

Carbonylierende Ringerweiterung, 4<sup>1)</sup>Diastereoselektive Synthesen von Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dionen durch doppelte Carbonylierung von (*R*)-(-)- $\alpha$ -PhellandrenPeter Eilbracht\*<sup>a</sup>, Christel Hittinger<sup>a</sup>, Klaus Kufferath<sup>a</sup> und Gerald Henkel<sup>b</sup>

Fachgebiet Organische/Metallorganische Chemie<sup>a</sup> und Fachgebiet Festkörperchemie<sup>b</sup>, Fachbereich 6, Universität-Gesamthochschule Duisburg, Lotharstraße 65, D-4100 Duisburg

Eingegangen am 26. Oktober 1989

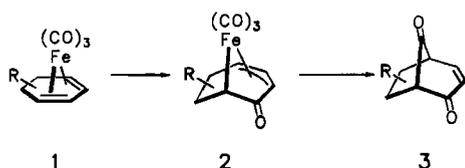
**Key Words:** Ring enlargement / Phellandrene / Carbonylation / Bicyclo[3.2.1]octanes, stereoselective syntheses of / Iron complexes

**Carbonylating Ring Enlargement, 4<sup>1)</sup>. – Diastereoselective Syntheses of Bicyclo[3.2.1]oct-3-ene-2,8-diones by Double Carbonylation of (*R*)-(-)- $\alpha$ -Phellandrene**

In order to clarify the stereochemistry of the carbonylating ring enlargement of cyclohexadiene complexes **1** to complexed seven-membered ring ketones **2** and the further carbonylation to bicyclo[3.2.1]oct-3-ene-2,8-diones **3** the *exo* and *endo* isomers of (*R*)-(-)- $\alpha$ -phellandrene complex **7** were synthesized in pure form and in various isomeric ratios and converted. The optically active ring-enlargement products **11** and **12** obtained therefrom, as well as the enantiomerically pure

bicyclooctenes **20–22**, implicate a stereospecific reaction course under retention of the configuration predetermined by the starting material **6** and its complexes **7**. This was confirmed by an X-ray determination of the absolute configuration of *exo*-**12**. Thus, the method is suitable for the diastereoselective synthesis of bicyclo[3.2.1]oct-3-ene-2,8-diones **3** from 1,3-cyclohexadiene complexes **1**.

1,3-Cyclohexadiene lassen sich über ihre Tricarbonylisen-Komplexe **1** durch zweifache Carbonylierung ringerweiternd und überbrückend in Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dione **3** überführen<sup>1–3)</sup>.



In den vorausgegangenen Untersuchungen<sup>1,3)</sup> konnte gezeigt werden, daß diese Umwandlung regioselektiv an einer der beiden Doppelbindungen eines unsymmetrischen Dien-Systems einsetzt. Sie verläuft weiterhin stereospezifisch unter Erhaltung der durch die Komplexbildung in **1** vorgegebenen *exo*- bzw. *endo*-Stellung der Substituenten an einem der sp<sup>3</sup>-Zentren des Rings.

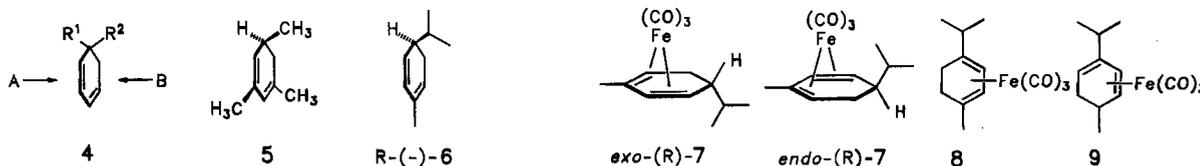
In der vorliegenden Arbeit soll nun aufbauend auf diese Befunde geklärt werden, ob sich auch die Absolute Konfiguration von asymmetrisch substituierten sp<sup>3</sup>-C-Atomen in Cyclohexadienen des Typs **4** auf ihre Ringerweiterungsprodukte **2** und die bicyclischen Systeme **3** übertragen läßt. In

diesem Falle würden in C-1 und C-5 der Produkte zwei neue stereogene Zentren mit einer durch die stereochemische Vorgabe bestimmten Absolute Konfiguration gebildet.

Für derartige Versuche zur diastereoselektiven Synthese optisch aktiver Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dione **3** können im Prinzip alle Cyclohexadiene mit zwei unterschiedlichen Substituenten an einem der sp<sup>3</sup>-Zentren des Rings eingesetzt werden. Voraussetzung ist, daß die Diene **4** in optisch aktiver oder enantiomerenreiner Form zur Verfügung stehen und die bei der Komplexbildung der beiden diastereotopen Seiten (A, B) gebildeten Diastereomeren getrennt oder in unterschiedlicher Anreicherung einsetzbar sind. Das in der voranstehenden Untersuchung<sup>1)</sup> verwendete 1,3,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien (**5**) stand nicht in optisch aktiver Form zur Verfügung, daher wurde stattdessen das (*R*)-(-)- $\alpha$ -Phellandren (**6**) als Modellsubstrat eingesetzt.

**Komplexbildung von **6** mit Eisencarbonylen**

Die Komplexbildung des (*R*)-(-)- $\alpha$ -Phellandrens (**6**) mit Eisencarbonylen zu den *exo*- und *endo*-isomeren Komplexen **7** ist bereits mehrfach beschrieben worden<sup>4)</sup>. In weiteren Arbeiten wird über die Erzeugung der Diastereomeren von **7** aus anderen Vorläufern berichtet<sup>5)</sup>, die je nach der gewählten



Methode zu optisch aktiven oder racemischen Produkten führt.

Die direkte Komplexierung des Phellandrens (**6**) betreffenden Arbeiten<sup>4)</sup> sind wegen teilweise fehlender experimenteller Angaben nicht schlüssig vergleichbar und nachvollziehbar. Daher mußte für die vorliegenden Untersuchungen zunächst die Umsetzung des optisch aktiven Diens **6** mit verschiedenen Tricarbonylisen-Überträgern studiert werden. Diese Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Komplexierung von (*R*)-(-)- $\alpha$ -Phellandren (**6**) mit verschiedenen Eisencarbonylen

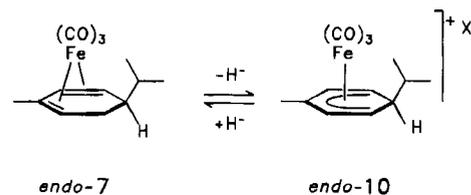
Vers.-Nr.	Eisencarbonyl	Bedingungen	Ges.-Ausb. in %	Anteil (%) <b>7</b>	exo/endo (ca.)	Nebenprod.
1a	Fe(CO) <sub>5</sub>	( <i>n</i> -Bu) <sub>2</sub> O, 3 d, 140°C	75	70	1:1	10% <b>8</b> und 20% <b>9</b>
1b	Fe(CO) <sub>5</sub>	hv, <i>n</i> -Hexan, 72 h, 20°C	90	>95	1:1	<5%
1c	Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>	Et <sub>2</sub> O, 40°C, 3 h	48	>95	3:1	<5%
1d	(BDA)-Fe(CO) <sub>3</sub>	Benzol, 60°C, 72 h	97	>95	4:1	<5%
1e	(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ) <sub>2</sub> -Fe(CO) <sub>3</sub>	<i>n</i> -Hexan, -50 → 20°C, 2 h	79	>95	2:1	<5%

Danach lassen sich fast quantitative Umsetzungen von **6** mit dem Tricarbonylisen-Komplex des Benzylidenacetons [(BDA)Fe(CO)<sub>3</sub>]<sup>6)</sup> erzielen. Die *exo/endo*-Isomeren des erhaltenen Phellandren-Komplexes **7** fallen dabei im Verhältnis 4:1 an. Die Komplexierung erfolgt somit bevorzugt an der sterisch weniger gehinderten Seite. Gute Ausbeuten lassen sich auch mit dem reaktiven und schon bei niedrigen Temperaturen einsetzbaren Tricarbonylbis(*cis*-cycloocten)eisen<sup>7)</sup> erzielen. Die Stereoselektivität ist dabei allerdings geringer (*exo/endo* = 2:1). Mit Nonacarbonyldieisen werden nur mittlere Ausbeuten bei einem *exo/endo*-Verhältnis von 3:1 erzielt. Die photochemische Aktivierung von Pentacarbonylisen liefert im Einklang mit früheren Arbeiten<sup>4c)</sup> die Stereoisomeren von **7** in guten Ausbeuten, jedoch unselektiv im Verhältnis von 1:1.

Bei der thermischen Aktivierung von Fe(CO)<sub>5</sub> waren die *exo/endo*-Isomeren von **7** im Verhältnis 4:1 erhalten worden<sup>4c)</sup>. Bei den in der vorliegenden Untersuchung zur Steigerung der Ausbeuten gewählten längeren Reaktionszeiten (3 d, 140°C) wird jedoch ein Gemisch von Dien-Komplexen gebildet, das die Stereoisomeren von **7** zu 70% im Verhältnis 1:1 (*exo:endo*) enthält. Als weitere Produkte werden hierbei der  $\alpha$ -Terpinen-Komplex **8**<sup>8)</sup> und eine isomere Verbindung erhalten, der aufgrund der weiter unten beschriebenen Umwandlungen die Struktur **9** zugeschrieben wird. Dieser Komplex konnte jedoch nicht rein isoliert werden. Kontrollversuche zeigen, daß **7** unter den oben genannten Bedingungen durch Doppelbindungsverschiebung<sup>9)</sup> teilweise in **8** und **9** umgewandelt wird.

## Versuche zur Trennung der stereoisomeren Phellandren-Komplexe **7**

Die durch Komplexierung von (*R*)-(-)- $\alpha$ -Phellandren (**6**) erhaltenen Stereoisomeren konnten mit chromatographischen Methoden bisher nicht getrennt werden. Es wurde daher ähnlich wie bei früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> ein chemischer Weg zur Trennung gewählt.



Es war bereits beschrieben worden<sup>4b,c,10)</sup>, daß durch Behandeln eines Gemischs der stereoisomeren Phellandren-Komplexe **7** mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat nur das *endo*-Isomere unter Hydrid-Abspaltung in den Komplex **10** (mit *endo*-ständiger Isopropyl-Gruppe) umgewandelt wird. Das nichtumgesetzte Ausgangsmaterial sollte dabei nur *exo-7* enthalten, da dieses (aus sterischen Gründen) von Triphenylmethyl-tetrafluoroborat nicht angegriffen wird. Die Rückreaktion von *endo-10* mit komplexen Hydriden sollte bei einem *exo*-Angriff des Nucleophils ausschließlich *endo-7* liefern. Damit wäre ein Weg zur Trennung der Stereoisomeren von **7** eröffnet.

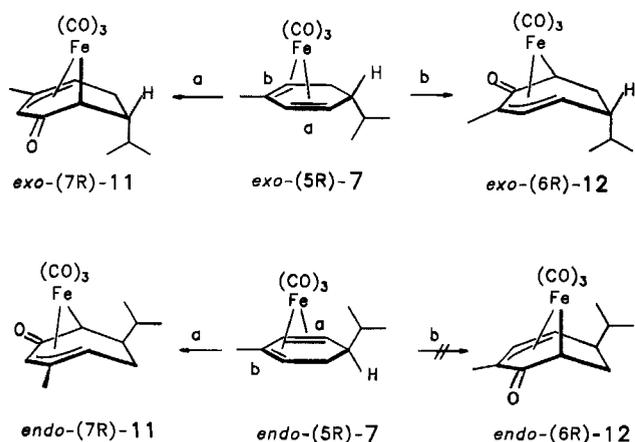
Setzt man das *exo/endo*-Isomerengemisch der Phellandren-Komplexe **7** mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat um, kann man tatsächlich *endo-10* abtrennen. Das verbliebene Material enthält jedoch entgegen den Erwartungen nicht nur *exo-7*, sondern daneben auch noch *endo-7* sowie den Komplex **9**. Neben der (auch bei längeren Reaktionszeiten und einem Überschuß des Reagenzes) unvollständigen Umsetzung ist somit unter den gewählten Reaktionsbedingungen auch eine teilweise Isomerisierung unter Doppelbindungsverschiebung zu verzeichnen. Diese Isomerisierung ist nach Kontrollversuchen offensichtlich nicht säurekatalysiert<sup>4d)</sup> und läßt sich dementsprechend auch nicht durch Zugabe von Basen unterdrücken.

Der durch Hydrid-Abspaltung erhaltene Komplex *endo-10* liefert bei der Umsetzung mit Natriumborarat reines *endo-7*. Das so allerdings nur in mäßigen Ausbeuten erhältliche Produkt ist erwartungsgemäß racemisch und kann somit nur für Kontrollversuche, nicht jedoch für die geplanten stereoselektiven Synthesen eingesetzt werden.

## Carbonylierende Ringerweiterung der Tricarbonylisen-Komplexe **7** von (*R*)-(-)-**6**

Für die weitergehenden Untersuchungen lagen somit Gemische der Phellandren-Komplexe **7** in verschiedenen Zusammensetzungen vor (*exo/endo* = 1–4:1, sowie das reine *endo*-Isomere). Die Umsetzungen unter den Bedingungen der carbonylierenden Ringerweiterung wurden zunächst mit dem 1:1-Gemisch der Isomeren durchgeführt. Die erhaltenen Produkte ließen sich chromatographisch auftrennen und einzeln charakterisieren. Ihre Zuordnung zu den jeweiligen stereoisomeren Ausgangskomplexen wurde durch Er-

mittlung der Produktzusammensetzung analoger Umsetzungen anderer *exo/endo*-Isomeren-Gemische sowie des reinen (jedoch racemischen) *endo*-7 getroffen. Alle Umsetzungen waren mit einem zehnfachen Überschuß an Lewis-Säure und langen Reaktionszeiten durchgeführt worden. Nach neueren Untersuchungen<sup>1)</sup> lassen sich die Ausbeuten durch Abwandlung der Reaktionsbedingungen steigern. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit allerdings nur in einem ausgewählten Beispiel genutzt.



Aus den so erhaltenen Resultaten kann abgeleitet werden, daß das *exo*-Isomere von 7 durch Ringöffnung an beiden Doppelbindungen („a“ und „b“) umgewandelt wird und die Ringerweiterungsprodukte *exo*-11 und *exo*-12 im Verhältnis 1:3 liefert. Der Einschub von Kohlenmonoxid in die „endständig höher substituierte“ (und damit in den bisherigen Fällen stets bevorzugte<sup>1,3)</sup>) Doppelbindung „a“ wird somit offensichtlich durch die *exo*-ständige Isopropyl-Gruppe behindert. Die Reaktion weicht zum überwiegenden Teil auf den Angriff der weniger behinderten Doppelbindung „b“ aus. Dieser Befund steht im Einklang mit der mechanistischen Interpretation der hier angewandten Ringerweiterungsmethode<sup>3a)</sup>, nach der Kohlenmonoxid intermolekular durch eine zweite Dien-Tricarbonylisen-Einheit von der *exo*-Seite her auf den Dien-Liganden übertragen wird. Das *endo*-Isomere von 7 wird dementsprechend nur an der in diesem Falle nicht behinderten Doppelbindung „a“ angegriffen und liefert das Ringerweiterungsprodukt *endo*-11. Das durch Angriff der Doppelbindung „b“ zu erwartende Produkt *endo*-12 kann nicht nachgewiesen werden.

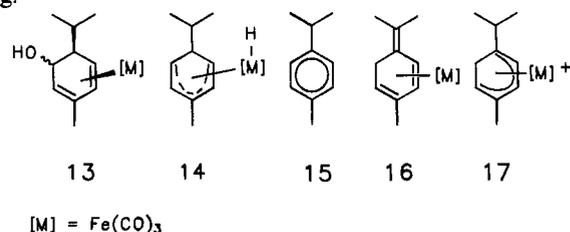
Während die Produkte *endo*- und *exo*-11 sowie *exo*-12 jeweils enantiomerenrein anfallen, ist das zurückerhaltene, nichtumgesetzte Ausgangsmaterial racemisch. Dies erscheint überraschend, da die Ringerweiterungsprodukte 11 und 12 bzw. deren Folgeprodukte (s. u.) keinerlei Hinweise auf eine Racemisierung geben.

Die Racemisierung des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials kann so gedeutet werden, daß unter den Reaktionsbedingungen ein symmetrisches oder äquilibrierendes Zwischenprodukt gebildet wird, das selbst keine Ringerweiterung eingeht und erst bei der hydrolytischen Aufarbeitung in die (nun racemischen) Dien-Komplexe 7 zurückgewandelt

wird. Hinweise auf eine solche Zwischenstufe geben Tricarbonylisen-Komplexe und andere Produkte, die neben dem nicht umgesetzten Ausgangsmaterial und den Ringerweiterungsprodukten 11 und 12 isoliert bzw. nachgewiesen werden konnten.

So wurde als weiteres polares Produkt der Lewis-Säure-induzierten Umwandlung der Phellandren-Komplexe 7 der Dienol-Komplex 13 mit einer *endo*-ständigen Isopropyl-Gruppe erhalten. Dieser Komplex ist racemisch. Die relative Stellung der OH-Gruppe kann aus den vorliegenden Daten nicht abgeleitet werden. Nach den NMR-Spektren handelt es sich jedoch nur um eines der möglichen Diastereomeren.

Der Dienol-Komplex 13 wird nach Kontrollversuchen auch bei der Hydrolyse des achiralen Salzes *endo*-10 erhalten. Somit ist nahegelegt, daß das racemische Produkt 13 unter den Reaktionsbedingungen der Ringerweiterung oder bei der hydrolytischen Aufarbeitung ebenfalls aus einem kationischen Pentadienyl-Komplex des Typs 10 oder entsprechenden Metallhydrid-Systemen 14 mit  $\eta^3$ -gebundenem Pentadienyl-Ligand gebildet wird. Komplexe dieses Typs können durch Wasserstoff-Abspaltung und Dekomplexierung auch 1-Isopropyl-4-methylbenzol (*p*-Cymol, 15) liefern, das tatsächlich bei allen Versuchen zur Komplexierung des Phellandrens (6) und der Ringerweiterung seiner Tricarbonylisen-Komplexe 7 stets in geringen Mengen nachgewiesen werden kann. *p*-Cymol (15) entsteht außerdem auch aus dem Dienol-Komplex 13 durch oxidative Freisetzung des organischen Liganden unter gleichzeitiger Dehydratisierung.

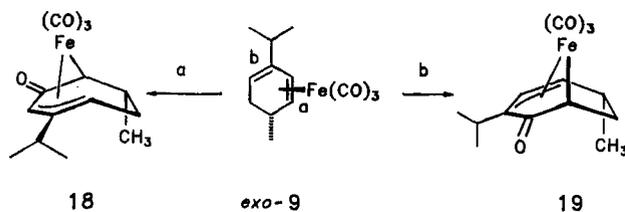


Metallhydrid-Systeme 14 oder Salze des Typs 10 können auch die Phellandren-Komplexe 7 zurückbilden. Diese müssen dann als racemische Produkte anfallen. Wenn derartige Umwandlungen beim oben genannten Versuch ausschließlich während der hydrolytischen Aufarbeitung ablaufen, ist erklärt, warum die zurückgewonnenen Phellandren-Komplexe 7 racemisch sind, ohne daß die Ringerweiterungsprodukte 11 und 12 eine solche Racemisierung erkennen lassen.

Als weitere Nebenprodukte der Ringerweiterung der Phellandren-Komplexe 7 werden der Dien-Komplex 9 und der Trien-Komplex 16 gefunden. Diese lassen sich im Gemisch mit dem nicht umgesetzten Ausgangsmaterial erhalten. Der Komplex 16 kann unabhängig auch aus dem kationischen System 17 dargestellt werden, das seinerseits aus dem Terpinen-Komplex 8 durch Hydrid-Abspaltung zugänglich ist<sup>8b)</sup>. Unter den Bedingungen der Ringerweiterung kann der Komplex 16 ebenfalls über Systeme des Typs 17 oder entsprechende (zu 14 isomere) Metallhydride gebildet werden. Im Gegensatz zum *p*-Cymol (15) wird dieses Trien jedoch nicht aus seinem Komplex freigesetzt.

Diese im Gemisch mit dem „nicht umgesetzten“ Ausgangsmaterial erhaltenen Nebenprodukte tragen offensichtlich nicht nennenswert zum Gesamtspektrum der Ringerweiterungsprodukte bei.

In einem Kontrollversuch wurde ein solches Gemisch erneut den Bedingungen der Ringerweiterung unterworfen. Dabei wurden neben den racemisch isolierten Komplexen *exo/endo-11* und *exo-12* sowie dem Dienol-Komplex **13** auch zwei neue Produkte erhalten, denen anhand der NMR-Spektren die Strukturen **18** und **19** zugeordnet werden können. Diese lassen sich als regioisomere Ringerweiterungsprodukte des Komplexes **9** interpretieren und wurden daher bei der Umsetzung der reinen Phellandren-Komplexe **7** nicht beobachtet. Beide Komplexe sind optisch inaktiv und enthalten die  $sp^3$ -ständige Methyl-Gruppe in *exo*-Stellung. Dies stützt die oben getroffene Strukturzuordnung für **9** und läßt darauf schließen, daß dieser im nicht umgesetzten Ausgangsmaterial enthaltene Dien-Komplex ebenfalls optisch inaktiv ist und die Methyl-Gruppe in *exo*-Stellung trägt.



### Kristallstruktur und absolute Konfiguration des Ringerweiterungsprodukts *exo*-(6*R*)-**12**

Von einer kristallinen Probe der erhaltenen Verbindung *exo-12* wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Im Kristall liegen zwei symmetrieunabhängige Moleküle auf allgemeinen Punktlagen vor. Sie unterscheiden sich lediglich durch die konformative Anordnung der Isopropyl-Gruppe an C-6. Die Projektion eines der beiden Moleküle ist mit Atombezeichnungen in Abb. 1 wiedergegeben, die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die erhaltenen geometrischen Daten dieser Moleküle entsprechen weitgehend denjenigen einer ähnlichen, racemisch erhaltenen Verbindung dieses Typs, von der bereits früher eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt worden ist<sup>3a)</sup>. Auch hier lassen die Daten darauf schließen, daß die Ring-Carbonyl-Gruppe (C-2) nicht an der Koordination zum Zentralatom teilnimmt, das Molekül also zumindest im Kri-

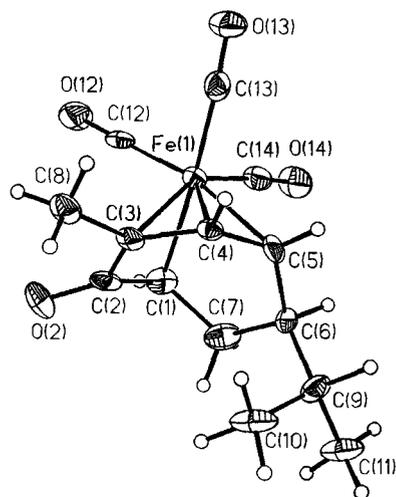


Abb. 1. Projektion des Moleküls von *exo*-(6*R*)-**12** (Molekül 1) mit Atombezeichnungen und Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit, 150 K)

stall als ein Alkyl-Allyl-Komplex und nicht als ein  $\eta^5$ -Pentadienyl-Komplex zu betrachten ist.

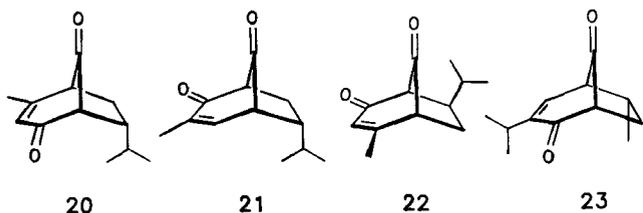
Die Absolutkonfiguration der Verbindung *exo-12* wurde auf der Basis anomaler Dispersionseffekte ermittelt. Danach ist die durch das Ausgangsmaterial Phellandren (**6**) vorgegebene Konfiguration an C-6 von *exo-12* erhalten geblieben.

Tab. 2. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von *exo*-(6*R*)-**12**

Abstände		Winkel		
<b>MOLEKÜL 1</b>				
Fe1 -C1	2.095 (6)	C3 -Fe1 -C1		69.3 (2)
Fe1 -C3	2.184 (6)	C4 -Fe1 -C1		86.2 (2)
Fe1 -C4	2.084 (6)	C4 -Fe1 -C3		38.2 (2)
Fe1 -C5	2.127 (6)	C5 -Fe1 -C1		79.5 (2)
Fe1 -C2	2.461 (6)	C5 -Fe1 -C3		71.8 (2)
		C5 -Fe1 -C4		39.3 (2)
Fe1 -C12	1.776 (6)	C13 -Fe1 -C12		90.9 (3)
Fe1 -C13	1.824 (6)	C14 -Fe1 -C12		98.5 (3)
Fe1 -C14	1.778 (6)	C14 -Fe1 -C13		99.4 (3)
C1 -C2	1.467 (8)	C7 -C1 -C2		119.4 (5)
C2 -C3	1.462 (8)	C3 -C2 -C1		112.4 (5)
C3 -C4	1.400 (8)	C4 -C3 -C2		123.2 (5)
C4 -C5	1.418 (8)	C5 -C4 -C3		127.5 (6)
C5 -C6	1.510 (8)	C6 -C5 -C4		128.6 (5)
C6 -C7	1.516 (9)	C7 -C6 -C5		112.4 (5)
C7 -C1	1.523 (9)	C6 -C7 -C1		113.5 (5)
C2 -O2	1.236 (7)	O2 -C2 -C1		124.0 (6)
		O2 -C2 -C3		122.4 (5)
C12 -O12	1.151 (7)	O12 -C12 -Fe1		178.2 (5)
C13 -O13	1.125 (7)	O13 -C13 -Fe1		176.0 (5)
C14 -O14	1.138 (7)	O14 -C14 -Fe1		176.6 (5)
<b>MOLEKÜL 2</b>				
Fe2 -C21	2.102 (6)	C23 -Fe2 -C21		68.8 (2)
Fe2 -C23	2.187 (5)	C24 -Fe2 -C21		85.6 (2)
Fe2 -C24	2.068 (6)	C24 -Fe2 -C23		37.8 (2)
Fe2 -C25	2.115 (6)	C25 -Fe2 -C21		79.8 (2)
Fe2 -C22	2.449 (6)	C25 -Fe2 -C23		72.3 (2)
		C25 -Fe2 -C24		40.0 (2)
Fe2 -C32	1.769 (5)	C33 -Fe2 -C32		100.2 (2)
Fe2 -C33	1.798 (6)	C34 -Fe2 -C32		97.2 (3)
Fe2 -C34	1.808 (6)	C34 -Fe2 -C33		91.3 (3)
C21 -C22	1.461 (8)	C27 -C21 -C22		116.9 (5)
C22 -C23	1.475 (8)	C23 -C22 -C21		111.3 (5)
C23 -C24	1.384 (8)	C24 -C23 -C22		124.6 (5)
C24 -C25	1.431 (8)	C25 -C24 -C23		128.8 (5)
C25 -C26	1.512 (9)	C26 -C25 -C24		128.5 (5)
C26 -C27	1.507 (11)	C27 -C26 -C25		111.8 (5)
C27 -C21	1.533 (9)	C26 -C27 -C21		113.4 (5)
C22 -O22	1.229 (7)	O22 -C22 -C21		125.3 (5)
		O22 -C22 -C23		122.2 (5)
C32 -O32	1.153 (6)	O32 -C32 -Fe2		177.4 (5)
C33 -O33	1.142 (8)	O33 -C33 -Fe2		178.1 (5)
C34 -O34	1.142 (8)	O34 -C34 -Fe2		177.8 (6)

### Carbonylierende Freisetzung der Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dione **20**–**23** aus den Ringerweiterungsprodukten

Die durch carbonylierende Ringerweiterung erhaltenen Komplexe des Typs **2** lassen sich durch Einbau einer weiteren CO-Einheit überbrückend carbonylieren und als Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dione **3** freisetzen. Der CO-Einbau erfolgt von der Seite des Metalls her, die im Komplex vorgegebene (*exo/endo*-)Stellung der Substituenten bleibt erhalten<sup>1)</sup>.



Aus den enantiomerenreinen Systemen *exo*- und *endo*-11 sowie *exo*-12 lassen sich die optisch aktiven Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dione **20**–**22** erhalten. Die zwischen 43 und 78% liegenden Ausbeuten dieser Umsetzungen wurden nicht weiter optimiert. NMR-spektroskopisch lassen diese Produkte keine Racemisierung während des zweiten Carbonylierungs-Schritts der gesamten Reaktionsfolge erkennen. Somit verläuft auch dieser Teil der Synthese stereospezifisch. Das racemisch erhaltene Ringerweiterungsprodukt **19** liefert das ebenfalls racemische bicyclische Diketon **23**.

### Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegenden Ergebnisse lehren, daß die Umwandlung optisch aktiver Cyclohexadiene, wie (*R*)-(–)- $\alpha$ -Phellandren (**6**) mit einem stereogenen  $sp^3$ -Zentrum im Ring durch Ringerweiterung und überbrückende Carbonylierung zu optisch aktiven Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dionen **3** führt. Dabei induziert das vorgegebene Chiralitätszentrum die Konfiguration zweier neu gebildeter stereogener Zentren. Eine teilweise oder gar vollständige Racemisierung vor oder während dieser Umwandlungen kann ausgeschlossen werden (obwohl das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial racemisch anfällt). Damit ist der untersuchte Reaktionstyp stereospezifisch und für die stereoselektive Synthese optisch aktiver Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dione des Typs **3** einsetzbar.

Die Zuordnung der Absolutkonfiguration der erhaltenen Komplexe *exo*-11, *endo*-11 und *exo*-12 sowie der daraus resultierenden Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dione **20**–**22** erfolgt zunächst unter der Annahme einer Konfigurationserhaltung des im (*R*)-(–)- $\alpha$ -Phellandren (**6**) vorgegebenen stereogenen Zentrums. Diese Annahme wurde im Falle von *exo*-12 durch Bestimmung der Absolutkonfiguration bestätigt und sollte damit auch für die anderen Strukturen dieses Typs sowie für die Bicyclen **20**–**22** gelten. Grundsätzlich könnten die letzteren Produkte jedoch auch in der jeweils spiegelbildlichen Form vorliegen. Dies würde aber eine vollständige Inversion des vorgegebenen und nach gängigen mechanistischen Vorstellungen nicht an der Carbonylierung beteiligten Chiralitätszentrums erfordern und erscheint daher unwahrscheinlich. Dennoch sollen chiroptische Untersuchungen der erhaltenen Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dione einen unabhängigen Beweis der getroffenen Zuordnungen der Absolutkonfiguration liefern. Über CD-spektroskopische Messungen an diesen Systemen und entsprechende Berechnungen wird gesondert berichtet<sup>11)</sup>.

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. Herrn Prof. Dr. F.-W. Grevels und Mitarbeitern, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr, sind wir für die Unterstützung bei der Herstellung und Handhabung des Bis(cycloocten)isen-Komplexes sowie Herrn Prof. Dr. V. Buß und Mitarbeitern, Universität Duisburg, für die Hilfe bei den chiroptischen Messungen zu Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil

Säulenchromatographische Trennungen: Aluminiumoxid der Firma ICN Biomedicals, Eschwege, (B = basisch, 1–4 = Aktivitätsstufen) und Kieselgel 60 (70–230 mcsh) der Firma Merck, Darmstadt. – Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Büchi, Flawil/Schweiz. – IR: Perkin-Elmer 238. – NMR: Varian EM 360 A, Bruker WP 80 SYWG, Bruker WM 300 (TMS oder  $\text{CHCl}_3$  als interner Standard bei  $\delta = 0.00$  bzw. 7.25 und  $\text{CDCl}_3$  bei  $\delta = 77.0$ ). Als chirales, paramagnetisches „Shift-Reagens“ wurde  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$  verwendet [ $\text{hfc} = 3$ -(Heptafluorpropylhydroxymethylen)-d-camphorat]. – Drehwerte: Perkin-Elmer-241-Polarimeter. – UV: UV-VIS-Spektrophotometer 554 und Lambda 5 der Firma Perkin-Elmer. – CD: CD-Dichrograph Mark IV der Firma Jobin Yvon. – 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 H.P. bzw. 10% Carbowax 4000 auf Chromosorb W AW DMCS.

1) *Tricarbonyl*{(5*R*)-1-4- $\eta$ -[2-methyl-*exo/endo*-5-(1-methyl-ethyl)-1,3-cyclohexadien]}*isen*<sup>4)</sup> (**7**)

1a) *Durch thermische Komplexierung von (R)-(–)-6 mit Fe(CO)<sub>5</sub> in Di-n-butylether*: Unter Argon erhitzte man eine Lösung von 4.2 g (31.0 mmol) (*R*)-(–)-**6** und 11.3 g (58.0 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in 60 ml wasserfreiem Di-*n*-butylether 3 d auf 140°C. Nach dem Abkühlen filtrierte man unter Argon durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B, 2–3), wusch mit *n*-Hexan nach und entfernte die Lösungsmittel und nicht umgesetztes  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  i. Vak. Nach Destillation bei 40°C/0.1 mbar erhielt man 6.4 g (75%) eines Gemischs isomerer Dien-Komplexe, das zu ca. 70% aus *exo/endo*-(5*R*)-**7**<sup>4)</sup> (1:1, NMR), zu 10% aus **8**<sup>8)</sup> und zu 20% aus **9** bestand. Der bisher nicht beschriebene Komplex **9** konnte nicht rein isoliert werden. [<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )] (im Spektrum des Gemischs erkennbare Signale):  $\delta = 1.21$  (Me), 1.30 (Me), 5.11 (dd,  $J = 6.6/1.8$  Hz, 2-H). Die Struktur wurde indirekt aus den weiter unten beschriebenen Ringerweiterungsprodukten abgeleitet.]

1b) *Durch photochemische Komplexierung von (R)-(–)-6 mit Fe(CO)<sub>5</sub> in n-Hexan*: In einem zylindrischen Gefäß bestrahlte man unter Argon mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (150 Watt, Duran-Glasfilter) ein Gemisch aus 5.9 g (43.4 mmol) (*R*)-(–)-**6** und 14.2 g (72.3 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , 72 h in 1 l absol. *n*-Hexan. Anschließend filtrierte man die Mischung durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B, 2–3), wusch mit *n*-Hexan nach und entfernte die Lösungsmittel i. Vak. Durch Destillation erhielt man 10.7 g (90%) *exo/endo*-(5*R*)-**7** <1:1, NMR;  $[\alpha]_D^{20} = -5.14$  ( $c = 0.350$ , *n*-Hexan)>. – Verwendet man mehrfach destilliertes „technisches Phellandren“ [Fluka, Phellandren-Anteil nach mehrfacher Destillation 74% (GC)], so isoliert man *exo/endo*-(5*R*)-**7** im gleichen Verhältnis mit einer Ausbeute von 65%  $[\alpha]_D^{20} = -5.76$  ( $c = 0.330$ , *n*-Hexan)].

1c) *Durch Umsetzung von (R)-(–)-6 mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in Diethylether*: Eine Suspension von 2.10 g (5.7 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und 0.79 g (5.7 mmol) (*R*)-(–)-**6** wurde in 50 ml absol. Diethylether 3 h unter Argon auf 40°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man die grünbraune Suspension durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B, 2–3) und engte ein. De-

stillation des braunen Rückstands (Kugelrohr) ergab 0.75 g (48%) *exo/endo*-(5*R*)-7 <3:1, NMR;  $[\alpha]_D^{20} = +3.0$  ( $c = 0.269$ , *n*-Hexan).

1d) *Durch Umsetzung von (R)-(-)-6 mit (BDA)Fe(CO)<sub>3</sub>*: Eine Lösung von 0.43 g (3 mmol) *(R)-(-)-6* und 0.90 g (3 mmol) *(BDA)Fe(CO)<sub>3</sub>*<sup>6</sup> in 30 ml Benzol wurde unter Argon 72 h auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man das Reaktionsgemisch durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B, 2–3), engte ein und reinigte den gelben Rückstand durch Kugelrohrdestillation. Das Destillat chromatographierte man an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B, 2–3) mit *n*-Hexan, um zunächst Benzylidenacetone abzutrennen und dann 0.80 g (97%) *exo/endo*-(5*R*)-7 <4:1, NMR;  $[\alpha]_D^{20} = +5.3$  ( $c = 0.454$ , *n*-Hexan) zu gewinnen, das geringe Mengen **8** enthält (NMR).

1e) *Durch Umsetzung von (R)-(-)-6 mit (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>*: Unter Argon wurden bei –50°C 1.40 g (3.9 mmol) *(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>*<sup>7</sup> vorgelegt und mit einer auf –50°C vorgekühlten Lösung von 0.53 g (3.9 mmol) *(R)-(-)-6* und 2 ml *cis*-Cycloocten in 48 ml *n*-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmte man innerhalb von etwa 15 min auf Raumtemp. und ließ anschließend noch 2 h rühren. Die braune Suspension filtrierte man durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B, 2–3), engte ein und reinigte den gelben Rückstand durch Kugelrohrdestillation. Dabei erhielt man 0.85 g (79%) *exo/endo*-(5*R*)-7 <2:1, NMR;  $[\alpha]_D^{20} = +2.5$  ( $c = 0.599$ , *n*-Hexan).

*exo*-(5*R*)-7: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.74 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H, Isopropyl-Me), 0.81 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H, Isopropyl-Me), 1.21–1.37 (m, 2H, *exo*-6-H, Isopropyl-CH), 1.80–1.90 (m, 2H, *endo*-5-H, *endo*-6-H), 2.08 (s, 3H, 2-Me), 2.90 (dd, *J* = 6.4/3.3 Hz, 1H, 4-H), 3.02 (m, 1H, 1-H), 5.26 (m, 1H, 3-H).

*endo*-(5*R*)-7: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.76 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, Isopropyl-Me), 0.93 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, Isopropyl-Me), 1.05–1.15 (m, 1H, *exo*-5-H), 1.20–1.37 (m, 1H, Isopropyl-CH), 1.42 (ddd, *J* = 15.2/5.3/3.0 Hz, 1H, *exo*-6-H), 1.91 (m, 1H, *endo*-6-H), 2.03 (s, 3H, 2-Me), 3.04 (dd, *J* = 6.4/1.1 Hz, 1H, 4-H), 3.23 (m, 1H, 1-H), 5.23 (br. d, *J* = 6.0 Hz, 1H, 3-H).

2) *Thermische Isomerisierung von exo/endo*-(5*R*)-7: Eine Lösung von 0.95 g (3.4 mmol) *exo/endo*-(5*R*)-7 (1:1) in 15 ml absol. Di-n-butylether wurde unter Argon 72 h auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man die braune Suspension durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B, 2–3), engte ein und erhielt ein Gemisch, das neben *exo/endo*-7 auch die Dien-Komplexe **8** und **9** enthält (NMR).

3) *Tricarbonyl{1-5-η-[3-methyl-endo-6-(1-methylethyl)-1,3-cyclohexadien-5-yl]}eisen-tetrafluoroborat (10, X = BF<sub>4</sub>)* wurde entsprechend Lit.<sup>4b</sup> durch Hydrid-Abspaltung aus *exo/endo*-7 mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat dargestellt. Die dabei zurückgewonnenen Dien-Komplexe enthalten neben nicht umgesetztem *exo/endo*-7 auch **9** (NMR); *exo*-7 ließ sich aus diesem Gemisch nicht rein abtrennen. – In einem analogen Versuch wurde die Hydrid-Abspaltung in Gegenwart von geringen Mengen Triethylamin (ca. 10% durchgeführt. Hierdurch ließ sich die Bildung von **9** nicht unterdrücken. – In einem weiteren Kontrollversuch wurde *exo/endo*-7 unter den gleichen Reaktionsbedingungen in Abwesenheit von Triphenylmethyl-tetrafluoroborat mit HBF<sub>4</sub> behandelt. Hierbei war keine Isomerisierung zu **9** zu erkennen (NMR).

4) *(±)-Tricarbonyl{1-4-η-[2-methyl-endo-5-(1-methylethyl)-1,3-cyclohexadien]}eisen (endo-7) über endo-10*: Zu einer Lösung von 2.00 g (7.25 mmol) *exo/endo*-7 (1:1) in 5 ml absol. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gab man eine Lösung von 4.62 g (14.00 mmol) Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und rührte 1 h bei Raumtemp. Anschließend fügte man 250 ml Diethylether hinzu und filtrierte die Suspension durch eine Glasritze. Der zurückgebliebene Feststoff wurde mehrmals mit Diethylether gewaschen und dann mit 20 ml Wasser aufgeschlämmt. Die gelbe, wäßrige Lösung wurde abge-

saugt und der verbliebene Feststoff mit wenig Wasser ausgewaschen. – Die so erhaltene wäßrige Lösung von *endo*-10 (X = BF<sub>4</sub>) wurde mit 10 ml Diethylether überschichtet und unter Argon portionsweise mit insgesamt 0.30 g (7.40 mmol) NaBH<sub>4</sub> versetzt. Nach beendeter Zugabe rührte man noch 15 min, extrahierte die wäßrige Phase mehrfach mit Diethylether, wusch die organische Phase mit ges. NaCl-Lösung und trocknete mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan erhielt man 0.22 g (22%, bezogen auf eingesetztes *endo*-7) racemisches *endo*-7.

5) *Carbonylierende Ringerweiterung der stereoisomeren Komplexe exo/endo-7*

5a) *Als 1:1-Stereoisomerengemisch*: Zu einer Suspension von 20.0 g (150.0 mmol) wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> in 50 ml absol. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gab man 4.0 g (14.5 mmol) *exo/endo*-(5*R*)-7 (1:1) und rührte 10 d unter CO-Atmosphäre. Anschließend goß man die Mischung vorsichtig unter Argon auf Eis und extrahierte die wäßrige Phase mehrfach mit Diethylether. Nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. chromatographierte man an Kieselgel. Mit Diethylether ließen sich nacheinander folgende Fraktionen eluieren: Fraktion a: 1.65 g (ca. 41% bezogen auf eingesetztes *exo/endo*-7) eines Gemischs aus **7**, **9**, **16** sowie **15** (NMR); Fraktion b: 0.35 g (17% bezogen auf eingesetztes *endo*-7) ( $\pm$ )-**13**; Fraktion c: 1.00 g (45% bezogen auf eingesetztes *exo*-7) *exo*-(6*R*)-**12**<sup>3b</sup>; Fraktion d: 0.28 g (13% bezogen auf eingesetztes *exo*-7) *exo*-(7*R*)-**11**. Mit Diethylether/Methanol (1:1) ließen sich 0.90 g (41% bezogen auf *endo*-7) *endo*-(7*R*)-**11** eluieren. – Durch eine analoge Umsetzung von *exo/endo*-(5*R*)-7 (1:1) mit der zweifachen äquimolaren Menge wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> wurden nach 20 h Reaktionszeit 12% des Ausgangsmaterials zurückgewonnen. *exo*-(6*R*)-**12** fiel dabei in 66proz. und **13** in 17proz. Ausb. an (jeweils bezogen auf eingesetztes *exo*-7). Die Ausb. der übrigen Produkte (s. o.) wurden nicht bestimmt.

*Tricarbonyl{(6*R*)-1,3,4,5-η-[3-methyl-endo-6-(1-methylethyl)-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diyl]}eisen*<sup>3b</sup> [*exo*-(6*R*)-**12**]: Gelbe Kristalle (aus *n*-Hexan), Schmp. 64°C. – Rohprodukt:  $[\alpha]_D^{20} = +125.4$  ( $c = 0.531$ , Methanol), Enantiomerenreinheit >95% [NMR, CDCl<sub>3</sub>, Eu(hfc)<sub>3</sub>, sowie Vergleich mit ( $\pm$ )-*exo*-**12**]. – <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.0, 20.8, 21.0, (C-8, -10, -11), 30.6 (C-7), 34.7 (C-9), 51.1, 51.8 (C-1, -6), 78.0, (C-5), 100.4, (C-4), 105.7 (C-3), 181.6 (C-2), 202.6, 206.3, 212.9 (CO).

*Tricarbonyl{(7*R*)-1,3,4,5-η-[4-methyl-endo-7-(1-methylethyl)-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diyl]}eisen* [*exo*-(7*R*)-**11**]: Braungelbes Öl. –  $[\alpha]_D^{20} = -197$  ( $c = 0.772$ , Methanol). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.77 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, Isopropyl-Me), 0.93 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, Isopropyl-Me), 1.31 (m, 1H, Isopropyl-CH), 1.48 (m, 1H, *exo*-6-H), 2.09 (s, 3H, 4-Me), 2.21–2.38 (m, 2H, *endo*-6-H, *endo*-7-H), 3.17 (m, 1H, 1-H), 4.06 (m, 1H, 5-H), 5.53 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H, 3-H). – IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 2068$  cm<sup>-1</sup>, 2006, 1590. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 304 (20) [M<sup>+</sup>], 248 (100), 220 (87), 178 (39), 148 (28), 122 (34), 120 (61), 97 (70), 92 (65), 56 (96).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>FeO<sub>4</sub> Ber. 304.0398 Gef. 304.0402 (MS)

*Tricarbonyl{(7*R*)-1,3,4,5-η-[4-methyl-endo-7-(1-methylethyl)-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diyl]}eisen* [*endo*-(7*R*)-**11**]: Braungelbes Öl. –  $[\alpha]_D^{20} = +126.3$  ( $c = 0.122$ , in Methanol). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.83 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H, Isopropyl-Me), 0.92 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H, Isopropyl-Me), 1.13 (dq, *J* = 7.8/2.6 Hz, 1H, 7-H), 1.54 (m, 1H, Isopropyl-CH), 2.05 (s, 3H, 4-Me), 2.33 (dd, *J* = 7.8/3.8 Hz, 2H, *endo/exo*-6-H), 2.93 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, 1-H), 4.20 (dd, *J* = 3.8/1.1 Hz, 1H, 5-H), 5.60 (dd, *J* = 2.6/1.1 Hz, 1H, 3-H). – IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 2070$  cm<sup>-1</sup>, 2012, 1590.

*(±)-Tricarbonyl{1,2,3,4-η-[3-methyl-endo-6-(1-methylethyl)-1,2-cyclohexadien-5-ol]}eisen* (**13**): Gelbe Kristalle (aus *n*-Hexan),

Schmp. 75°C. —  $[\alpha]_D^{20} = 0$  ( $c = 0.78$ ,  $n$ -Hexan). —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.92$  (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, Me), 0.94 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, Me), 1.50 (m, 3H, OH, 6-H, Isopropyl-CH), 2.15 (s, 3H, Me), 2.65 (dd,  $J = 6.4/1.6$  Hz, 1H, 1-H), 3.00 (dd,  $J = 3.1/1.7$  Hz, 1H, 4-H), 3.86 (br. m, 1H, 5-H), 5.46 (br. d,  $J = 6.4$  Hz, 1H, 2-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.6$  (q,  $J = 130$  Hz, Me), 21.2 (q,  $J = 130$  Hz, Me), 22.2 (q,  $J = 130$  Hz, Me), 32.3 (d,  $J = 123$  Hz, C-7), 48.6 (d,  $J = 130$  Hz, C-6), 54.1 (d,  $J = 161$  Hz, C-1 bzw. C-4), 67.1 (d,  $J = 152$  Hz, C-1 bzw. C-4), 76.4 (d,  $J = 147$  Hz, C-5), 85.6 (d,  $J = 178$  Hz, C-2), 103.2 (s, C-3), 211.4 (s, CO). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3250$   $\text{cm}^{-1}$  (br.), 2040 (ss), 1970 (ss), 1030 (s), 990 (s), 955 (s). — UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 230 nm (5.02), 280 (4.41). — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 292 (5) [ $\text{M}^+$ ], 264 (11), 236 (6), 234 (15), 206 (24), 190 (9), 174 (5), 164 (35), 148 (12), 134 (33), 120 (100), 118 (15), 94 (23), 92 (40), 78 (14), 57 (17).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{FeO}_4$  (291.9) Ber. C 53.44 H 5.48 Gef. C 53.77 H 5.44

5b) *Umsetzung des reinen endo-7*: Zu einer Suspension von 1.0 g (8.0 mmol) wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in 3 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gab man 0.2 g (0.8 mmol) racemisches *endo-7* (vgl. Versuch 4) und rührte unter CO-Atmosphäre. Nach 6 h ließ sich die Bildung von **13** und *endo-11* erkennen (DC). Auch nach 13 d Reaktionszeit waren keine anderen Reaktionsprodukte nachzuweisen (DC, Vgl. mit Versuch 5a).

5c) *Als 2.5: 1.0-Stereoisomerenmischung*: Die analoge Umsetzung von 7.0 g (25.5 mmol) *exo/endo-7* (2.5:1.0, entsprechend 18.2 mmol *exo-7* und 7.3 mmol *endo-7*) ergab nach entsprechender Aufarbeitung unter Rückgewinnung von 1.4 g (5.1 mmol) des Ausgangsmaterials 3.2 g (58% bezogen auf eingesetztes *exo-7*) *exo-12* als Hauptprodukt. Die Ausb. der übrigen, in geringeren Mengen anfallenden Produkte **13** sowie *exo-* und *endo-11* (DC) wurden nicht ermittelt.

5d) *Umsetzung des Gemischs der nichtumgesetzten, zurückgewonnenen Dien-Komplexe aus einem Versuch analog 5a*: Zu einer Suspension von 24.3 g (180 mmol) wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in 60 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gab man 5.0 g (18 mmol) eines Gemischs nicht umgesetzter Cyclohexadien-Komplexe (aus einem Versuch analog 5a) und rührte 13 d unter CO-Atmosphäre. Nach der oben beschriebenen Aufarbeitung chromatographierte man das Rohprodukt zunächst mit  $n$ -Hexan/Diethylether (1:1) an Kieselgel und isolierte 2.8 g (56%) verschiedener Cyclohexadien-Komplexe (NMR). Durch weitere Chromatographie mit Diethylether eluierte man 2.0 g eines Gemischs der Komplexe **13** und **18** im Verhältnis 1.0:3.6 (NMR) und anschließend ein Gemisch der Komplexe *exo-12*, **19** und *exo-11*, das durch nochmalige Chromatographie aufgetrennt wurde. Man isolierte so neben racemischem *exo-12* 0.2 g (4%) **19** als braunes Öl. Die Bildung des Komplexes *endo-11* war bei diesem Versuch nur im Rohprodukt erkennbar (DC).

( $\pm$ )-Tricarbonyl{1,3,4,5- $\eta$ -[*exo-6-methyl-3-(1-methylethyl)-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diyl*]}eisen (**18**) (im Gemisch mit **13**): IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2060$   $\text{cm}^{-1}$ , 2020, 1995, 1960, 1620. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.92$  (d,  $J = 7$  Hz, 3H, *exo-6-Me*), 1.15 (d,  $J = 7$  Hz, 3H, Me), 1.30 (dd,  $J = 3.8/2.2$  Hz, *exo-7-H*), 1.35 (d,  $J = 7$  Hz, 3H, Me), 2.32 (ddd,  $J = 14.4/10.8/7.1$  Hz, 1H, *endo-7-H*), 2.67 (dd,  $J = 7.1/2.2$  Hz, 1H, 1-H), 2.85 (m, 1H, *endo-6-H*), 3.36 (s,  $J = 7$  Hz, 1H, Isopropyl-H), 4.33 (dd,  $J = 9.6/6.2$  Hz, 1H, 5-H), 5.15 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H, 4-H).

( $\pm$ )-Tricarbonyl{1,3,4,5- $\eta$ -[*exo-7-methyl-4-(1-methylethyl)-2-oxo-4-cyclohepten-1,3-diyl*]}eisen (**19**): IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2060$   $\text{cm}^{-1}$ , 1995, 1625. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.91$  (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, *exo-7-Me*), 1.17 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, Me), 1.27 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, Me), 1.50 (m, 1H, *exo-6-H*), 2.09 (sept,  $J = 6.9$  Hz, 1H, Isopropyl-H), 2.34 (m, 1H, *endo-6-H*), 2.67 (m, 1H, *endo-7-H*), 2.92

(m, 1H, 1-H), 3.98 (dt,  $J = 8.3/2.3$  Hz, 1H, 5-H), 5.50 (t,  $J = 1.9$  Hz, 1H, 3-H).

6) *Tricarbonyl{1-4- $\eta$ -[2-methyl-5-(1-methylethyliden)-1,3-cyclohexadien]}eisen (**16**)*: Zu einer Lösung von 3.70 g (14.40 mmol) **8, 9** und *exo-7* (Anteil an **8** ca. 37%) in 10 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gab man eine Lösung von 1.65 g (5.00 mmol) Triphenylmethyl-tetrafluorborat in 10 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und rührte 30 min bei Raumtemp. Anschließend fügte man 150 ml Diethylether hinzu, rührte weitere 5 min und filtrierte den Niederschlag ab, der nach gründlichem Waschen i. Vak. getrocknet wurde. Das so erhaltene Salz **17**<sup>bb)</sup> (0.60 g, 1.66 mmol) löste man in 20 ml Wasser, erwärmte auf 60°C und fügte portionsweise so lange  $\text{NaHCO}_3$  hinzu, bis die Gasentwicklung nachließ. Nach dem Abkühlen wurde mit Diethylether extrahiert und nach dem Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. an Kieselgel mit Diethylether chromatographiert. Man erhielt 0.10 g (22%) **16**, das durch Destillation (Kugelrohr, 45°C/0.2 mbar) weiter gereinigt wurde. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.46$  (br. s, 3H, Me), 1.65 (br. s, 3H, Me), 2.12 (s, 3H, 2-Me), 2.07–2.13 (m, 1H, , *exo-6-H*), 2.39–2.46 (m, 1H, *endo-6-H*), 2.44 (m, 1H, 1-H), 3.74 (d,  $J = 6.5$  Hz, 1H, 4-H), 5.21 (dd,  $J = 6.5/2.1$  Hz, 1H, 3-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.4$ , 20.8, 21.7 (C-8, -9, -10), 29.8 (C-6), 60.8, 62.8 (C-1, -4), 83.3 (C-3), 101.6 (C-2), 120.9 (C-8), 128.6 (C-5), 212 (CO). — IR (Film/ $\text{NaCl}$ ):  $\tilde{\nu} = 2040$   $\text{cm}^{-1}$ , 1960. — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 274 (3) [ $\text{M}^+$ ], 246 (48), 218 (23), 190 (100), 188 (75), 174 (98), 172 (44), 148 (5), 134 (20), 119 (70), 91 (23).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FeO}_3$  (273.9) Ber. C 56.93 H 5.11 Gef. C 57.16 H 5.17

7) **13** aus *exo/endo-7* über *endo-10*: Ein Gemisch aus 2.0 g (7.25 mmol) *exo/endo-7* (1:1) wurde entsprechend Versuch 4 mit Triphenylmethyl-tetrafluorborat umgesetzt. Die so erhaltene wäßrige Lösung von *endo-10* ( $\text{X} = \text{BF}_4$ ) in 50 ml Wasser wurde portionsweise so lange mit  $\text{NaHCO}_3$  versetzt, bis die Gasentwicklung aufhörte. Man extrahierte das Gemisch mit  $n$ -Hexan und erhielt aus der organischen Phase nach Entfernen des Lösungsmittels 0.2 g (19% bezogen auf eingesetztes *endo-7*) ( $\pm$ )-**13** als gelbes Öl, das langsam kristallisierte.

8) *Oxidative Zersetzung von 13*: Durch Behandeln einer Probe von **13** mit  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  in der in den nachfolgenden Versuchen beschriebenen Weise erhielt man nach Chromatographie mit  $n$ -Hexan an Kieselgel als Hauptprodukt *1-(1-Methylethyl)-4-methylbenzol* (**15**) neben weiteren, in geringen Mengen anfallenden, nicht identifizierten Produkten.

9) *(1S,5S,7R)-4-Methyl-endo-7-(1-methylethyl)bicyclo[3.2.1]-oct-3-en-2,8-dion (**20**) durch oxidative Freisetzung aus *exo-11**: Zu einer Lösung von 0.28 g (0.92 mmol) *exo-11* in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gab man eine Lösung von 1.00 g (1.84 mmol)  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  in 5 ml Wasser. Nach 24 h wurde die wäßrige Phase mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Chromatographie mit Diethylether an Kieselgel erhielt man 0.10 g (57%) **20** als farbloses Öl, das langsam erstarrte ( $[\alpha]_D^{20} = -194.5$  ( $c = 0.255$ , Diethylether). — Enantiomerenreinheit >95% [NMR,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ ]. Durch Umkristallisieren aus  $n$ -Hexan erhielt man farblose Kristalle vom Schmp. 89°C. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, Isopropyl-Me), 1.00 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, Isopropyl-Me), 1.25 (m, 1H, Isopropyl-H), 1.42 (br. dd,  $J = 12.8/6.5$  Hz, 1H, *endo-6-H*), 2.0–2.1 (m, 1H, *exo-7-H*), 2.14 (d,  $J = 14$  Hz, 3H, 4-Me), 2.44 (ddd,  $J = 12.8/10.1/7.2$  Hz, 1H, *exo-6-H*), 2.96 (br. d,  $J = 7.2$  Hz, 1H, 5-H), 3.49 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H, H-1), 6.02 (br. s, 1H, 3-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.1$  (Me), 20.1 (Me), 22.0 (C-9), 32.4 (C-6), 32.9 (C-10), 42.8 (C-7), 53.7 (C-5), 66.7 (C-1), 127.1 (C-3), 167.5 (C-4), 196.3 (C-2), 202.4 (C-

8). – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ): 217 nm (4.16), 226 (Sch.), 255 (3.67), 320 (2.35), 334 (2.34), 347 (2.31), 380 (2.09). – CD (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  ( $\Delta\epsilon$ ) = 212.1 (–24.4), 228.7 (+23.2), 294.1 (–2.4), 336.4 (–1.6). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1765  $\text{cm}^{-1}$ , 1660, 1650, 1610. – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 192 (8), 164 (3), 149 (100), 121 (12), 109 (3), 97 (47), 95 (42), 93 (14), 77 (9), 67 (16).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (192.0) Ber. C 75.00 H 8.33 Gef. C 74.70 H 8.43

10) (1*R*,5*R*,6*R*)-3-Methyl-endo-6-(1-methylethyl)bicyclo[3.2.1]-oct-3-en-2,8-dion (21) aus *exo*-12

10a) Durch oxidative Freisetzung: Eine Mischung von 0.50 g (1.64 mmol) *exo*-12 und 1.21 g (3.00 mmol)  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 30 ml Wasser wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend fügte man nochmals 1.20 g  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -Salz hinzu und rührte weitere 3 h. Die wäßrige Phase wurde mehrfach mit Diethylether extrahiert, die Ether-Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Diethylether erhielt man 0.10 g (32%) 21 ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +100.4$  ( $c = 0.233$ , Diethylether). – Enantiomerenreinheit >95% [NMR,  $\text{CDCl}_3$ , Eu(hfc)<sub>3</sub>], das durch Destillation (Kugelrohr, Ofentemp. 45°C/0.02 mbar) weiter gereinigt und als farbloses Öl erhalten wurde. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.87 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, Isopropyl-Me), 1.02 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, Isopropyl-Me), 1.21 (ddd,  $J = 13.7/7.8/1.2$  Hz, 1H, *endo*-7-H), 1.28–1.43 (m, 1H, Isopropyl-H), 1.89 (d,  $J = 1.3$  Hz, 3H, 3-Me), 1.98–2.17 (m, 1H, *exo*-6-H), 2.49 (ddd,  $J = 13.7/9.1/8.1$  Hz, 1H, *exo*-7-H), 3.29 (ddd,  $J = 7.4/5.4/1.7$  Hz, 1H, 5-H), 3.44 (dt,  $J = 8.0/1.4/1.2$  Hz, 1H, 1-H), 7.04 (dd,  $J = 7.4/1.3$  Hz, 1H, 4-H). – <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.1 (Me), 19.5 (Me), 22.0 (C-9), 27.8 (C-7), 31.4 (C-10), 46.2 (C-6), 52.5 (C-5), 63.1 (C-1), 138.1 (C-3), 142.9 (C-4), 197.9 (C-2), 201.6 (C-8). – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 214 nm (3.92), 222 (Sch.), 259 (3.53), 315 (2.01), 335 (2.00), 346 (1.88), 360 (1.62). – CD (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  ( $\Delta\epsilon$ ) = 211.5 (+23.3), 226.9 (–13.2), 260.4 (+4.8), 296.2 (–3.7), 336.5 (+1.7). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1765  $\text{cm}^{-1}$ , 1680, 1615. – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 192 (71) [ $\text{M}^+$ ], 164 (37), 149 (65), 137 (84), 124 (82), 109 (100), 95 (42), 93 (57), 77 (37), 67 (55), 55 (71).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (192.0) Ber. C 75.00 H 8.33 Gef. C 75.17 H 8.29

10b) Durch Freisetzung unter CO-Druck: In einem mit Argon gespülten 250-ml-Autoklaven löste man 0.30 g (1.0 mmol) *exo*-12 in 40 ml absol. *n*-Hexan und rührte nach zweimaligem Spülen mit CO bei 120°C unter einem CO-Druck von 50 bar. Nach 24 h ließ man unter Druck abkühlen, filtrierte das Reaktionsgemisch nach dem Entspannen durch eine kurze Schicht Kieselgel und wusch mit Diethylether nach. Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. und Destillation (Kugelrohr, Ofentemp. 65°C/0.1 mbar) ergaben 0.15 g (78%) 21.

11) (1*R*,5*R*,7*R*)-4-Methyl-*exo*-7-(1-methylethyl)bicyclo[3.2.1]-oct-3-en-2,8-dion (22) durch oxidative Freisetzung aus *endo*-11: Wie oben beschrieben wurden 0.37 g (1.2 mmol) *endo*-11 mit  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  umgesetzt. Man erhielt 0.10 g (43%) 22 ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +225.8$  ( $c = 0.827$ , Diethylether). – Enantiomerenreinheit >95% [NMR,  $\text{CDCl}_3$ , Eu(hfc)<sub>3</sub>] das durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan farblose Kristalle vom Schmp. 34°C ergab. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, Isopropyl-Me), 0.91 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, Isopropyl-Me), 1.68–1.79 (m, 1H, Isopropyl-H), 1.8–1.95 (m, 3H, *exo/endo*-6-H, *endo*-7-H), 2.12 (d,  $J = 1.4$  Hz, 3H, 4-Me), 2.9 (m, 1H, 5-H), 3.19 (br. s, 1H, 1-H), 5.95 (br. s, 1H, 3-H). – <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 19.2 (Me), 20.1 (Me), 23.1 (C-9), 29.6 (C-6), 32.1 (C-10), 43.3 (C-7), 54.4 (C-5), 66.2 (C-1), 125.4 (C-3), 164.7 (C-4), 197.3 (C-2), 203.4 (C-8). – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 216 nm (4.02), 230 (Sch.), 255 (3.49), 331 (2.01), 338 (1.95), 360 (1.73). – CD (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  ( $\Delta\epsilon$ ) = 211.9 nm (+37.9), 228.0 (–13.2), 260.3 (+2.6), 290.3 (–0.7), 333.9 (+2.3). – IR (KBr):

$\tilde{\nu}$  = 1760  $\text{cm}^{-1}$ , 1670, 1610. – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 192 (6) [ $\text{M}^+$ ], 177 (1), 149 (100), 121 (13), 109 (3), 97 (33), 95 (29), 93 (13), 77 (7), 67 (11).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (192.0) Ber. C 75.00 H 8.33 Gef. C 74.73 H 8.47

12) ( $\pm$ )-endo-6-Methyl-3-(1-methylethyl)bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dion (23) aus 19: Zu einer Lösung von 0.35 g (0.9 mmol) 19) des in Versuch 5d erhaltenen Gemischs aus 13 und 19 (1.0:3.6) in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gab man eine Lösung von 2.80 g (5.2 mmol)  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  und rührte 2 d bei Raumtemp. Anschließend extrahierte man die Suspension mit Diethylether, trocknete die organische Phase mit  $\text{MgSO}_4$  und entfernte die Lösungsmittel i. Vak. Zur vollständigen Umsetzung des Ausgangsmaterials wurde die Oxidation mit der gleichen Menge  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  wiederholt. Man chromatographierte das Reaktionsgemisch dann an Kieselgel mit *n*-Hexan/Diethylether (1:3) und erhielt neben geringen Mengen 1-(Isopropyl)-4-methylbenzol 0.12 g (68%) 23 (racemisch), das durch Destillation (Kugelrohr) nicht analysenrein gewonnen werden konnte. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.99 (d,  $J = 6.4$  Hz, 3H, *endo*-6-Me), 1.05 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H, Me), 1.06 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H, Me), 0.9–1.3 (m, 1H, *endo*-7-H), 2.51 (m, 2H, *exo*-6-H und *exo*-7-H), 2.87 (m, 1H, Isopropyl-CH), 3.18 (m, 1H, 5-H), 3.38 (br. d,  $J = 5.9$  Hz, 1H, 1-H), 6.90 (br. d,  $J = 7.6$  Hz, 1H, 4-H). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1760  $\text{cm}^{-1}$ , 1675, 1610. – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 192 (33) [ $\text{M}^+$ ], 164 (16), 150 (30), 137 (50), 119 (14), 109 (100), 91 (17), 81 (16), 67 (35), 55 (30).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$  Ber. 192.11503 Gef. 192.11270 (MS)

13) Kristallstrukturanalyse von *exo*-(6*R*)-12: Ein geeigneter Einkristall von *exo*-12 wurde mit Silicon-Fett auf der Spitze einer Glaskapillare befestigt und in einem Strom von kaltem Stickstoff auf 150 K gekühlt. Bei dieser Temp. wurden durch Kleinste-Quadrat-Verfeinerung der Diffraktometerkoordinaten von 15 Hochwinkelreflexen die Gitterkonstanten bestimmt. Sie sind in Tab. 3 zusammen mit anderen wichtigen Details der Strukturanalyse angegeben<sup>12)</sup>.

Tab. 3. Daten zur Kristallstrukturanalyse von *exo*-(6*R*)-12

Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Fe}$ , Molmasse 304.12, Kristalldimension ca. $0.1 \times 0.1 \times 0.2$ mm
Syntax-P <sub>2</sub> -Vierkreisdiffraktometer, Graphit-Monochromator, Szintillationszähler, $\Theta$ -2 $\Theta$ -Scan, $\lambda = 0.71069$ Å (Mo- $K_{\alpha}$ ), intensitätsabhängige Meßgeschwindigkeit (4–30° min <sup>–1</sup> ), Meßbereich $4^\circ < 2\Theta < 44^\circ$ (+h, +k, +l), 2509 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1949 beobachtet [ $I > 3.92 \sigma(I)$ ], $T = 150$ K
Raumgruppe $P2_12_12_1$ , $a = 6.700$ (2), $b = 17.390$ (4), $c = 23.748$ (5) Å, $V = 2767.0$ Å <sup>3</sup> , $Z = 8$ , $D_x = 1.460$ gcm <sup>–3</sup> , $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 10.9$ cm <sup>–1</sup>
Empirische Absorptionskorrekturen ( $\psi$ -Scan), Direkte Methoden (SHELXTL, fast alle Schweratom-Lagen), Differenz-Fourier-Synthesen (alle weiteren Atome), Kleinste-Quadrate-Anpassung (2 Blöcke mit je 236 Variablen, minimalisiert wurde die Funktion $\sum w( F_o  -  F_c )^2$ , Gewichtsschema $w = [\sigma^2(F_o) + (0.01 \cdot F_o)^2]^{-1}$ , $R = (\sum   F_o  -  F_c  ) / \sum  F_o  = 0.036$ , $R_w = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0.029$

Die Nettointensitäten  $I$  wurden nach einer empirischen Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan) durch Lorentz- und Polarisationsfaktor-korrekturen  $L_p$  zu relativen Strukturamplituden  $|F_o|$  reduziert. Der Standardfehler von  $|F_o|$  wurde nach  $\sigma(F_o) = \sigma(I)/(2|F_o| L_p)$ , derjenige von  $I$  nach  $\sigma(I) = [S + (B_1 + B_2)(t_s/t_b)^2]^{1/2}$  berechnet. Hierin bedeuten  $S$ ,  $B_1$  und  $B_2$  die Zählraten des Scans bzw. der Untergrundmessungen, und  $t_s$  und  $t_b$  sind die Zeiten, in denen  $S$  bzw. ( $B_1 + B_2$ ) gemessen wurden. – Zur Ermittlung des endgültigen Struk-

Tab. 4. Atomkoordinaten von *exo*-(6*R*)-12 (ohne H-Atome)

Atom	x	y	z
<b>Molekül 1</b>			
Fe1	0.7629 (1)	0.0952 (1)	0.0350 (1)
C1	0.5175 (9)	0.0255 (4)	0.0153 (2)
C2	0.4854 (9)	0.0216 (3)	0.0763 (2)
C3	0.6717 (8)	0.0274 (3)	0.1081 (2)
C4	0.8570 (9)	0.0049 (3)	0.0863 (2)
C5	0.9034 (9)	-0.0143 (4)	0.0298 (3)
C6	0.7947 (8)	-0.0684 (3)	-0.0093 (2)
C7	0.5769 (0)	-0.0469 (4)	-0.0166 (3)
C8	0.6559 (1)	0.0506 (4)	0.1685 (3)
C9	0.8337 (9)	-0.1531 (3)	0.0060 (2)
C10	0.7437 (5)	-0.1764 (4)	0.0618 (2)
C11	0.7594 (6)	-0.2055 (4)	-0.0411 (3)
C12	0.5985 (9)	0.1745 (4)	0.0437 (2)
C13	0.9715 (9)	0.1520 (3)	0.0616 (2)
C14	0.8068 (8)	0.1042 (3)	-0.0385 (2)
O2	0.3200 (6)	0.0268 (3)	0.0990 (2)
O12	0.4930 (7)	0.2264 (2)	0.0478 (2)
O13	1.0924 (6)	0.1903 (2)	0.0787 (2)
O14	0.8317 (6)	0.1064 (2)	-0.0859 (2)
<b>Molekül 2</b>			
Fe2	0.7610 (1)	0.3300 (1)	0.1996 (1)
C21	1.0136 (8)	0.4014 (3)	0.2047 (2)
C22	1.0041 (9)	0.3854 (4)	0.2651 (2)
C23	0.7957 (8)	0.3775 (3)	0.2843 (2)
C24	0.6314 (9)	0.4059 (4)	0.2558 (2)
C25	0.6220 (9)	0.4392 (3)	0.2007 (2)
C26	0.7547 (3)	0.5005 (3)	0.1754 (2)
C27	0.9724 (9)	0.4844 (4)	0.1862 (3)
C28	0.7635 (3)	0.3399 (4)	0.3410 (2)
C29	0.6914 (9)	0.5830 (3)	0.1923 (2)
C30	0.8070 (3)	0.6419 (4)	0.1593 (3)
C31	0.4683 (0)	0.5971 (4)	0.1857 (3)
C32	0.7964 (8)	0.3386 (3)	0.1260 (2)
C33	0.9027 (9)	0.2443 (4)	0.2132 (2)
C34	0.5312 (9)	0.2757 (3)	0.1970 (3)
O22	1.1464 (6)	0.3664 (2)	0.2946 (2)
O32	0.8217 (6)	0.3470 (2)	0.0784 (2)
O33	0.9881 (7)	0.1888 (2)	0.2224 (2)
O34	0.3876 (7)	0.2406 (2)	0.1938 (2)

turmodells wurden neben dem Skalierungsfaktor die Lageparameter aller Atome sowie die Koeffizienten der Temperaturfaktoren (anisotrop für die Nichtwasserstoff-Atome und isotrop für die Wasserstoff-Atome) verfeinert. Die abschließenden *R*-Werte ergaben sich zu  $R(R_w) = 0.036 (0.029)$ . Die Atomformfaktoren für sphärische freie Neutralatome (Fe, C, O) und sphärisch gebundene Atome (H) sowie die bei den Nichtwasserstoff-Atomen berücksichtigten Beiträge der anomalen Dispersion wurden den International Tables<sup>13)</sup> entnommen. — Alle Rechnungen wurden mit einem Data-General-Eclipse-S/200-Rechner sowie einem MS-DOS-Rechner durchgeführt. Dabei wurden teilweise modifizierte Programme des Syntex-EXTL-Systems<sup>14)</sup> sowie Programme der SHELXTL- und SHELX-76-Systeme<sup>15)</sup> verwendet. — Kristalle von *exo*-12 enthalten gleichzeitig zwei symmetrieunabhängige Moleküle 1 und 2, die in

identischer absoluter Konfiguration, aber unterschiedlicher chemischer Umgebung vorliegen. Das Strukturmodell wurde auf die richtige Wahl der absoluten Konfiguration hin überprüft. Zu diesem Zweck wurde auch das andere Enantiomere (Spiegelbild) unter Berücksichtigung anomaler Dispersionseffekte in die Rechnungen eingesetzt. Die entsprechenden Verfeinerungen konvergierten auf dieser Basis zu  $R(R_w) = 0.043 (0.035)$  und bestätigen damit die getroffene Zuordnung. — Die endgültigen Atomkoordinaten sind in Tab. 4 aufgeführt. Eine Projektion mit Atombezeichnungen (und Schwingungsellipsoiden) ist in Abb. 1 dargestellt.

## CAS-Registry-Nummern

(*R*)-6: 4221-98-1 / (*endo*)-(*R*)-7: 51154-73-5 / (*exo*)-(*R*)-7: 51259-94-0 / 7: 33519-41-4 / (*endo*)-9: 124855-95-4 / (*exo*)-9: 124986-12-5 / (*endo*)-10: BF<sub>3</sub>: 57349-55-0 / (*exo*)-(*R*)-11: 124855-97-6 / (*endo*)-(*R*)-11: 124855-98-7 / (*exo*)-(*R*)-12: 124988-76-7 / 13: 124855-96-5 / 15: 99-87-6 / 16: 57349-53-8 / (±)-18: 124855-99-8 / (±)-19: 124856-00-4 / 20: 124890-53-5 / 21: 124890-54-6 / 22: 124890-55-7 / (±)-23: 124890-56-8 / Fe(CO)<sub>5</sub>: 13463-40-6 / (BDA)Fe(CO)<sub>3</sub>: 38333-35-6 / (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>: 88657-71-0

- Teil 3: P. Eilbracht, C. Hittinger, K. Kufferath, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1071, voranstehend.
- B. F. G. Johnson, K. D. Karlin, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **145** (1978) C 23.
- <sup>3a)</sup> P. Eilbracht, R. Jelitte, L. Walz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3473. — <sup>3b)</sup> P. Eilbracht, R. Jelitte, P. Trabold, *Chem. Ber.* **119** (1986) 169.
- <sup>4a)</sup> A. J. Birch, K. B. Chamberlain, M. A. Haas, D. J. Thompson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1973**, 1882. — <sup>4b)</sup> D. V. Banthorpe, H. Fitton, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1973**, 2051. — <sup>4c)</sup> P. McArdle, T. Higgins, *Inorg. Chim. Acta* **30** (1978) L 303. — <sup>4d)</sup> A. J. Birch, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **333** (1980) 107.
- <sup>5a)</sup> A. J. Pearson, *Aust. J. Chem.* **30** (1977) 345. — <sup>5b)</sup> A. J. Birch, W. D. Raverty, G. R. Stephenson, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 5166. — <sup>5c)</sup> A. J. Birch, A. J. Pearson, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2379. — <sup>5d)</sup> A. J. Birch, A. J. Pearson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 954. — <sup>5e)</sup> B. M. R. Bandara, A. J. Birch, T.-C. Khor, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3625.
- J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, P. L. Josty, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **39** (1972) 329.
- H. Fleckner, F. W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2027.
- <sup>8a)</sup> R. B. King, T. A. Manuel, F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **16** (1961) 233. — <sup>8b)</sup> G. R. Stephenson, *Aust. J. Chem.* **35** (1982) 1939.
- K. J. Karel, M. Brookhart, R. Aumann, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2695.
- B. Etemadi, D. S. Moss, R. A. Palmer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43** (1981) 1997.
- V. Buß und Mitarbeiter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54271, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. IV, Kynoch, Birmingham, England, 1974.
- R. Sparks, *Computational Needs and Resources in Crystallography*, S. 66–75, National Academy of Sciences, Washington, DC, U.S.A., 1973.
- <sup>15a)</sup> SHELXTL program package, Nicolet XRD Corp., Madison, WI, U.S.A. 1979. — <sup>15b)</sup> G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determinations, Univ. of Cambridge, 1976.

[351/89]