

Carbonylierende Ringerweiterung, 3¹⁾

Stereochemie der Komplexierung und carbonylierenden Ringerweiterung von 1,3,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien

Peter Eilbracht*, Christel Hittinger und Klaus Kufferath

Fachgebiet Organische/Metallorganische Chemie, Fachbereich 6, Universität-Gesamthochschule Duisburg, Lotharstraße 65, D-4100 Duisburg

Eingegangen am 24. Oktober 1989

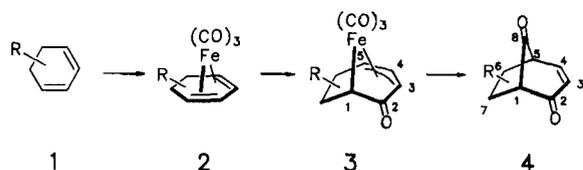
Key Words: Carbonylation / Ring enlargement / Cyclohexadiene / Iron complexes / Bicyclo[3.2.1]octane skeleton

Carbonylating Ring Enlargement, 3¹⁾. – Stereochemistry of Complexation and Carbonylating Ring Enlargement of 1,3,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadiene

The stereochemical course of the complexation and the metal- and Lewis acid induced carbonylating ring enlargement of cyclohexadienes **1** to bicyclo[3.2.1]oct-3-ene-2,8-diones **4** via diene iron tricarbonyl complexes **2** and complexed seven-membered ring ketones **3** is investigated by synthesis and conversion of the diastereomeric complexes *exo*- and *endo*-**12** of 1,3,5-trimethyl-1,3-cyclohexadiene (**7**). It can be concluded, that the stereochemical information of the starting materials

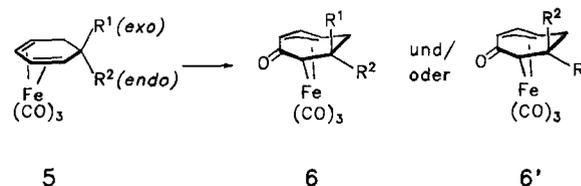
can be transferred to the product. In the first step *exo* and *endo* substituents retain their relative position towards the metal. The introduction of the second carbon monoxide unit and ketone bridge formation also occurs stereospecifically from the side of the complexing metal without losing the preestablished position of the substituents. Mechanistic aspects of these results are discussed.

Cyclohexadiene **1** lassen sich über die Eisentricarbonyl-Komplexe **2** und **3** durch doppelte Carbonylierung in Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dione **4** überführen. Diese ungewöhnliche Carbonylierungs-Reaktion wird in Gegenwart einer Lewis-Säure durch die komplexierende Tricarbonylisen-Einheit induziert und verläuft bei unsymmetrisch substituierten Substraten des Typs **1** mit beachtlicher Regio-selektivität der primären Einschlebung von Kohlenmonoxid in eine der beiden Doppelbindungen¹⁾.

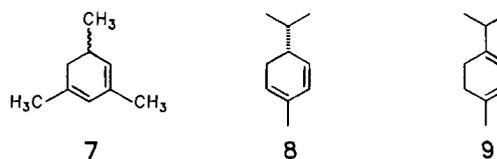


Für eine gezielte Anwendung des Reaktionsprinzips zur Darstellung von Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dionen **4** ist neben der Regio-selektivität auch die Stereochemie des Reaktionsverlaufs von Bedeutung, da schon bei der Umwandlung des unsubstituierten Grundkörpers (**1**, R = H) zwei Chiralitätszentren (in C-1 und C-5) erzeugt werden. Bei ein- oder mehrfach substituierten Substraten können zusätzliche stereogene Zentren in den entsprechenden Positionen auftreten. Es stellt sich daher die Frage, ob neben der Regiochemie auch die Stereochemie des Reaktionsverlaufs kontrolliert werden kann. Hierbei ergeben sich je nach den Symmetrieeigenschaften des vorgegebenen Substrats unterschiedliche stereochemische Anforderungen. Grundvoraussetzung hierzu ist in jedem Fall ein stereospezifischer Reaktionsverlauf, der

es erlaubt, stereochemische Vorgaben im Substrat auf die Produkte zu übertragen.



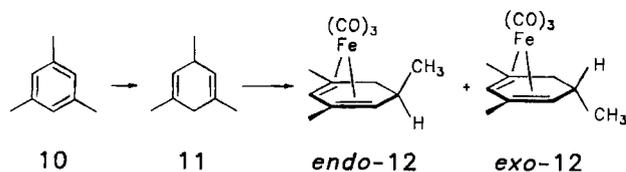
In der vorliegenden Arbeit sollte daher zunächst geklärt werden, welche relativen Positionen die an einem sp³-Zentrum des Cyclohexadien-Komplexes **5** in *exo*- oder *endo*-Stellung vorgegebenen Substituenten im Ringerweiterungsprodukt **6** bzw. **6'** einnehmen. Bleiben sie jeweils auf der dem komplexierenden Metall zu- bzw. abgewandten Seite (Retention), wechseln sie ihre Stellung (Inversion) oder führt die Ringerweiterung zu Diastereomergemischen, in denen die stereochemische Vorgabe des Ausgangskomplexes nicht erhalten geblieben ist? Nur in den beiden ersten Fällen ist ein stereospezifischer Reaktionsverlauf gegeben, der es in weiteren Arbeiten erlaubt, auch zu überprüfen, ob sich chirale Informationen vom Ausgangsmaterial in das Produkt übertragen lassen.



Die Studien zur Stereochemie der doppelten Carbonylierung von Cyclohexadienen wurden mit diastereoisomeren Komplexen des racemischen 1,3,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadiens (7) begonnen. In der nachstehenden Arbeit^{1c)} werden die Untersuchungen dann an Komplexen des optisch aktiven (*R*)-(-)- α -Phellandrens (8) fortgesetzt. Eine dritte Arbeit^{1d)} widmet sich schließlich der Umsetzung optisch aktiver Tricarbonylisen-Komplexe des prochiralen α -Terpiens (9).

Versuche zur Darstellung von *endo/exo*-12 durch stereoselektive Komplexbildung

Die stereoisomeren Tricarbonylisen-Komplexe *exo*- und *endo*-12 des 1,3,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadiens (7) sind bereits beschrieben und wurden in 12proz. Ausbeute durch Komplexbildung des Birch-Reduktionsprodukts 11⁷⁾ ... Mesitylen (10) mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ unter gleichzeitiger Doppelbindungsverschiebung gewonnen³⁾. Die Stereoisomeren fallen dabei im Verhältnis von 4:1 (*exo*:*endo*) an⁴⁾.



Aufbauend auf diese Befunde mußten zunächst die Ausbeuten der Komplexbildung verbessert werden. Gleichzeitig war zu versuchen, durch Wahl des Reagenzes und der Bedingungen die räumliche Orientierung der Komplexbildung zu beeinflussen. Außer dem bisher^{3,4)} als $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Überträger verwendeten $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (in Benzol, thermisch) lassen sich verschiedene andere Eisencarbonylverbindungen zur Herstellung von Tricarbonylisen-Komplexen konjugierter 1,3-Diene einsetzen⁵⁾. Dabei haben sich neben $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (thermische oder photochemische Anregung) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ auch einige speziellere Systeme wie (Benzylidenaceton)tricarbonylisen [$(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_3$]⁶⁾ und Tricarbonylbis(cycloocten)isen [$(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$]⁷⁾ für besondere Fälle (z. B. empfindliche Substrate) als nützlich erwiesen. Je nach ihrer Reaktivität und den erforderlichen Bedingungen sollten diese Systeme auch unterschiedliche Stereoselektivitäten besitzen.

1,3,5-Trimethyl-1,4-cyclohexadien (11) wurde nach dem beschriebenen Verfahren²⁾ durch Birch-Reduktion aus Mesitylen (10) dargestellt und fällt in 69proz. Ausbeute im Gemisch mit nicht umgesetztem Ausgangsmaterial und weiterhydrierten Produkten an. Die Komplexbildung dieses nichtkonjugierten Diens 11 mit verschiedenen Eisencarbonyl-Systemen führt unter Doppelbindungsverschiebung mit unterschiedlichen Ausbeuten und Stereoselektivitäten zu den *exo*- und *endo*-Isomeren von 12. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

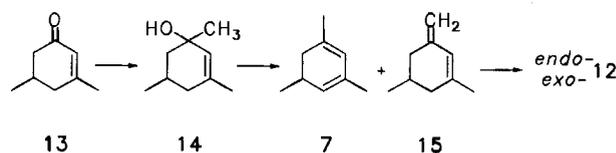
Die höchsten hierbei erzielten Ausbeuten (bis 56%) wurden bei mäßigen Stereoselektivitäten (2.5–1.5:1.0) zugunsten des *exo*-Isomeren mit dem reaktiven $(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ erhalten. Mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ließen sich bei geringeren Ausbeuten (14–41%) trotz höherer Reaktionstem-

Tab. 1. Komplexbildung von 1,3,5-Trimethyl-1,4-cyclohexadien (11)

Vers.-Nr.	Bedingungen	Ausb.	<i>exo/endo</i>
1 a	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, (<i>n</i> Bu) ₂ O, 5 d, 140°C	41%	5 :1
1 b	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, hv, 25°C, <i>n</i> -Hexan, 72 h	Spuren	2 :1
1 c	$(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_3$, C ₆ H ₆ , 72 h, 60°C	—	—
1 d	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, THF, 25°C, 48 h	Spuren	4.5:1.0
1 e	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, Et ₂ O, 40°C, 2 h	14%	5.5:1.0
1 f	$(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$, <i>n</i> -Hexan, -50 \rightarrow 25°C (in 15 min), dann 3 h 25°C	56%	2.0–2.5:1.0
1 g	$(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ („Eintopf“), sonst wie Vers. 1 f	31%	1.5:1.0

peraturen Stereoselektivitäten bis 5.5:1.0 zugunsten des *exo*-Isomeren erreichen. $(\text{BDA})\text{Fe}(\text{CO})_3$ ist dagegen nicht geeignet, das nichtkonjugierte Dien 11 unter Doppelbindungsverschiebung zu komplexieren.

Die gefundenen Stereoselektivitäten der Komplexbildung sind nicht allein auf eine kinetisch begünstigte Komplexbildung der sterisch weniger gehinderten Seite des Diens zurückzuführen, sondern rühren bei den hier gewählten Bedingungen auch von einer nachträglichen, thermischen Umwandlung bzw. Zersetzung der Produkte her. Dies wird durch entsprechende Kontrollversuche gestützt. Hierbei wurde ein *exo/endo*-Isomerenmisch (2:1) von 12 bei 140°C thermisch behandelt. Die spektroskopische Beobachtung ergab, daß sich nach ca. 70 h Reaktionszeit ein Isomerenverhältnis von 4:1 und nach Zugabe von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ schließlich nach weiteren 48 h Reaktionszeit ein Verhältnis von 5.5:1.0 zugunsten des *exo*-Isomeren einstellt. Die thermische Behandlung des *exo*-Isomeren ließ dagegen keine Bildung des *endo*-Produkts erkennen.



Die Komplexbildung des nichtkonjugierten 11 liefert somit nur mäßige bis mittlere Ausbeuten der stereoisomeren Tricarbonylisen-Komplexe 12. Möglicherweise ist die erforderliche Isomerisierung des nichtkonjugierten Diens 11 zum konjugierten Dien 7 während der Komplexbildung hierfür verantwortlich. Daher wurde das Dien 7 ausgehend vom Cyclohexenon 13 durch Addition von MeMgI ⁸⁾ bzw. MeLi direkt dargestellt. Das dabei zunächst erhaltene Addukt 14 liefert durch Dehydratisierung das Dien 7 im Gemisch mit dem isomeren Dien 15 (Verhältnis ca. 2:3; reines Dien 7 läßt sich zu Vergleichszwecken in geringen Mengen durch Freisetzung aus dem Komplex 12 erhalten). Die beiden Diene 7 und 15 wurden ohne weitere Trennung mit den verschiedenen Eisencarbonyl-Reagenzien direkt komplexiert und liefern in durchweg höheren Ausbeuten (bis 82%) die dia-

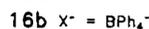
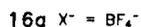
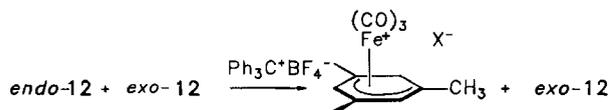
stereoisomeren Komplexe **12** mit *exo/endo*-Anteilen zwischen 1.9:1.0 und 5:1. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Komplexierung der Diene **7** und **15** mit verschiedenen Eisencarbonyl-Reagenzien

Vers.-Nr.	Bedingungen	Ausb.	<i>exo/endo</i>
5a	Fe(CO) ₅ , hv, <i>n</i> -Hexan, 20°C, 72 h	71%	1.9:1.0
5b	Fe ₂ (CO) ₉ , Et ₂ O, 40°C, 2.5 h	35%	3.5:1.0
5c	[(BDA)Fe(CO) ₃], C ₆ H ₆ , 60°C/72 h	38%	5:1
5d	[(C ₈ H ₁₄) ₂ Fe(CO) ₃], -50 → 0°C, 3 h, → 20°C, 1 h	82%	3.5:1.0

Versuche zur Trennung und Reindarstellung der Stereoisomeren von **12**

Die durch Komplexierung der Diene **11** bzw. **7/15** erhaltenen Stereoisomergemische von **12** konnten chromatographisch nicht getrennt werden. Es wurde daher ein chemischer Weg zur Trennung eingeschlagen. Das *endo*-Isomere von **12** läßt sich nämlich durch Hydrid-Abspaltung mit Triphenylmethyl-tetrafluorborat in den kationischen Tricarbonyl(cyclohexadienyl)eisen-Komplex **16a** überführen, während das *exo*-Isomere von **12** unverändert bleibt^{4,9}. Dieses läßt sich abtrennen und rein isolieren. Ein Kontrollversuch mit dem so gewonnenen Isomeren *exo*-**12** bestätigt das inerte Verhalten gegenüber dem Triphenylmethyl-Kation.

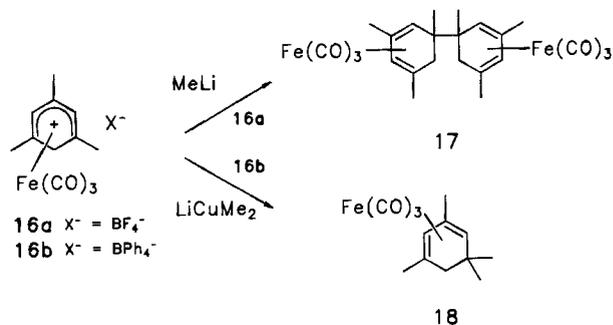


Das durch Hydrid-Abspaltung aus *endo*-**12** erhaltene Salz **16a** läßt sich mit Natriumborant^{10a}) in den Dienkomplex **12** zurückverwandeln. Diese Umsetzung verläuft in Einklang mit Untersuchungen an ähnlichen Systemen^{10b-d}) jedoch nicht stereoselektiv, sondern führt in 75prozentiger Ausbeute zu einem 1:1-Gemisch der *endo/exo*-Isomeren. Die Stereoselektivität dieser Umsetzung läßt sich auch durch Wechsel des Lösungsmittels und Absenkung der Reaktionstemperatur auf -70°C kaum beeinflussen. Bei gleicher Ausbeute wird hier ein 2.0–2.5:1.0-Gemisch der Stereoisomeren von **12** erhalten. Überführt man dagegen das Tetrafluorborat **16a** in das Tetraphenylborat **16b** (93% Ausbeute) und setzt dieses Salz bei -78°C in THF mit Lithiumalanat um, so erhält man im Verhältnis von 4–5:1 bevorzugt das *endo*-Isomere von **12** (Tab. 3).

Tab. 3. Reduktion der kationischen Komplexe **16a, b**

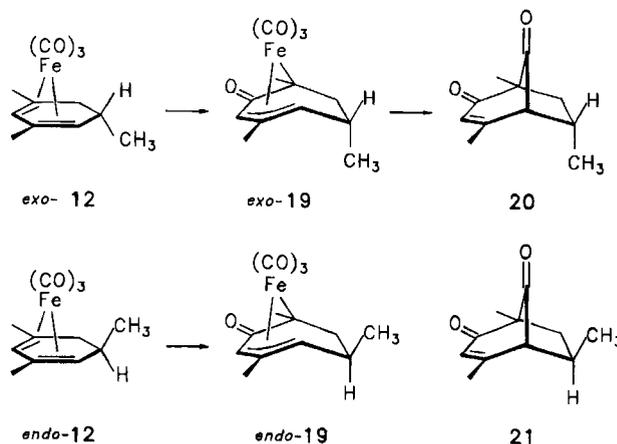
Vers.-Nr.	X ⁻	[H ⁻]	Bedingungen	Ausb.	<i>exo/endo</i>
9a	BF ₄ ⁻	NaBH ₄ /H ₂ O	25°C	75%	1:1
9b	BF ₄ ⁻	NaBH ₄ /MeOH	25°C	66%	2.5:1.0
9b'	BF ₄ ⁻	NaBH ₄ /MeOH	-70°C	76%	2:1
9c	BPh ₄ ⁻	LiAlH ₄ /THF	-78°C	76%	1:4–5

Der hier vorgenommene Austausch des Gegenions und die damit verbundene Änderung der Löslichkeit und der Reaktivität ist auch bei der nucleophilen Methylierung der kationischen Komplexe **16** von Vorteil. Die Umsetzung des Tetrafluorborat-Komplexes **16a** mit Methylolithium führt zu einem Produkt, dem nach den spektroskopischen Daten die Struktur **17** zugeordnet werden kann. Ähnliche Kuppelungsprodukte waren bereits früher bei analogen Umsetzungen von kationischen Tricarbonyl(cyclohexadienyl)eisen-Komplexen erhalten worden^{10a,11}). Eine nucleophile Methylierung ließ sich dagegen bei Einsatz von Cupraten erreichen¹²). Die Umsetzung von **16a** mit Lithiumdimethylcuprat liefert jedoch im vorliegenden Falle nur Gemische zahlreicher Reaktionsprodukte. Das Tetraphenylborat **16b** wird dagegen durch Lithiumdimethylcuprat in 65prozentiger Ausbeute selektiv in den Tetramethylcyclohexadien-Komplex **18**^{1a}) übergeführt.



Carbonylierende Ringerweiterung von *endo/exo*-**12**

Nachdem mit den vorliegenden Untersuchungen das *exo*-Isomere von **12** rein und das *endo*-Isomere in einer mit 4–5:1 gegenüber *exo*-**12** angereicherten Form vorlag,



konnten diese Proben zur Klärung des sterischen Verlaufs den Bedingungen der carbonylierenden Ringerweiterung unterworfen werden. Dabei wurden gleichzeitig die früher^{1a)} angewandten Bedingungen durch Veränderung der Reaktionszeiten und der Lewis-Säure-Menge verbessert.

Das reine *exo*-Isomere des Komplexes **12** liefert in bis zu 71proz. Ausbeute ausschließlich das *exo*-Isomere von **19**. Nichtumgesetztes Ausgangsmaterial wird unverändert zurückgewonnen. Ein Isomerengemisch mit überwiegendem Gehalt an *endo*-Isomerem (*exo:endo* = 1:4) ergibt entsprechend das Ringerweiterungsprodukt *endo*-**19**, während die Bildung von *exo*-**19** hier nicht erkennbar ist. Das in diesem Falle in sehr geringen Ausbeuten (ca. 5%) anfallende Ringerweiterungsprodukt wird von einer weiteren, nicht identifizierten Substanz (Anteil ca. 20%) begleitet. Das zu 70% zurückgewonnene Ausgangsmaterial **12** enthält die *exo/endo*-Isomeren im ursprünglichen Verhältnis von 1:4.

Ein 2:1-Gemisch der *exo*- und *endo*-Isomeren von **12** liefert in 42proz. Ausbeute (63% bezogen auf Umsatz) ein Ringerweiterungsprodukt **19**, das die Methyl-Gruppe am sp^3 -hybridisierten C-Atom in *exo*-Stellung trägt. Das *endo*-Isomere von **19** wird hierbei allenfalls in Spuren gebildet. Eine weitere Verbesserung der Ausbeuten durch Variation der Reaktionsführung ließ sich in diesem Falle nicht erreichen. So wurden mit einem 4:3-Gemisch (*exo:endo*) der isomeren Dien-Komplexe **12** bei kürzeren Reaktionszeiten und geringeren Mengen an Lewis-Säure die Ringerweiterungsprodukte **19** ebenfalls nur in 38proz. Ausbeute erhalten. Dabei ist das *endo*-Isomere nur in geringen Anteilen zu beobachten.

Insgesamt läßt sich somit feststellen, daß die vorgegebene *exo*- bzw. *endo*-Stellung von Substituenten im 6-Ring des Ausgangs-Diens tatsächlich erhalten bleibt, daß jedoch die Umwandlung des *endo*-Isomeren behindert ist und von Zersetzung und Nebenreaktionen begleitet wird. Ähnliche Beobachtungen waren auch bei den in der nachstehenden Arbeit^{1d)} beschriebenen analogen Umsetzungen von Komplexen des Phellandrens (**8**) gemacht worden. Dort konnten auch entsprechende Nebenprodukte isoliert werden. Derartige Nebenreaktionen der *endo*-Isomeren beeinflussen beim Einsatz von Isomeren-Gemischen offensichtlich auch die sonst einheitlich verlaufende Umwandlung der *exo*-Isomeren bzw. die kinetische Stabilität der von diesen abgeleiteten Produkte und deren Ausbeuten. Weitergehende Untersuchungen zum chemischen Verhalten der primären Ringerweiterungsprodukte der hier untersuchten Reaktionsfolge sind im Gange.

Erzeugung von **20** durch carbonylierende Freisetzung aus dem Ringerweiterungsprodukt *exo*-**19**

Von den durch Ringerweiterung der *exo*- und *endo*-Isomeren von **12** erhaltenen Produkten **19** konnte nur das *exo*-Isomere in Mengen gewonnen werden, die eine weitere Umsetzung zum Bicyclooctendion-System **20** erlauben. Das Isomere *exo*-**19** liefert bei der oxidativen Freisetzung des organischen Liganden unter gleichzeitiger Carbonylierung das bicyclische System **20** in 80proz. Ausbeute. Die Bildung des Isomeren **21** läßt sich nicht erkennen.

Die relative Stellung der vorgegebenen Methyl-Substituenten bleibt somit auch im zweiten Schritt der gesamten Umwandlung erhalten. Entsprechend den mechanistischen Vorstellungen dieser Carbonylierungs-Reaktion (CO-Insertion, reduktive Eliminierung) wird die Carbonyl-Brücke (C-8) des Bicyclus **20** von der Seite des Metalls her eingebaut. Die in *exo*-**19** dem Zentralatom gegenüberstehende *exo*-6-Methyl-Gruppe kommt dadurch in die *endo*-6-Stellung des Bicyclo[3.2.1]octan-Gerüsts von **20**. Die erforderliche „Gegenprobe“ mit *endo*-**19** konnte im vorliegenden Falle nicht durchgeführt werden, doch zeigen die in den nachfolgenden Arbeiten^{1c,d)} beschriebenen Umsetzungen, daß auch *endo*-Substituenten im zweiten Carbonylierungs-Schritt der Gesamtreaktion **1** → **4** ihre relative Position behalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ei 123/6-1, 1984–1987), der Volkswagen-Stiftung (I/63 907, seit 1988) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen, der BASF AG, Ludwigshafen/Rhein für Spenden von Eisencarbonylen und Herrn Prof. Dr. F.-W. Grevels, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr, für die Unterstützung bei der Herstellung des Bis(cycloocten)eisen-Komplexes.

Experimenteller Teil

Säulenchromatographische Trennung: Aluminiumoxid der Firma ICN Biomedicals, Eschwege (B = basisch, 1–4 = Aktivitätsstufen) und Kieselgel 60 (70–230 mesh) der Firma Merck, Darmstadt. — Schmelzpunkte: Totolli-Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Büchi, Flawil/Schweiz. — IR: Perkin-Elmer 283. — NMR: Varian EM 260 A, Bruker WP 80 SYWG, Bruker WM 300 (TMS oder $CHCl_3$ als interner Standard bei $\delta = 0.00$ bzw. 7.25 und $CDCl_3$ bei $\delta = 77.0$). — MS: Varian-MAT 311a, EI = Elektronenstoß-Ionisierung bei 70 eV. — Elementaranalysen: Elementaranalytisches Laboratorium des Fachs Chemie der Universität-Gesamthochschule Duisburg. — Gaschromatographische Analysen: Hewlett-Packard 5880 A, 5% OV 101 auf Chromosorb W DMCS bzw. 10% Carbowax 4000 auf Chromosorb W AW.

1) Tricarbonyl[1-4- η -(1,3,*exo/endo*-5-trimethyl-1,3-cyclohexadien)]eisen (**12**) aus 1,3,5-Trimethyl-1,4-cyclohexadien (**11**)

1a) Durch thermische Komplexierung von **11**: Das Dien **11** wurde entsprechend Lit.²⁾ durch Reduktion von Mesitylen (**10**) erhalten. Das dabei in 82proz. Ausb. anfallende Produktgemisch enthält **11** zu 84% (GC, entspricht einer Ausb. von 69%). Eine Lösung von 16.5 g (0.14 mol) **11**²⁾ und 43.5 g (0.22 mol) $Fe(CO)_5$ in 300 ml Di-*n*-butylether wurde unter Argon 5 d auf 140 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch unter Argon durch Al_2O_3 (B, 2–3) filtriert, und es wurde mit *n*-Hexan nachgewaschen. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel und des nichtumgesetzten $Fe(CO)_5$ destillierte man den Rückstand bei 81–82 °C/10 mbar und erhielt 14.4 g (41%) der Komplexe *exo*- und *endo*-**12**^{3,4)} (5:1) als gelbes Öl. — IR (*n*-Hexan): $\tilde{\nu} = 2038\text{ cm}^{-1}$, 1969, 1964. — ¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6): *exo*-**12**: $\delta = 0.71$ (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, *exo*-5-Me), 0.79 (dd, $J = 14.7/2.5$ Hz, 1H, *exo*-6-H), 1.31 (s, 3H, 1-Me), 1.74 (s, 3H, 3-Me), 1.83 (dd, $J = 14.7/10.4$ Hz, 1H, *endo*-6-H), 2.06 (m, 1H, *endo*-5-H), 2.66 (m, 1H, 4-H), 4.78 (br. s, 1H, 2-H); *endo*-**12**: $\delta = 0.87$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, *endo*-5-Me), 1.14 (dd, $J = 14.8/4.4$ Hz, 1H, *exo*-6-H), 1.34 (s, 3H, 1-Me), 1.37–1.53 (m, 2H, *endo*-6-H, *exo*-

5-H), 1.70 (s, 3H, 3-Me), 2.66 (m, 1H, 4-H), 4.55 (br. s, 2-H). — ^{13}C -NMR (75.47 MHz, C_6D_6): *exo*-**12**: δ = 22.3 (Me), 25.3 (Me), 25.7 (Me), 34.2 (C-5), 38.9 (C-6), 71.2 (C-4), 72.0 (C-1), 89.1 (C-2), 98.1 (C-3), 213.1 (CO); *endo*-**12**: δ = 21.4 (Me), 22.4 (Me), 25.3 (Me), 29.4 (C-5), 41.7 (C-6), 72.8 (C-4), 75.6 (C-1), 89.7 (C-2), 97.1 (C-3), 213.4 (CO).

1b) *Durch photochemische Umsetzung von 11 mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$* : Eine Lösung von 2.3 g (19 mmol) **11** und 7.4 g (38 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 200 ml *n*-Hexan wurde in einer mit Argon gespülten und innen wassergekühlten Belichtungsapparatur 72 h unter Argon belichtet (150-W-Quecksilber-Hochdruckbrenner, TQ 150, Original Hanau, Duran-Glasfilter). Danach filtrierte man das Reaktionsgemisch durch Al_2O_3 (B, 2–3) und engte es ein. Der braune Rückstand wurde bei 40°C/0.1 mbar durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Man erhielt nur geringe Mengen *exo/endo*-**12** (2:1, NMR).

1c) *Durch versuchte Umsetzung von 11 mit (BDA) $\text{Fe}(\text{CO})_3$* : Eine Lösung von 0.55 g (4.5 mmol) **11** und 1.30 g (4.5 mmol) (BDA)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ⁶⁾ in 30 ml absol. Benzol wurde 72 h unter Argon auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man die rotbraune Suspension durch Al_2O_3 (B, 2–3), engte ein und reinigte den orangefarbenen Rückstand durch Kugelrohrdestillation. Man erhielt ausschließlich nichtumgesetztes (BDA) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ zurück. Die Bildung von **12** konnte nicht nachgewiesen werden (NMR).

1d) *Durch Umsetzung von 11 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF*: Eine Mischung von 0.64 g (5.2 mmol) **11** und 1.90 g (5.2 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 30 ml absol. THF wurde unter Argon 48 h bei Raumtemp. gerührt. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch filtrierte man durch Al_2O_3 (B, 2–3), engte ein und reinigte den dunkelbraunen, öligen Rückstand durch Kugelrohrdestillation. Man erhielt nur geringe Mengen an *exo/endo*-**12** (4.5:1.0, NMR).

1e) *Durch Umsetzung von 11 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Diethylether*: Eine Mischung von 0.62 g (5 mmol) **11** und 1.80 g (5 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 30 ml absol. Diethylether wurde 2 h unter Argon auf 40°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man die grünbraune Suspension durch Al_2O_3 (B, 2–3), engte ein und reinigte den gelben Rückstand durch Kugelrohrdestillation. Man erhielt so 0.20 g (14%) *exo/endo*-**12** (5.5:1.0, NMR).

1f) *Durch Umsetzung von 11 mit $(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$* : Unter Argon bei –50°C wurden 2.00 g (5.5 mmol) $(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ ⁷⁾ vorgelegt und mit einer vorgekühlten Lösung von 0.67 g (5.5 mmol) **11** in 50 ml *n*-Hexan versetzt. Dann erwärmte man die Reaktionsmischung innerhalb von 15 min auf Raumtemp. und rührte noch 3 h. Die braune Suspension filtrierte man durch Al_2O_3 (B, 2–3), engte ein und reinigte den gelben Rückstand durch Kugelrohrdestillation. Man erhielt 0.80 g (56%) *exo/endo*-**12** (2.5:1.0, NMR).

1g) *Durch Komplexierung mit $(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ („Eintopfverfahren“)*: In einer innen und außen gekühlten Belichtungsapparatur (150-W-Quecksilber-Hochdruckbrenner, TQ 150, Original Hanau, Duran-Glasfilter) bestrahlte man unter Argon bei –40°C eine Mischung von 3.90 g (20 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 13.2 g (120 mmol) *cis*-Cycloocten in 100 ml *n*-Hexan. Nach 5 h schaltete man die Lampe aus, gab 3.70 g (30 mmol) **11** zu und rührte kräftig. Anschließend entfernte man die Kühlung und ließ auf Raumtemp. erwärmen. Das Reaktionsgemisch wurde dann durch Al_2O_3 (B, 2–3) filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach Entfernen der unterhalb von 50°C/20 mbar siedenden Komponenten verblieb ein dunkler Rückstand, der nochmals durch Al_2O_3 (B, 2–3) filtriert wurde. Man erhielt so 1.75 g eines gelben Öls, das neben *exo*- und *endo*-**12** (1.5:1.0, NMR) ca. 15% *cis*-Cycloocten enthielt (entspricht einer Ausb. von 31% an **12**).

2) *Thermische Behandlung der stereoisomeren Komplexe *exo/endo*-**12***

2a) *Als 2:1-Isomerengemisch*: Eine Lösung von 0.6 g (2.3 mmol) *exo/endo*-**12** (2:1) in 20 ml absol. Di-*n*-butylether wurde unter Argon 70 h auf 140°C erhitzt. Nach 46 h wurde eine Probe von 5 ml entnommen, durch Al_2O_3 (B, 2–3) filtriert und eingengt. NMR-spektroskopisch ließ sich ein *exo/endo*-Verhältnis von 3:1 ermitteln. Nach 70 h wurde eine weitere Probe von 5 ml entnommen, die ein *exo/endo*-Verhältnis von 4:1 aufwies. Die verbliebene braune Reaktionsmischung wurde mit 0.3 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ versetzt und weitere 48 h auf 140°C erhitzt. Danach arbeitete man wie oben beschrieben auf und erhielt **12** als *exo/endo*-Isomerengemisch im Verhältnis 5.5:1.0.

2b) *Reines *exo*-**12** in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{CO})_5$* : Eine Lösung von 1.2 g (4.9 mmol) *exo*-**12** und 0.4 g (2.0 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 3 ml absol. Di-*n*-butylether wurde unter Argon 3 d auf 140°C erhitzt. Anschließend filtrierte man das Reaktionsgemisch durch Al_2O_3 (B, 2–3) und wusch mit *n*-Hexan nach. Nach Entfernen der Lösungsmittel und Kugelrohrdestillation erhielt man 1.0 g (83%) *exo*-**12** zurück. Das *endo*-Isomere von **12** ließ sich nicht nachweisen (NMR).

3) *1,3,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien (7) [im Gemisch mit 1,5-Dimethyl-3-methylen-1-cyclohexen (15)]* wurde durch Umsetzung von 3,5-Dimethyl-2-cyclohexen-1-on (**13**) mit MeMgBr ⁸⁾ oder MeLi unter nachfolgender Dehydratisierung in 55 bzw. 66proz. Ausb. jeweils im Verhältnis von ca. 2:3 erhalten (GC, NMR).

4) *1,3,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien (7) durch Freisetzung aus 12*: Eine Lösung von 3.2 g (12.2 mmol) **12** und 10.0 g (90.0 mmol) Trimethylamin-*N*-oxid-dihydrat wurden in 60 ml Benzol 20 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man die braune Suspension, destillierte das Lösungsmittel vorsichtig ab und nahm den Rückstand in *n*-Hexan auf. Nach Filtrieren der Lösung durch Al_2O_3 (B, 2–3) kondensierte man bei Raumtemp. i. Ölpumpenvak. in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage. Man erhielt so eine Lösung von ca. 0.2 g **7** in *n*-Hexan (GC).

5) *Tricarbonyl[1-4- η -(1,3,5-*exo/endo*-5-trimethyl-1,3-cyclohexadien)]eisen (12) durch Komplexierung der Diene 7 und 15*

5a) *Durch photochemische Komplexierung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$* : Unter Argon bestrahlte man (analog Versuch 1b) 12.2 g (0.1 mol) eines Gemischs der Diene **7** und **15** und 19.6 g (0.1 mol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 72 h in 300 ml wasserfreiem *n*-Hexan. Man filtrierte die Reaktionsmischung durch Al_2O_3 (B, 2–3), wusch mit *n*-Hexan nach und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Durch Destillation des Rückstandes i. Vak. erhielt man 18.7 g (71%) der isomeren Dien-Komplexe *exo*- und *endo*-**12** im Verhältnis 1.9:1.0 (NMR).

5b) *Durch Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$* : Eine Mischung von 0.67 g (5.5 mmol) der Diene **7** und **15** und 2.00 g (5.5 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 50 ml absol. Diethylether wurde 2.5 h unter Argon auf 40°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man die grünbraune Reaktionsmischung durch Al_2O_3 (B, 2–3) und engte sie ein. Der grünelbe Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Man erhielt so 0.50 g (35%) *exo/endo*-**12** (3.5:1.0, NMR).

5c) *Durch Umsetzung mit (BDA) $\text{Fe}(\text{CO})_3$* : Eine Mischung aus 0.39 g (3 mmol) der Diene **7** und **15** und 0.90 g (3 mmol) (BDA)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ⁶⁾ in 30 ml absol. Benzol wurde unter Argon 72 h auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man das Reaktionsgemisch durch Al_2O_3 (B, 2–3), engte ein und reinigte den Rückstand durch Kugelrohrdestillation. Man erhielt 0.30 g (38%) *exo/endo*-**12** (5:1, NMR).

5d) *Durch Umsetzung mit $(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$* : Unter Argon wurden bei –50°C 1.00 g (2.8 mmol) $(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ ⁷⁾ vorgelegt und mit einer auf –50°C vorgekühlten Lösung von 0.35 g (2.8 mmol)

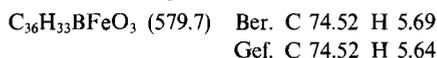
der Diene **7** und **15** in 30 ml *n*-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmte man innerhalb von 3 h auf 0°C und ließ anschließend noch 1 h bei Raumtemp. rühren. Die braune Suspension filtrierte man durch Al₂O₃ (B, 2–3) und engte ein. Der gelbe Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Dabei erhielt man 0.60 g (82%) *exo/endo*-**12** (3.5:1.0, NMR).

6) *exo*-**12** und *Tricarbonyl*[1–5-η-(1,3,5-trimethyl-1,3-cyclohexadien-5-yl)] *Eisen-tetrafluorborat* (**16a**) durch *Hydrid-Abspaltung*: Zu einer Lösung von 10.95 g (41.8 mmol) *exo*- und *endo*-**12** (2.5: 1.0) in 10 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ gab man eine Lösung von 3.96 g (12.0 mmol) Triphenylmethyl-tetrafluorborat in 40 ml wasserfreiem CH₂Cl₂. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. gab man 200 ml Diethylether hinzu und rührte weitere 15 min unter Eiskühlung. Anschließend saugte man den gebildeten Niederschlag ab und wusch mit Diethylether nach. Man erhielt 3.50 g (84% bezogen auf eingesetztes *endo*-**12**) des Salzes **16a**⁹⁾. Das Filtrat wurde eingengt und an Kieselgel mit *n*-Hexan chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Destillation erhielt man 7.00 g *exo*-**12** (89% bezogen auf eingesetztes *exo*-**12**).

16a⁹⁾: ¹H-NMR (80 MHz, D₂O): δ = 1.65 (s, 6H, 1-, 5-Me), 2.28 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H, *exo*-6-H), 2.53 (s, 3H, 3-Me), 2.83 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H, *endo*-6-H), 5.6 (s, 2H, 2-, 4-H). – ¹³C-NMR (20 MHz, DMSO): δ = 20.0 (C-6), 24.3 (1-Me), 37.3 (3-Me), 86.0 (C-1), 100.0 (C-2), 103.0 (C-3), 204.7 (CO).

7) *Tricarbonyl*[1–5-η-(1,3,5-trimethyl-1,5-cyclohexadienyl)] *Eisen-tetraphenylborat* (**16b**)

7a) *Aus 16a*: Man löste 4.10 g (11.8 mmol) des Salzes **16a** in 100 ml Wasser und gab unter Rühren 4.03 g (11.8 mmol) Natriumtetraphenylborat zu. Nach 15 min saugte man den gelben Niederschlag ab und wusch gründlich mit Diethylether nach. Nach Trocknen i. Vak. und über P₂O₅ erhielt man 6.40 g (93%) **16b**, das aus Aceton umkristallisiert werden kann [Zers. >145°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2082 cm⁻¹, 2036, 2014].



7b) *Aus dem Dien 11 im „Eintopfverfahren“*: Nach der zu Versuch 1 g analogen Umsetzung von 3.0 g (24.5 mmol) **11** wurde das erhaltene Gemisch der Dien-Komplexe durch Al₂O₃ (B, 2–3) filtriert, und es wurde mit *n*-Hexan nachgewaschen. Anschließend wurden das Lösungsmittel, Cycloocten und Fe(CO)₅ i. Vak. unter leichtem Erwärmen auf 40°C weitgehend entfernt. Dann filtrierte man nochmals durch Al₂O₃ (B, 2–3) und wusch mit wenig CH₂Cl₂ nach. Zu der so erhaltenen gelben Lösung gab man unter Eiskühlung 2.5 g (7.5 mmol) Triphenylmethyl-tetrafluorborat in 25 ml CH₂Cl₂ und rührte 30 min bei Raumtemp. Anschließend fügte man 200 ml Diethylether hinzu, rührte weitere 30 min unter Eiskühlung und saugte durch eine Glasfritte vom gelben Niederschlag ab. Man wusch gründlich mit Diethylether, wechselte die Vorlage und behandelte den Niederschlag mit 50 ml Wasser. Die gelbe Lösung wurde abgesaugt und der verbliebene, farblose Niederschlag des Triphenylmethanols mit wenig Wasser gewaschen. Zu der wässrigen Lösung des so erhaltenen Salzes **16a** gab man 2.5 g (7.5 mmol) Natrium-tetraphenylborat und rührte 15 min kräftig. Dann saugte man vom gelben Niederschlag ab und wusch mit Wasser nach. Durch Umkristallisieren des so erhaltenen Rohprodukts aus Aceton erhielt man 1.5 g (27%, bezogen auf eingesetztes Dien **11**) **16b**.

8) *Kontrollversuch: Behandeln von exo-12 mit Triphenylmethyl-tetrafluorborat*: Zu einer Lösung von 400 mg (1.5 mmol) *exo*-**12** in 2 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ gab man 500 mg (1.5 mmol) Triphenylmethyl-tetrafluorborat und rührte bei Raumtemp. Man verfolgte den Reaktionsverlauf durch Probenentnahme und dünn-

schichtchromatographische Analyse. Auch nach 24 h war kein Triphenylmethan nachweisbar.

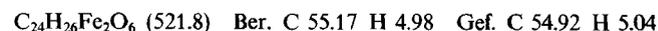
9) *Reduktion der Tricarbonyl*[1–5-η-(1,3,5-trimethyl-1,3-cyclohexadien-5-yl)] *Eisen-Salze 16a bzw. 16b zu exo/endo-12*

9a) *Reduktion von 16a mit NaBH₄ in H₂O*: Zu einer Lösung von 1.40 g (4.1 mmol) **16a**^{4,9)} in 20 ml Wasser tropfte man unter Eiskühlung eine Lösung von 0.15 g (4.0 mmol) NaBH₄ in 10 ml Wasser. Nach beendeter Zugabe fügte man 20 ml Diethylether hinzu und rührte, bis die Gasentwicklung nachließ. Man trennte die Phasen, extrahierte die wässrige Phase mit Diethylether, wusch die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung und trocknete mit Na₂SO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation erhielt man 0.80 g (75%) *exo*- und *endo*-**12** im Verhältnis 1:1 (NMR).

9b) *Reduktion von 16a mit NaBH₄ in MeOH*: Zu einer Lösung von 500 mg (1.44 mmol) **16a** in 15 ml Methanol gab man langsam bei Raumtemp. eine Lösung von 55 mg (1.44 mmol) NaBH₄ in 5 ml Methanol. Nach beendeter Zugabe rührte man noch 30 min und fügte je 30 ml Wasser und Diethylether hinzu. Man trennte die Phasen, extrahierte die wässrige Phase mit Diethylether, wusch die organische Phase mit ges. NaCl-Lösung und trocknete mit Na₂SO₄. Nach Entfernen der Lösungsmittel und Kugelrohrdestillation erhielt man 250 mg (66%) *exo*- und *endo*-**12** im Verhältnis 2.5:1.0 (NMR). – In einem analogen Versuch gab man bei –70°C das gesamte NaBH₄ in Substanz zu und ließ anschließend sofort aufwärmen. Man erhielt nach Aufarbeitung wie oben mit einer Ausbeute von 76% *exo*- und *endo*-**12** im Verhältnis 2:1.

9c) *Reduktion von 16b mit LiAlH₄ in THF bei –78°C*: Zu einer Lösung von 38 mg (1.0 mmol) LiAlH₄ in 10 ml wasserfreiem THF tropfte man bei –78°C eine Lösung von 580 mg (1.0 mmol) **16b** in 15 ml wasserfreiem THF. Nach beendetem Zutropfen hielt man noch 15 min bei –65°C und erwärmte dann die Suspension langsam auf Raumtemp. Man hydrolysierte überschüssiges LiAlH₄ mit 5 ml Wasser und gab soviel verd. HCl zu, daß sich der Niederschlag gerade auflöste. Nach Zugabe von NaCl bis zur Phasentrennung extrahierte man die wässrige Phase mehrmals mit wenig Diethylether und trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kugelrohrdestillation erhielt man 200 mg (76%) *exo*- und *endo*-**12** im Verhältnis 1:5 (NMR).

10) *Umsetzung von 16a mit Methylolithium*: Analog Lit.¹³⁾ wurde zu einer Suspension von 348 mg (1.0 mmol) **16a** in 10 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ bei –78°C langsam 1 ml (1.6 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether getropft. Man rührte 1 h bei –78°C weiter und ließ anschließend auf Raumtemp. erwärmen. Nach Zugabe von 5 ml verd. HCl extrahierte man die wässrige Phase mit CH₂Cl₂, trocknete die organische Phase mit MgSO₄ und entfernte die Lösungsmittel i. Vak. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Diethylether isolierte man 90 mg (40%) **17** als gelbe Kristalle (Zers. 195°C). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (s, 6H, CH₃), 1.42 (m, 10H, CH₂, CH₃), 2.03 (s, 6H, CH₃), 2.64 (br. s, 2H, CH), 5.1 (br. s, 2H, CH). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 394 (1) [M⁺ – 128], 380 (1), 365 (1), 350 (2), 338 (3), 296 (1), 282 (1), 261 (43) [M⁺/2], 233 (56), 205 (29), 177 (100), 162 (5), 119 (17), 105 (19).



11) *Umsetzung von 16b mit Lithiumdimethylcuprat*: Zu einer Suspension von 0.76 g (4.0 mmol) CuI in 20 ml wasserfreiem THF tropfte man bei 0°C langsam 5.00 ml (8.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether. Anschließend tropfte man innerhalb von 20 min bei 0°C eine Lösung von 1.16 g (2.0 mmol) **16b**

in 40 ml wasserfreiem THF zu und rührte nach beendeter Zugabe noch 10 min. Dann hydrolysierte man mit 50 ml verd. HCl, fügte bis zur Phasentrennung NaCl hinzu und extrahierte die wäßrige Phase mit Diethylether. Nach Trocknen der organischen Phase mit $MgSO_4$ und Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. chromatographierte man mit *n*-Hexan an Kieselgel und erhielt nach Einengen i. Vak. 0.35 g (65%) **18**^{1a)} (NMR).

12) Carbonylierende Ringerweiterung von *exo*- und *endo*-12

12a) *Umsetzung von *exo*-12 mit $AlCl_3$ in CS_2* : Man rührte eine Mischung aus 13.40 g (0.10 mol) wasserfreiem $AlCl_3$ und 2.62 g (0.01 mol) *exo*-12 in 100 ml wasserfreiem CS_2 unter CO-Atmosphäre 4 h bei Raumtemp. Nach Zugabe von 100 ml Diethylether goß man die Mischung vorsichtig auf Eis, extrahierte mit Diethylether und trocknete die organische Phase mit $MgSO_4$. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. und mehrfacher Chromatographie an Kieselgel mit Diethylether erhielt man neben nicht identifizierten (wahrscheinlich Schwefel-haltigen) Produkten 0.60 g (21%) *exo*-19 (Spektren und Zuordnung s. u.).

12b) *Umsetzung von *exo*-12 mit $AlCl_3$ in CO-Atmosphäre*: Man suspendierte 13.40 g (100 mmol) wasserfreies $AlCl_3$ in 40 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 und gab 2.62 g (10 mmol) des Komplexes *exo*-12 zu, spülte den Kolben mit CO und rührte 10 d unter CO-Atmosphäre. Anschließend wurde die Mischung unter Argon auf Eis gegossen und die wäßrige Phase mehrfach mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 und Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wurde an Kieselgel chromatographiert. Mit *n*-Hexan/Diethylether (1:1) als Laufmittel erhielt man 1.00 g (38%) *exo*-12 zurück, das durch Kugelrohrdestillation gereinigt wurde. Mit Diethylether als Laufmittel eluierte man 0.60 g (21%) *exo*-19, das sich durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan weiter reinigen ließ. Man erhielt so *exo*-19 als gelbe Kristalle (Schmp. 101 °C). — Bei einer analogen Umsetzung von *exo*-12 mit der doppelt (statt zehnfach) äquimolaren Menge der Lewis-Säure wurde bei einer Reaktionszeit von 24 h unter sonst gleichen Bedingungen *exo*-19 in 71proz. Ausb. erhalten. — ¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.95 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, 6-Me), 1.16 (dd, *J* = 14.2/5.7 Hz, 1H, *exo*-7-H), 1.50 (s, 3H, 1-Me), 2.05 (s, 3H, 4-Me), 2.1 (dd, *J* = 14.2/10.7 Hz, 1H, *endo*-7-H), 2.9 (m, 1H, 6-H), 4.1 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, 5-H), 5.7 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H, 3-H). — ¹³C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.5 (Me), 26.4 (Me), 27.8 (Me), 39.1 (C-6), 42.1 (C-7), 70.0 (C-1), 82.9 (C-5), 90.6 (C-3), 114.0 (C-4), 179.8 (C-2), 202.5 (CO), 206.0 (CO), 213.7 (CO). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2056 cm^{-1} , 2005, 1978, 1608, 1596. — MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 290 (38) [M^+], 262 (21), 234 (100), 206 (62), 191 (40), 176 (49), 163 (26), 150 (42), 135 (32), 108 (76), 92 (56), 80 (48), 56 (50).

$C_{13}H_{14}FeO_4$ (289.9) Ber. C 53.79 H 4.83 Gef. C 53.65 H 4.98

12c) *Umsetzung eines 1:4-Gemisches aus *exo/endo*-12 mit $AlCl_3$* : Zu einer Suspension von 10.2 g (76.0 mmol) wasserfreiem $AlCl_3$ in 30 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gab man 1.9 g (7.6 mmol) *exo/endo*-12 (1:4) und rührte 12 d unter CO-Atmosphäre. Nach Aufarbeitung wie in Versuch 12b chromatographierte man mit Diethylether an Kieselgel und isolierte zunächst aus dem Eluat der ersten Fraktion 1.4 g (70%) *exo/endo*-12 (1:4, NMR). Als zweite Fraktion isolierte man 0.1 g (5% bezogen auf eingesetztes *endo*-12) eines Gemischs aus *endo*-19 (ca. 80%) und einem weiteren, nicht identifizierten Produkt [ca. 20%, ¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) (soweit aus dem Spektrum des Gemischs erkennbar): δ = 1.03 (d, 6.9 Hz), 1.87 (s), 2.15 (s), 2.68 (d, *J* = 2 Hz), 5.26 (br. s)]. Durch Umkristallisieren des Gemischs aus *n*-Hexan erhielt man *endo*-19 als gelbe Kristalle vom Schmp. 92 °C (das Nebenprodukt war in dieser Probe nur noch in Spuren enthalten, NMR).

endo-19: ¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.09 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, 6-Me), 1.54 (s, 3H, 1-Me), 1.67 (m, 1H, *exo*-6-H), 1.81–1.95

(m, 2H, 7-H), 2.04 (s, 3H, 4-Me), 3.71 (t, *J* = 2.1 Hz, 1H, 5-H), 5.51 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, 3-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2050 cm^{-1} , 2000 (Sch.), 1990, 1595. — MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 290 (24), 262 (12), 234 (100), 206 (65), 190 (47), 178 (27), 176 (38), 162 (41), 150 (24), 135 (29), 107 (50), 105 (62), 91 (53), 56 (88).

$C_{13}H_{14}FeO_4$ Ber. 290.0241 Gef. 290.0245 (MS)

12d) *Umsetzung eines 2:1-Gemisches aus *exo/endo*-12 mit $AlCl_3$* : Zu einer Suspension von 7.6 g (57.0 mmol) wasserfreiem $AlCl_3$ in 20 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gab man 1.5 g (5.7 mmol) eines 2:1-Gemischs der Komplexe *exo/endo*-12 und rührte 10 d unter CO-Atmosphäre. Nach Aufarbeitung wie oben chromatographierte man an Kieselgel mit Diethylether und erhielt als vorlaufende Fraktion 0.6 g (40%) eines Gemischs der Komplexe *exo/endo*-12 (NMR). Anschließend eluierte man 100 mg einer Verbindung, die nicht näher charakterisiert werden konnte, sowie 700 mg (42%) *exo*-19 (NMR). — Die Umsetzung eines ähnlich zusammengesetzten Isomerenmischs aus *exo/endo*-12 (4:3) mit der doppelt äquimolaren Menge an Lewis-Säure ergab unter sonst gleichen Bedingungen nach 24 h Reaktionszeit die Ringerweiterungsprodukte *exo/endo*-19 in 38proz. Ausb. (*endo*-19 nur in sehr geringen Anteilen). Bei diesem Versuch wurden 25% des Ausgangsmaterials zurückgewonnen.

13) *1,4,endo-6-Trimethylbicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dion (20) durch Carbonylierung von *exo*-19*: Zu einer Lösung von 0.10 g (0.35 mmol) *exo*-19 in 5 ml $CHCl_3$ gab man eine Lösung von 0.38 g (0.70 mmol) $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$. Nach 16 h wurde die wäßrige Phase mit Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Diethylether an Kieselgel chromatographiert. Kugelrohrdestillation bei 40 °C/0.1 mbar des eingeengten Eluats ergaben 50 mg (80%) **20**. — ¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.03 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, *endo*-6-Me), 1.23 (s, 3H, 1-Me), 1.40 (dd, *J* = 7.5/13.8 Hz, 1H, *endo*-7-H), 2.06 (dd, *J* = 9.4/13.8 Hz, 1H, *exo*-7-H), 2.12 (d, *J* = 0.6 Hz, 3H, 4-Me), 2.61 (m, 1H, 6-H), 3.05 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, 5-H), 6.15 (br. s, 1H, 3-H). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} , 2920, 2860, 1755 (s), 1705, 1665 (s), 1615. — MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 178 (63) [M^+], 163 (19), 150 (9), 135 (20), 123 (7), 109 (100), 107 (18), 105 (7), 91 (12), 81 (43), 79 (23), 69 (21).

$C_{11}H_{14}O_2$ Ber. 178.09938 Gef. 178.09909 (MS)

CAS-Registry-Nummern

7: 124756-18-9 / 11: 4074-23-1 / *exo*-12: 51897-67-7 / *endo*-12: 51897-68-8 / 15: 57196-86-8 / 16a: 42535-08-0 / 16b: 124756-20-3 / 17: 124756-21-4 / 18: 51839-64-6 / *exo*-19: 124756-22-5 / *endo*-19: 124819-18-7 / 20: 124756-19-0 / [(BDA)Fe(CO)₃]: 38333-35-6 / [(C₈H₁₄)Fe(CO)₃]: 88657-71-0 / Fe(CO)₅: 13463-40-6 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4

- 1) ^{1a)} Teil 1: P. Eilbracht, R. Jelitte, L. Walz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3473. — ^{1b)} Teil 2: P. Eilbracht, R. Jelitte, P. Trabold, *Chem. Ber.* **119** (1986) 169. — ^{1c)} Teil 4: P. Eilbracht, C. Hittinger, K. Kufferath, G. Henkel, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1079, nachstehend. — ^{1d)} Teil 5: P. Eilbracht, C. Hittinger, K. Kufferath, A. Schmitz, H.-D. Gilsing, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1089.
2) ^{2a)} V. Hückel, B. Graf, D. Münckner, *Liebigs Ann. Chem.* **614** (1958) 47. — ^{2b)} A. P. Krapcho, A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 3658.
3) R. B. King, T. A. Manuel, F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **16** (1961) 233.
4) V. N. Piottukh-Peletski, R. N. Berezina, A. J. Rezvukhin, V. G. Shubin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1973**, 2083 [*Chem. Abstr.* **80** (1974) 15038 u].
5) A. J. Pearson, *Metallo-organic chemistry*, 1. Aufl., S. 265–293, Wiley Interscience Publ., Chichester 1985.

- ⁶⁾ J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, P. L. Josty, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **39** (1972) 329.
- ⁷⁾ H. Fleckner, F. W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2027.
- ⁸⁾ ^{8a)} H. Pines, R. H. Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 3776. — ^{8b)} M. S. Kharasch, P. O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 2308. — ^{8c)} O. H. Wheeler, *J. Org. Chem.* **20** (1955) 1672.
- ⁹⁾ V. G. Shubin, R. N. Berezina, V. N. Piottukh-Peletski, *J. Organomet. Chem.* **54** (1973) 239.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 332. — ^{10b)} K. J. Karel, M. Brookhart, R. Aumann, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2695. — ^{10c)} A. J. Birch, G. R. Stephenson, *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) 91. — ^{10d)} A. J. Birch, B. M. R. Bandara, K. Chamberlain, B. Chauncy, P. Dahler, A. I. Day, I. D. Jenkins, L. F. Kelly, T.-C. Khor, G. Kretschmer, A. J. Liepa, A. S. Narula, W. D. Raverty, E. Rizzardo, C. Sell, G. R. Stephenson, D. J. Thompson, D. H. Williamson, *Tetrahedron*, **1**, Suppl. **37** (1981) 289.
- ¹¹⁾ ^{11a)} A. J. Pearson, J. Yoon, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 2399. — ^{11b)} A. J. Birch, I. O. Jenkins, A. J. Liepa, *Tetrahedron Lett.* **21** (1975) 1723.
- ¹²⁾ ^{12a)} A. J. Pearson, *Aust. J. Chem.* **30** (1977) 345. — ^{12b)} A. J. Pearson, *Aust. J. Chem.* **29** (1976) 1101.
- ¹³⁾ B. M. R. Bandara, A. J. Birch, T.-C. Khor, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3625.

[350/89]