, 9-H), 3.99 (m, 1H, 10-H), 4.20 (s, br, 1H, 6-H), 6.66 (m, 2H, 7-H und 8-H), 7.3–7.5 (m, 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃, –25°C): $\delta = 17.2$ (C11), 29.1 (C12), 37.6 (C9), 37.8 (C6), 63.7 (C10), 127.8, 128.8, 129.0, 136.9 (C₆H₅), 132.2 (C8), 136.9 (C7), 215.5 [CO(*cis*)], 221.7 [CO(*trans*)].

C₁₈H₁₄CrO₅Se (441.3) Ber. C 48.99 H 3.20

Gef. C 46.08 H 4.08

Molmasse 442 (MS, ⁸⁰Se)

Pentacarbonyl(1,4,5,6,7-pentamethyl-3-phenyl-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en)wolfram (7a-endo): Eine Lösung von 240 mg (0.54 mmol) **1a** in 5 ml Dichlormethan wird bei –30°C mit 0.25 ml (1.7 mmol) **6** versetzt und 5 min gerührt. Die Farbe der Lösung ändert sich von dunkelblau nach gelbbraun. Das Solvens wird bei –20°C im Hochvak. entfernt, der Rückstand in 3 ml Dichlormethan aufgenommen und bei –40°C mit Pentan/Dichlormethan (10:1 bis 3:1) an Kieselgel chromatographiert. Die gelbe Zone enthält **7a-endo**. Nach Umkristallisieren aus Pentan/Dichlormethan (1:1) Ausb. 208 mg (66%, bez. auf **1a**), Schmp. 70°C (Zers.). — IR (Pentan) $\nu(\text{CO}) = 2074 \text{ w cm}^{-1}$, 1982 vw, 1938 vs, 1929 vs. — ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): $\delta = 0.73$ (d, ³J = 6.4 Hz, 3H, 110-H), 1.11 (s, 3H, 9-H), 1.15 (q, ⁵J = 0.9 Hz, 3H, 8-H), 1.51 (s, 3H, 6-H), 1.80 (q, ⁵J = 0.9 Hz, 3H, 7-H), 2.17 (q, ³J = 6.4 Hz, 1H, 11-H), 4.52 (s, 1H, 10-H), 7.1 (m, 2H, C₆H₅), 7.2–7.3 (m, 3H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃, –20°C): $\delta = 9.5$, 10.3, 12.9, 14.1 und 15.0 (5 CH₃), 61.0 (C11), 63.4 (C9), 73.7 (C6), 78.7 (C10), 127.8, 128.3, 128.7 und 135.3 (C₆H₅), 135.5 (C7), 136.0 (C8), 196.8 [*J*_{c,w} = 129 Hz, CO(*cis*)], 200.1 [CO(*trans*)].

C₂₂H₂₂O₅SW (582.3) Ber. C 45.38 H 3.81

Gef. C 45.21 H 3.83

Molmasse 582 (MS, ¹⁸⁴W)

Pentacarbonyl(1,4,5,6,7-pentamethyl-3-phenyl-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-en)wolfram (7b-endo): Eine Lösung von 250 mg (0.58 mmol) **1b** in 5 ml Dichlormethan wird bei –40°C mit 0.2 ml (1.35 mmol) **6** versetzt. Die ursprünglich dunkelblaue Lösung verfärbt sich augenblicklich gelbbraun. Das Solvens wird bei –30°C im Hochvak. entfernt, der Rückstand in 3 ml Dichlormethan aufgenommen und bei –40°C an Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan/Dichlormethan (10:1 bis 6:1) wird **7b-endo** als gelbe Fraktion eluiert. Nach Entfernen des Solvens wird der Rückstand aus Pentan/Dichlormethan (1:1) umkristallisiert. Ausb. 260 mg (71%, bez. auf **1b**), Schmp. 124°C (Zers.). — IR (Pentan) $\nu(\text{CO}) = 2071 \text{ w cm}^{-1}$, 1980 vw, 1940 vs, 1930 vs. — ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): $\delta = 0.68$ (d, ³J = 6.4 Hz, 3H, 110-H), 1.10 (s, 3H, 9-H), 1.23 (q, ⁵J = 0.9 Hz, 3H, 8-H), 1.56 (s, 3H, 6-H), 1.85 (q, ⁵J = 0.9 Hz, 3H, 7-H), 2.27 (q, ³J = 6.4 Hz, 1H, 11-H), 4.84 (s, 1H, 10-H), 7.09–7.12 (m, 2H, C₆H₅), 7.2–7.3 (m, 3H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃, –20°C): $\delta = 9.5$, 10.8, 13.4, 14.2 und 15.8 (5 CH₃), 63.7 (C9), 75.9 (C6), 79.4 (C10), 127.7, 127.9, 129.4 und 136.4 (C₆H₅), 136.8 (C7), 137.4 (C8), 197.2 [*J*_{c,w} = 128 Hz, CO(*cis*)], 199.8 [CO(*trans*)].

C₂₂H₂₂O₅SeW (629.2) Ber. C 41.99 H 3.52

Gef. C 41.93 H 3.50

Molmasse 630 (MS, ¹⁸⁴W und ⁸⁰Se)

¹H-NMR-Daten der jeweiligen *endo*-Isomeren von **3** und **5**: Die jeweiligen *endo*-Isomeren wurden nicht isoliert. Die NMR-Daten wurden aus der Reaktionslösung bestimmt.

3a-endo: ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): $\delta = 2.05$ und 2.25 (je d, je 1H, 11-H), 3.64 (s, 1H, 9-H), 4.20 (s, 1H, 6-H), 4.85 (d, 1H, 10-H).

3b-endo: ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 2.18 (d, ²J = 10.7 Hz, 1H, 11-H), 3.35 (s, 1H, 9-H), 4.52 (s, 1H, 6-H), 5.11 (d, 1H, 10-H).

3c-endo: ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 3.48 (s, 1H, 9-H), 3.93 (s, 1H, 6-H), 4.55 (d, 1H, 10-H).

3d-endo: ¹H-NMR (CDCl₃, -50 °C): δ = 3.34 (s, 1H, 9-H), 4.45 (s, 1H, 6-H), 5.0 (s, br, 1H, 10-H).

5a-endo: ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.27 (m, 1H, 11-H), 1.59 (m, 2H, 11-H und 12-H), 2.5 (m, 1H, 12-H), 3.01 (m, 1H, 9-H), 3.57 (m, 1H, 10-H), 4.28 (s, br, 1H, 6-H), 6.32 (m, 2H, 7-H und 8-H).

5b-endo: ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.60 (m, 1H, 11-H), 1.80 (m, 2H, 11-H und 12-H), 2.59 (m, 1H, 12-H), 2.98 (m, 1H, 9-H), 3.86 (m, 1H, 10-H), 4.66 (m, 1H, 6-H).

5c-endo: ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.37 (m, 1H, 11-H), 1.68 (m, 2H, 11-H und 12-H), 2.56 (m, 1H, 12-H), 3.06 (s, 1H, 9-H), 3.44 (s, 1H, 10-H), 4.11 (s, 1H, 6-H).

Röntgenstrukturanalysen von 5c-exo und 7b-endo: Ein jeweils geeigneter Kristall von **5c-exo** bzw. **7b-endo** wurde bei -78 °C in ein Markröhrchen eingeschmolzen und direkt auf dem Diffraktometer (Syntex P3, Graphitmonochromator, Mo-K_α-Strahlung, λ = 0.71069 Å) im Omega-Scan untersucht. Tab. 3 enthält die Kristalldaten und weitere wichtige Angaben zur Strukturanalyse. Die Koordinaten der Nicht-H-Atome sind in Tab. 4 (**5c-exo**) bzw. 5 (**7b-endo**) zusammengestellt. Vollständige Listen der Atomkoordinaten und thermischen Parameter wurden hinterlegt¹⁵⁾. Die Struktur von **5c-exo** wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms SHELXTL gelöst und verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierter Geometrie berechnet und als „Rigid group“ verfeinert. Die Kohlenstoffatome des Phenylrings wurden in einem regulären Hexagon fixiert und anisotrop verfeinert. Das Molekül wurde invertiert und beide Enantiomere wurden verfeinert. Es ergab sich eine Differenz im R-Wert von 0.5%. Das Enantiomer mit dem besseren R-Wert wurde als Absolutkonfiguration angenommen. Die Struktur von **7b-endo** wurde mit Standard-Patterson-Methoden (SHELXTL) gelöst und verfeinert. Eine empirische Absorptionskorrektur, basierend auf 10 Reflexen, wurde durchgeführt. Der Reflex 1/0/0 wurde wegen Absorptionsverdacht eliminiert. Die H-Atome wurden in idealer Position berechnet und isotrop verfeinert.

Tab. 3. Kristallstrukturdaten für **5c-exo** und **7b-endo**

| | 5c-exo | 7b-endo |
|---------------------------------------|---|--|
| Formel | C ₁₈ H ₁₄ CrSO ₅ | C ₂₂ H ₂₂ O ₅ SeW |
| M _r | 380.3 | 629.2 |
| Kristallsystem | orthorhombisch | triklin |
| Raumgruppe | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | P $\bar{1}$ |
| a [Å] | 6.413(2) | 8.763(2) |
| b [Å] | 16.137(5) | 10.592(3) |
| c [Å] | 16.954(5) | 13.601(3) |
| α [°] | 90 | 73.69(2) |
| β [°] | 90 | 81.31(2) |
| γ [°] | 90 | 68.13(2) |
| V [Å ³] | 1763 | 1123 |
| Z | 4 | 2 |
| D _{ber} [g/cm ³] | 1.49 | 1.86 |
| μ(Mo-Kα) [cm ⁻¹] | 7.7 | 68.9 |
| F(000) [e] | 808 | 604 |
| T [°C] | -39 | -51 |
| Scan | Omega | Omega |
| Scanbreite [°] | 4.0 ≤ 2θ ≤ 50.0 | 4.0 ≤ 2θ ≤ 52.0 |
| Geschwindigkeit | 2.0 - 29.3 °/min | 0.5 - 29.3 °/min |
| Reflexe gem. | 1812 | 4408 |
| Reflexe mit I > ασ: | 1799 (x = □) | 4211 (x = 2) |
| LS-Parameter | 227 | 263 |
| R | 0.0472 | 0.0354 |
| R _w | 0.0413 | 0.0423 |
| Δρ _{min} [e/Å ³] | 0.3 | 1.80 |

Tab. 4. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter für **5c-exo**; U_{eq} = (U₁U₂U₃)^{1/3}, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij}-Matrix sind

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(eq) |
|-------|------------|-----------|-----------|----------|
| Cr(1) | 0.6835(1) | 0.5780(1) | 0.8928(1) | 0.024(1) |
| S(1) | 0.7954(2) | 0.4533(1) | 0.8244(1) | 0.026(1) |
| C(1) | 0.7980(8) | 0.6504(3) | 0.8158(3) | 0.033(1) |
| O(1) | 0.8576(6) | 0.6958(2) | 0.7699(2) | 0.051(1) |
| C(2) | 0.5636(8) | 0.5082(3) | 0.9717(3) | 0.032(2) |
| O(2) | 0.4933(7) | 0.4691(2) | 1.0204(2) | 0.052(1) |
| C(3) | 0.5975(8) | 0.6694(3) | 0.9509(3) | 0.032(2) |
| O(3) | 0.5431(6) | 0.7252(2) | 0.9876(2) | 0.054(1) |
| C(4) | 0.9425(8) | 0.5778(3) | 0.9489(3) | 0.033(1) |
| O(4) | 1.0939(6) | 0.5788(3) | 0.9834(2) | 0.049(1) |
| C(5) | 0.4271(8) | 0.5839(3) | 0.8375(3) | 0.030(1) |
| O(5) | 0.2713(5) | 0.5917(2) | 0.8057(2) | 0.047(1) |
| C(6) | 0.8659(8) | 0.4737(3) | 0.7205(3) | 0.030(1) |
| C(7) | 0.6812(8) | 0.5074(3) | 0.6788(3) | 0.035(1) |
| C(8) | 0.5178(8) | 0.4576(3) | 0.6745(3) | 0.037(2) |
| C(9) | 0.5433(8) | 0.3743(3) | 0.7126(3) | 0.031(1) |
| C(10) | 0.5662(7) | 0.3881(3) | 0.8042(3) | 0.026(1) |
| C(11) | 0.7369(8) | 0.3328(3) | 0.6770(3) | 0.036(2) |
| C(12) | 0.9282(8) | 0.3887(3) | 0.6853(3) | 0.034(2) |
| C(14) | 0.3926(8) | 0.2845(3) | 0.8913(3) | 0.039(2) |
| C(15) | 0.3878(10) | 0.2105(3) | 0.9343(3) | 0.048(2) |
| C(16) | 0.5604(13) | 0.1602(3) | 0.9360(3) | 0.056(2) |
| C(17) | 0.7389(11) | 0.1834(3) | 0.8973(3) | 0.051(2) |
| C(18) | 0.7446(9) | 0.2578(3) | 0.8552(3) | 0.038(2) |
| C(13) | 0.5705(8) | 0.3080(3) | 0.8518(3) | 0.027(1) |

Tab. 5. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter für **7b-endo**; U_{eq} = (U₁U₂U₃)^{1/3}, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij}-Matrix sind

| Atom | x/a | y/b | z/c | U(eq) |
|--------|-----------|------------|------------|----------|
| W(1) | 0.8712(1) | 0.2902(1) | 0.1375(1) | 0.028(1) |
| Se(1) | 1.0411(1) | 0.0782(1) | 0.2826(1) | 0.026(1) |
| C(1) | 1.0498(6) | 0.2625(5) | 0.0234(3) | 0.040(2) |
| O(1) | 1.1456(5) | 0.2464(4) | -0.0431(3) | 0.059(2) |
| C(2) | 0.9692(7) | 0.4114(5) | 0.1812(4) | 0.045(2) |
| O(2) | 1.0242(7) | 0.4805(4) | 0.2054(4) | 0.067(2) |
| C(3) | 0.7328(6) | 0.4587(5) | 0.0401(4) | 0.044(2) |
| O(3) | 0.6539(6) | 0.5547(4) | -0.0161(3) | 0.064(2) |
| C(4) | 0.7846(6) | 0.1641(5) | 0.0922(3) | 0.040(2) |
| O(4) | 0.7404(6) | 0.0902(5) | 0.0664(3) | 0.062(2) |
| C(5) | 0.6831(7) | 0.3206(6) | 0.2463(4) | 0.049(2) |
| O(5) | 0.5726(6) | 0.3391(5) | 0.3048(3) | 0.075(2) |
| C(6) | 1.2902(5) | 0.0136(4) | 0.2516(3) | 0.028(1) |
| C(60) | 1.3528(6) | 0.1349(5) | 0.2203(4) | 0.040(2) |
| C(7) | 1.3511(5) | -0.0987(4) | 0.3482(3) | 0.031(1) |
| C(70) | 1.4134(7) | -0.0711(5) | 0.4330(4) | 0.044(2) |
| C(8) | 1.3285(5) | -0.2139(4) | 0.3428(3) | 0.029(1) |
| C(80) | 1.3734(6) | -0.3532(5) | 0.4204(3) | 0.040(2) |
| C(9) | 1.2435(5) | -0.1853(4) | 0.2454(3) | 0.028(1) |
| C(90) | 1.2697(6) | -0.3126(5) | 0.2047(3) | 0.036(2) |
| C(10) | 1.0543(5) | -0.1045(4) | 0.2616(3) | 0.026(1) |
| C(13) | 0.9853(5) | -0.1805(4) | 0.3470(3) | 0.028(1) |
| C(14) | 0.8773(6) | -0.2521(5) | 0.3211(4) | 0.040(2) |
| C(15) | 0.8051(7) | -0.3330(6) | 0.3962(5) | 0.051(2) |
| C(16) | 0.8194(7) | -0.3448(5) | 0.4995(5) | 0.050(2) |
| C(17) | 0.9024(7) | -0.2730(5) | 0.5247(4) | 0.045(2) |
| C(18) | 0.9746(6) | -0.1904(5) | 0.4506(3) | 0.038(2) |
| C(11) | 1.3091(5) | -0.0723(4) | 0.1737(3) | 0.029(1) |
| C(110) | 1.4853(6) | -0.1297(5) | 0.1321(3) | 0.039(2) |

CAS-Registry-Nummern

1a: 101075-65-4 / **1b:** 99883-35-9 / **1c:** 110657-69-7 / **1d:** 124536-76-1 / **1e:** 88676-91-9 / **2:** 542-92-7 / (**endo**)-**3a:** 124600-07-3 / (**exo**)-**3a:** 124536-67-0 / (**endo**)-**3b:** 124600-08-4 / (**exo**)-**3b:** 124600-06-2 / (**endo**)-**3c:** 124600-09-5 / (**exo**)-**3c:** 124536-68-1 / (**endo**)-**3d:** 124600-10-8 / (**exo**)-**3d:** 124536-69-2 / (**exo**)-**3e:** 99829-89-7 / **4:** 592-57-4 / (**endo**)-**5a:** 124600-11-9 / (**exo**)-**5a:** 124536-70-5 / (**endo**)-**5b:** 124600-12-0 / (**exo**)-**5b:** 124536-72-7 / (**endo**)-**5c:** 124600-13-1 / (**exo**)-**5c:** 124536-71-6 / (**exo**)-**5d:** 124536-73-8 / **6:** 4045-44-7 / (**endo**)-**7a:** 124536-74-9 / (**endo**)-**7b:** 124536-75-0 / [NET₄][(CO)₅CrCp(H)-OMe]: 116212-06-7

- ¹⁾ ^{1a)} R. Okazaki, A. Ishii, N. Fukuda, H. Oyama, N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1187. — ^{1b)} R. Okazaki, A. Ishii, N. Fukuda, H. Oyama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 849. — ^{1c)} R. Okazaki, N. Fukuda, H. Oyama, N. Inamoto, *Chem. Ber.* **115** (1982) 492. — ^{1d)} H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, *Chem. Ber.* **115** (1982) 492. — ^{1e)} J. E. Baldwin, R. C. G. Lopez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1029. — ^{1f)} J. E. Baldwin, R. C. G. Lopez, *Tetrahedron* **39** (1983) 1487. — ^{1g)} E. Vedejs, D. A. Perry, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6999. — ^{1h)} E. Vedejs, T. H. Eberlein, D. J. Mazur, C. K. McClure, D. A. Perry, R. Ruggeri, E. Schwartz, J. S. Stults, D. L. Varie, R. G. Wilde, S. Wittenberger, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 1556. — ¹ⁱ⁾ E. Vedejs, J. S. Stults, R. G. Wilde, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5452. — ^{1j)} G. W. Kirby, A. W. Lochead, G. N. Sheldrake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1469. — ^{1k)} G. A. Krafft, P. T. Meinke, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1947.
- ²⁾ ^{2a)} R. Okazaki, A. Ishii, N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 71. — ^{2b)} G. A. Krafft, P. T. Meinke, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1314. — ^{2c)} P. T. Meinke, G. A. Krafft, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 5121. — ^{2d)} P. T. Meinke, G. A. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8671. — ^{2e)} G. Erker, R. Hock, R. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 624. — ^{2f)} M. Segi, T. Nakajima, S. Suga, S. Murai, I. Ryu, A. Ogawa, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1976.
- ³⁾ ^{3a)} F. S. Guziec jr., C. A. Moustakis, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 189. — ^{3b)} R. Okazaki, A. Ishii, N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1429. — ^{3c)} P. T. Meinke, G. A. Krafft, J. T. Spencer, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 3887. — ^{3d)} P. D. Magnus in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. N. Jones, Ed.), Bd. 3, S. 489ff., Pergamon Press, Oxford 1979. — ^{3e)} P. T. Meinke, G. A. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8679.
- ⁴⁾ H. Fischer, S. Zeuner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 954.
- ⁵⁾ ^{5a)} H. Fischer, S. Zeuner, J. Riede, *Angew. Chem.* **96** (1984) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 726. — ^{5b)} H. Fischer, S. Zeuner, U. Gerbing, J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- ⁶⁾ H. Fischer, R. Märkl, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1349.
- ⁷⁾ H. Fischer, S. Zeuner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1365.
- ⁸⁾ H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **345** (1988) 65.
- ⁹⁾ H. Fischer, K. Treier, U. Gerbing, J. Hofmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 667.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} G. W. Kirby, A. W. Lochead, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1325. — ^{10b)} G. W. Kirby, A. W. Lochead, G. N. Sheldrake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 922. — ^{10c)} G. W. Kirby, A. N. Trethewey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1152.
- ¹¹⁾ ^{11a)} E. W. Abel, S. K. Bhargava, K. G. Orrell, *Progr. Inorg. Chem.* **32** (1984) 1, und dort zitierte Literatur. — ^{11b)} E. W. Abel, S. K. Bhargava, P. K. Mittal, K. G. Orrell, V. Sik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1561. — ^{11c)} E. W. Abel, P. K. Mittal, K. G. Orrell, V. Sik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1569.
- ¹²⁾ H. Fischer, U. Gerbing, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **364** (1989) 155.
- ¹³⁾ H. Fischer, U. Gerbing, A. Tiriliomis, G. Müller, B. Huber, J. Riede, J. Hofmann, P. Burger, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2095.
- ¹⁴⁾ Vorschrift von G. A. Luinstra, Department of Inorganic Chemistry, Groningen University, 1988.
- ¹⁵⁾ Weitere Informationen zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54124, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[297/89]