

Carbonylierende Ringerweiterung, 5¹⁾

Enantioselective Synthese des Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dion-Systems durch doppelte Carbonylierung von α -Terpinen und anderen prochiralen Cyclohexadienen

Peter Eilbracht*, Christel Hittinger, Klaus Kufferath, Anja Schmitz und Hans-Detlev Gilsing

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

Eingegangen am 24. Oktober 1989

Key Words: Ring enlargement / Carbonylation / Enantioselective synthesis / Iron complexes / Bicyclo[3.2.1]octanes

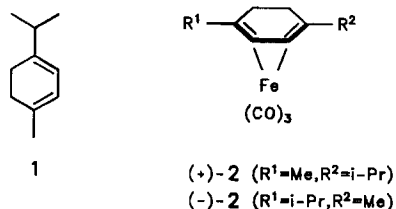
Carbonylating Ring Enlargement, 5¹⁾. – Enantioselective Synthesis of the Bicyclo[3.2.1]oct-3-ene-2,8-dione Systems by Double Carbonylation of α -Terpinene and Other Prochiral Cyclohexadienes

The steric information in tricarbonyl iron complexes of type **2** ($R^1 \neq R^2$), established during the complexation of prochiral 1,3-cyclohexadienes can be transferred to bicyclo[3.2.1]oct-3-ene-2,8-diones by metal-induced ring enlargement and bridging carbonylation. This was verified by the synthesis and conversion of optically active tricarbonyl iron complexes **2** of α -terpinene (**1**). These complexes can be either obtained by

chirality transfer during complexation and rearrangement of (*R*)-(+)- or (*S*)-(–)-limonene (**7**) or by separation of racemic mixtures on triacetyl cellulose. The separation on chiral phases and subsequent stereoselective conversion to bicyclo[3.2.1]oct-3-ene-2,8-diones may also be carried out with other tricarbonyl iron complexes of prochiral cyclohexadienes (lacking additional functional groups).

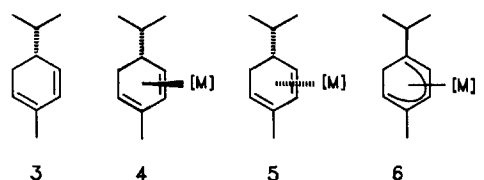
Die bisherigen Untersuchungen^{1,2)} zur Regio- und Stereochemie der metallinduzierten doppelten Carbonylierung von Cyclohexadienen zu Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dionen werden in der vorliegenden Arbeit mit optisch aktiven Proben des chiralen Terpinen-Komplexes **2** fortgeführt. Es soll damit geklärt werden, ob sich die bei der Komplexbildung einer der beiden enantiotopen Molekülseiten des prochiralen Liganden festgelegte sterische Information stereospezifisch auf die Reaktionsprodukte übertragen läßt. α -Terpinen (**1**) war für diese Untersuchungen als Modellsubstrat ausgewählt worden, weil einerseits bereits optisch aktive Proben seines chiralen Tricarbonylisen-Komplexes **2** mit bekannter Absolutkonfiguration hergestellt worden waren³⁾ und andererseits auch schon die carbonylierende Ringerweiterung dieses Systems untersucht worden ist^{2b)}.

α -Phellandrens (**3**) wird der Terpinen-Komplex **2** als Nebenprodukt neben den diastereomeren *exo*- und *endo*- α -Phellandren-Komplexen **4** und **5** gebildet^{4,5)}. Dieses Isomerengemisch läßt sich durch Behandeln mit Protonensäuren in den optisch aktiven Terpinen-Komplex **2** umwandeln⁶⁾. Der racemische kationische Cyclohexadienyl-Komplex **6** liefert durch Reduktion mit Hydriden ebenfalls den Terpinen-Komplex **2**⁵⁾.

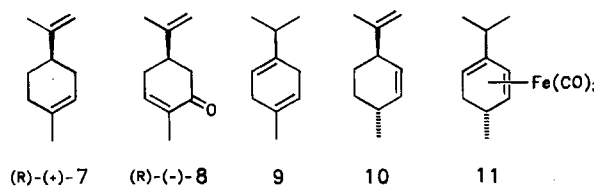


Darstellung optisch aktiver Proben des α -Terpinen-Komplexes **2**

Für den Terpinen-Komplex **2** sind bereits zahlreiche Bildungsweisen beschrieben. So führt die direkte Komplexbildung des freien α -Terpinens **1** zum racemischen Gemisch von **2**^{2b,4)}. Bei der Komplexbildung des optisch aktiven (*R*)-(–)-

[M] = Fe(CO)₃

Die für die vorliegende Arbeit wichtige Darstellung des optisch aktiven Terpinenkomplexes (+)-**2** erfolgt durch Doppelbindungsverschiebung und Chiralitätstransfer aus (*R*)-(+)-Limonen (**7**). Diesem Produkt wird die (*R*)-Konfiguration zugeschrieben. Durch eine vielstufige Synthese, ausgehend von (*R*)-(–)-Carvon (**8**) wird das Enantiomere (–)-**2** erhalten³⁾. Diese Ergebnisse sind ohne Angaben experimenteller Details beschrieben^{3,7)}.



Vor diesem Hintergrund mußte daher zunächst die Komplexierung des (*R*)-(+) bzw. (*S*)-(-)-Limonens (**7**) mit verschiedenen Tricarbonylisen-Überträgern untersucht werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Umsetzungen des (*R*)-(+) bzw. (*S*)-(-)-Limonens (**7**) mit verschiedenen Eisentricarbonyl-Überträgern

Vers.-Nr.	-7	Bedingungen	Ges.-Ausb. in % ($[\alpha]_D^{20}$) ^{a)}	Anteil (%) an	
				2	4+11
1a	(<i>R</i>)-(+)	Fe(CO) ₅ , <i>n</i> Bu ₂ O, 150°C, 72 h	25 (+2.7)	33	66
1b	(<i>R</i>)-(+)	Fe(CO) ₅ , <i>n</i> -Hexan, hv, 72 h	6 (+22.1)	80	20
1c	(<i>R</i>)-(+)	Fe ₂ (CO) ₉ , Benzol, 80°C, 2 h	0 (-)	—	—
1d	(<i>R</i>)-(+)	Fe ₂ (CO) ₉ , Et ₂ O, 40°C, 1.5 h	12 (+19.8)	70	30
1e	(<i>R</i>)-(+)	(BDA)Fe(CO) ₃ , Benzol, 80°C, 2 h	0 (-)	—	—
1f	(<i>R</i>)-(+)	(C ₈ H ₁₄) ₂ Fe(CO) ₃ , <i>n</i> -Hexan, -50→20°C (2 h), 20°C (1 h)	72 (+20.0)	70	30
1g	(<i>R</i>)-(+)	(C ₈ H ₁₄) ₂ Fe(CO) ₃ , („Eintopf“), -50→20°C (0.5 h), 20°C, 2 h	90 (+18.1, 2 gereinigt)	75	25
1h	(<i>S</i>)-(-)	(C ₈ H ₁₄) ₂ Fe(CO) ₃ , („Eintopf“), -50→20°C (0.5 h), 20°C, 2 h	71 (-15.4)	75	25

^{a)} In *n*-Hexan.

Die Komplexierung von (*R*)-7 mit Fe(CO)₅ (photochemische und thermische Anregung, Versuche 1a, b) und mit Fe₂(CO)₉ (Versuche 1c, d) liefert nur mäßige Ausbeuten an Terpinen-Komplex **2**. Völlig ungeeignet ist (Benzylidenacetone)tricarbonylisen [(BDA)Fe(CO)₃]⁸⁾ (Versuch 1e), da dieser Komplex nicht die erforderliche Doppelbindungsverschiebung zum konjugierten Dien-System bewirken kann. Sehr gute Ausbeuten an **2** liefert dagegen das hochwirksame Bis(*cis*-cycloocten)tricarbonylisen [(C₈H₁₄)₂Fe(CO)₃]⁹⁾ (Versuche 1f–h).

Die Drehwerte der so aus (*R*)-(+)-Limonen (**7**) gewonnenen Produkte reichen bis zu $[\alpha]_D^{20} = +22$. Entsprechend werden aus (*S*)-(-)-Limonen Produkte mit Drehwerten bis zu -15.4 erhalten. Eine direkte ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse war nicht möglich, da die verwendeten chiralen Shift-Reagenzien bei den unpolaren und wenig basischen Dientricarbonylisen-Komplexen nicht ansprechen.

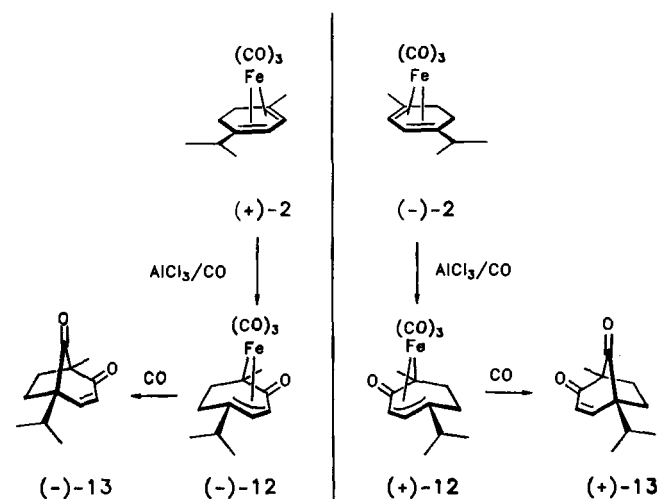
Bei allen Umsetzungen des Limonens (**7**) wird der Terpinen-Komplex **2** nicht in reiner Form gebildet. Vielmehr werden in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen größere oder kleinere Anteile isomerer und schwer abtrennbarer Dien-Komplexe erhalten. Die gemessenen Drehwerte können also nicht ohne weitere Überprüfung allein dem Terpinen-Komplex **2** zugeschrieben werden. Daher wurde an einem Beispiel (Versuch 1g) das erhaltene Produkt einer aufwendigen chromatographischen Reinigung (MPLC) unterzogen, der Drehwert einer so gereinigten Probe bestimmt und mit dem des Rohprodukts verglichen. Die Werte stimmen in diesem Falle innerhalb der Fehlergrenze überein.

Alle anderen Drehwerte in Tab. 1 entstammen Proben, die unterschiedliche Mengen verschiedener Nebenprodukte enthalten. Eines dieser Produkte kann NMR-spektroskopisch als der *exo*-Phellandren-Komplex **4**¹⁾ identifiziert werden. Einem zweiten Dien-Komplex, der auch bei der Komplexierung von Phellandren beobachtet wird¹⁾, konnte die Struktur **11** zugeschrieben werden. Diese Verbindung entsteht nach Kontrollversuchen auch bei der Komplexierung des γ -Terpinens (**9**) in größeren Anteilen neben **2** und **4**. Ebenso wird dieser Komplex auch bei der Komplexierung des (*1R*)-(+)-*trans*-Isolimonens (**10**) neben mehreren anderen, nicht genauer identifizierten Dien-Komplexen gebildet. Die Komplexe **2** und **4** des α -Terpinens und Phellandrens fallen hierbei allenfalls in untergeordnetem Maße an.

Die Bildung von Nebenprodukten bei der Komplexierung von Limonen (**7**) ist nicht überraschend, da neben der Isomerisierung zum Terpinen-Liganden grundsätzlich auch andere konjugierte Diene mit dem gleichen Kohlenstoff-Gerüst gebildet werden können. Ein Teil der bei der Komplexierung des Limonens (**7**) beobachteten Nebenprodukte dürfte aber auch auf eine thermische Isomerisierung des Terpinen-Komplexes **2** zurückzuführen sein. Diese Isomerisierungen treten vor allem bei höheren Reaktionstemperaturen auf, wie ein Kontrollversuch zeigt. Dabei werden entsprechend den mechanistischen Vorstellungen der Isomerisierung von Cyclohexadien-Komplexen¹⁰⁾ jeweils nur die *exo*-Isomeren **4** und **11** gebildet.

Carbonylierende Ringerweiterung optisch aktiver Terpinen-Komplexe **2**

Die durch Umsetzung des (*R*)-(+)- und des (*S*)-(-)-Limonens (**7**) erhaltenen optisch aktiven Terpinen-Komplexe **2** wurden den Bedingungen der carbonylierenden Ringerweiterung unterworfen und lieferten optisch aktive Ringerweiterungsprodukte **12**. Aus einer Probe von **2** mit einem Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = +18$ (aus Versuch 1g) erhielt man so in 24proz. Ausbeute (nicht optimiert) das Ringerweiterungsprodukt **12** mit einem Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -225$. Dieses Produkt enthält nach NMR-spektroskopischer Analyse mit Eu(hfc)₃ die Enantiomeren von **12** im Verhältnis 9:1 ($ee = 80\%$). In racemischer Form ist diese Verbindung bereits in



früheren Untersuchungen^{2b)} aus optisch inaktivem Terpinen-Komplex **2** erhalten worden.

Somit bleibt bei der ringerweiternden Carbonylierung von **2** die vorgegebene sterische Information mindestens zu 90% erhalten. Geht man davon aus, daß keine Racemisierung eintritt, so muß die mit einem Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = +18$ eingesetzte Probe von **2** das (+)-Enantiomere mit einer optischen Reinheit von ca. 80% (ee) enthalten haben. Dies bedeutet, daß das reine Enantiomere von **2** einen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} \approx 22.5$ besitzen sollte. Tatsächlich war bei der oben beschriebenen Komplexierung des Limonens (**7**) in einem Falle (Versuch 1b) ein Produkt mit einem Drehwert von 22.1 erhalten worden. Diese Umsetzung ergibt jedoch nur sehr geringe Ausbeuten an Dien-Komplexen, so daß eine Reinsolierung des dort erhaltenen Terpinen-Komplexes **2** und die weitere Umsetzung durch Ringerweiterung mit diesem Produkt nicht durchgeführt werden konnte.

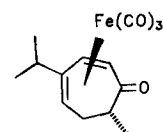
Die entsprechende Umsetzung einer aus (S)-(-)-Limonen (**7**) erhaltenen Probe von **2** mit einem Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -13.8$ lieferte in 39proz. Ausbeute das Ringerweiterungsprodukt **12** mit einem Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = +287$ (ee ca. 70%, NMR). Durch Umkristallisieren des Rohprodukts ließ sich der Enantiomerenüberschuß der Probe auf über 95% ($[\alpha]_D^{20} = +342$) steigern. Trotz geringeren Enantiomerenüberschusses wurde hier für das Rohprodukt ein höherer Drehwert gemessen als nach den Daten des (-)-Enantiomeren von **12** (s. o.) zu erwarten wäre. Diese Unstimmigkeit ist auf experimentelle Fehler bei der Drehwertmessung an Rohprodukten zurückzuführen (vgl. Exp. Teil).

Carbonylierende Freisetzung der Ringerweiterungsprodukte **12** zu den Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dionen **13**

Die optisch aktiven Ringerweiterungsprodukte **12** lassen sich durch oxidative Freisetzung oder durch Verdrängung mit Kohlenmonoxid unter Druck in die optisch aktiven Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dione **13** überführen. Dabei tritt im Einklang mit früheren Beobachtungen¹⁾ keine Racemisierung ein. Die erhaltenen Produkte konnten durch Vergleich mit den schon früher charakterisierten racemischen Proben^{2b)} von **13** identifiziert werden. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration der (+)- und (-)-Enantiomeren von **12** und **13** erfolgt unter der Annahme der Erhaltung der für (+)- und (-)-**2** angegebenen³⁾ Absolutkonfiguration. Die entgegengesetzte Konfiguration wird ausgeschlossen, da dies eine vollständige Inversion bei einem der beiden Reaktionsschritte erfordert. Dies war schon bei den vorausgegangenen Untersuchungen¹⁾ ausgeschlossen worden. Weiterhin stützt ein Vergleich der aus CD-Spektren ermittelten chiroptischen Eigenschaften der hier und vorher¹⁾ erhaltenen Verbindungen die getroffenen Zuordnungen. Diese Messungen sowie entsprechende Berechnungen werden an anderer Stelle eingehender beschrieben¹¹⁾.

Bei der Umsetzung des aus (-)-**2** erhaltenen Ringerweiterungsprodukts (+)-**12** wurde unter Kohlenmonoxid-Druck neben (-)-**13** (33%) auch der Komplex **14** mit einem Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = +47.6$ in 56proz. Ausbeute erhalten. Ein Produkt dieses Typs mit einem Cycloheptadienon-Liganden war bisher nur aus dem vom Grundkörper Cyclohe-

xadien abgeleiteten Ringerweiterungsprodukt erhalten worden^{2a, 12)}. Aus substituierten Cyclohexadienen werden solche Produkte offensichtlich nur in speziellen Fällen gebildet. Im vorliegenden Falle wurde ein optisch aktives Material erhalten. Dies läßt darauf schließen, daß auch bei dieser Isomerisierung die chirale Information ganz oder teilweise erhalten bleibt. Die für **14** zugeordnete Absolutkonfiguration wurde wiederum unter der Annahme einer Konfigurationserhaltung getroffen und ist nicht weitergehend gesichert. Insgesamt ergeben sich damit neue Möglichkeiten zur Abwandlung prochiraler Cyclohexadiene zu optisch aktiven Cycloheptadienonen. Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

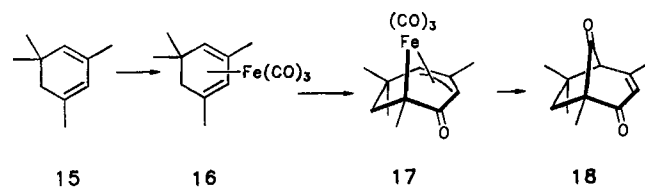


14

Versuche zur Verallgemeinerung des Synthesepinzips der stereoselektiven Synthese von Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dionen

Optisch aktive Tricarbonylisen-Komplexe prochiraler Cyclohexadiene des Typs **2** ($R^1 \neq R^2$) lassen sich nach den vorliegenden Untersuchungen durch metallinduzierte doppelte Carbonylierung unter Erhaltung der lediglich durch die Komplexierung vorgegebenen sterischen Information umwandeln. Durch Chiralitätstransfer werden in zwei Stufen Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dione erhalten. Die Enantiomereinheit der erhaltenen Produkte ist durch die der Ausgangskomplexe **2** ($R^1 \neq R^2$) vorbestimmt. Entscheidend für die Anwendung der hier vorgestellten Methode zur stereoselektiven Synthese der bicyclischen Systeme ist daher die Zugänglichkeit enantiomerenreiner oder enantiomer angereicherter Komplexe des Typs **2**. Die für den Terpinen-Komplex **2** angewandte Methode des Chiralitätstransfers bei der Komplexierung von optisch aktivem Limonen (**7**) ist auf die Darstellung dieses Systems beschränkt. Andere bereits beschriebene^{3, 13)} Methoden zur Erzeugung optisch aktiver Cyclohexadien-Komplexe prochiraler Liganden sind meist ebenfalls spezieller Art und teilweise auch recht langwierig.

Den einfachsten Zugang zu optisch aktiven Komplexen des Typs **2** ($R^1 \neq R^2$) bietet eine chromatographische Trennung an chiralen Phasen¹⁴⁾. Da Tricarbonylisen-Komplexe von Dienen ohne weitere funktionelle Gruppen jedoch unpolar sind und weder ausreichend basische oder (Brønsted- oder Lewis-)saure Zentren besitzen, scheiden alle diejenigen Phasen aus, die über polare oder Säure/Base-Wechselwirkungen bzw. durch Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen dem Substrat und der stationären Phase wirken. Es



bleiben die die Größe oder die Form erkennenden chiralen Phasen, zu denen auch die vergleichsweise preiswerte mikrokristalline Triacetylcellulose gezählt wird¹⁴⁾.

Tatsächlich ließ sich ein racemisches Gemisch des Terpinen-Komplexes **2** präparativ an mikrokristalliner Triacetylcellulose in geringem Maße (in Ausnahmefällen bis zu 40–50% ee) auftrennen. In ähnlicher Weise konnte auch das racemische Gemisch des chiralen Dien-Komplexes **16** aufgetrennt werden. Die carbonylierende Ringerweiterung der so gewonnenen optisch aktiven Proben von **2** und **16** führt erwartungsgemäß zu optisch aktiven Ringerweiterungsprodukten **12** bzw. **17**, die dann durch oxidative Freisetzung der Verdrängung mit Kohlenmonoxid unter Druck optisch aktive Proben der Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dione **13** bzw. **18** liefern. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Ringerweiterung der optisch aktiven Komplexe **2** und **16** und carbonylierende Freisetzung der erhaltenen Produkte

Vers.-Nr.	Edukt/ [α] _D ^{20a)}	Ringerweiterungs-Produkt/ [α] _D ^{20a)}	Freisetzungs-Produkt/ [α] _D ^{20a)}
8a	2/ +4.1	3/ -1.5	vgl. Vers. 4
8b	2/ -1.8	3/ +2.4	vgl. Vers. 4
8c	16/ +0.4	17/ -2.5	18/ -1.1
8d	16/ -0.7	17/ +1.7	18/ +1.7

a) In *n*-Hexan.

Wenn auch eine weitgehende oder gar vollständige Trennung der Enantiomeren von **2** und **16** im präparativen Maßstab bisher nicht gelungen ist, sollte diese prinzipiell erreichbar sein, etwa durch mehrfaches „cyclisches“ Chromatographieren¹⁵⁾ der zu trennenden Proben. Diese Methode war erfolgreich an ähnlich aufgebauten Aromatentricarbonylchrom-Komplexen angewandt worden¹⁵⁾. Die vorliegenden Befunde eröffnen somit die Möglichkeit der stereoselektiven Umwandlung von Tricarbonylisen-Komplexen prochiraler Cyclohexadiene zu optisch aktiven Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dionen über eine chromatographische Trennung der Ausgangskomplexe an chiralen Phasen.

Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. F.-W. Grevels und Mitarbeitern, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr, für die Unterstützung bei der Herstellung von (C₈H₁₄)₂Fe(CO)₃ sowie Herrn Prof. Dr. V. Buß und Mitarbeitern für die Durchführung chiroptischer Messungen und ergänzende Berechnungen. Der Volkswagen-Stiftung (Projekt 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 Metallcarbonylen.

Experimenteller Teil

Säulenchromatographische Trennungen: Aluminiumoxid der Firma ICN Biomedicals, Eschwege (B = basisch, 1–4 = Aktivitätsstufen) und Kieselgel 60 (70–230 mesh) der Firma Merck, Darmstadt. — Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsgesellschaft der Firma Büchi, Flawil/Schweiz. — IR: Perkin-

P. Eilbracht, C. Hittinger, K. Kufferath, A. Schmitz, H.-D. Gilsing

Elmer 238. — NMR: Varian EM 360A, Jeol PMX 60si, Bruker WP 80 SYWG und Bruker WM 300 (TMS oder CHCl₃ als interner Standard bei $\delta = 0.00$ bzw. 7.25 und CDCl₃ bei $\delta = 77.0$). Als chirales, paramagnetisches „Shift-Reagens“ wurde Eu(hfc)₃ verwendet [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. — Mitteldruck-Chromatographie: Anlage der Firma Labomatic Schönenbuch/Schweiz; Pumpe MD 80/100, Druckbegrenzer und Pulsationsdämpfer MB 20 Manostat, Detektor Sicon Analytic Differentialrefraktometer LCD 201 und Gilson Spectrochrom M UV-Detektor. — Elementaranalysen: Elementaranalytisches Laboratorium des Fachs Chemie der Universität-Gesamthochschule Duisburg.

1) Reaktion von (*R*)-(+)- und (*S*)-(–)-Limonen (**7**) mit verschiedenen Eisencarbonyl-Komplexen

1a) (*R*)-(+)-**7** mit Fe(CO)₅, thermisch: Eine Lösung von 14.9 g (76 mmol) Fe(CO)₅ und 5.2 g (38 mmol) (*R*)-(+)-**7** in 50 ml absol. Di-*n*-butylether wurde unter Argon 72 h auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man die braune Suspension durch Al₂O₃ (B, 2–3) und engte sie ein. Der gelbbraune Rückstand wurde bei 50°C/0.2 mbar durch Kugelrohrdestillation gereinigt; Ausb. 2.6 g (25%) eines Gemischs aus **2**^{2b)}, **4**¹⁾ und **11**¹⁾ (**2**:**4**+**11** = 1:2, NMR) als gelbes Öl ($[\alpha]_D^{20} = +2.7$ ($c = 0.26$, *n*-Hexan)).

1b) (*R*)-(+)-**7** mit Fe(CO)₅, photochemisch: Eine Lösung von 2.60 g (19 mmol) (*R*)-(+)-**7** und 7.45 g (38 mmol) Fe(CO)₅ in 200 ml *n*-Hexan wurde in einer mit Argon gespülten, innengekühlten Apparatur 72 h unter Argon belichtet (150-W-Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150, Original Hanau, Duran-Glasfilter). Nach Abschalten der Lampe filtrierte man das Reaktionsgemisch durch Al₂O₃ (B, 2–3) und engte es ein. Der braune Rückstand wurde bei 40°C/0.05 mbar durch Kugelrohrdestillation gereinigt; Ausb. 0.30 g (6%) eines Gemischs aus **2**, **4** und **11** (**2**:**4**+**11** = 4:1, NMR) ($[\alpha]_D^{20} = +22.1$ ($c = 0.53$, *n*-Hexan)).

1c) (*R*)-(+)-**7** mit Fe₂(CO)₉ in Benzol, thermisch: Eine Lösung von 0.8 g (5.8 mmol) (*R*)-(+)-**7** und 2.1 g (5.8 mmol) Fe₂(CO)₉ in 50 ml Benzol wurde unter Argon 2 h auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen filtrierte man die dunkelgrüne Lösung durch Al₂O₃ (B, 2–3) und engte sie ein. Der gelbe Rückstand wurde bei 40°C/0.05 mbar durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Dabei erhielt man das Ausgangsmaterial **7** fast vollständig zurück. Tricarbonylisen-Komplexe ließen sich nicht gewinnen.

1d) (*R*)-(+)-**7** mit Fe₂(CO)₉ in Diethylether: Eine Mischung aus 3.2 g (8.8 mmol) Fe₂(CO)₉ und 1.2 g (8.8 mmol) (*R*)-(+)-**7** in 30 ml absol. Diethylether wurde unter Argon 1.5 h auf 40°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man die grüne Lösung durch Al₂O₃ (B, 2–3) und engte ein. Der gelbbraune Rückstand wurde bei 60°C/0.1 mbar durch Kugelrohrdestillation gereinigt; Ausb. 0.3 g (12%) eines Gemischs aus **2**, **4** und **11** (**2**:**4**+**11** = 7:3, NMR) ($[\alpha]_D^{20} = +19.8$ ($c = 0.167$, *n*-Hexan)).

1e) (*R*)-(+)-**7** mit (BDA)Fe(CO)₃: Eine Lösung von 1.0 g (3.5 mmol) (BDA)Fe(CO)₃¹⁰⁾ und 0.5 g (3.6 mmol) (*R*)-(+)-**7** in 30 ml absol. Benzol wurde unter Argon 72 h auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man die rotbraune Suspension durch Al₂O₃ (B, 2–3), engte ein und destillierte den orangeroten Rückstand bei 50°C/0.1 mbar (Kugelrohrdestillation). Man erhielt nur **7** und Benzylidenacetone. Tricarbonylisen-Komplexe ließen sich nicht gewinnen (NMR).

1f) *(R)*-(+)-**7** mit $(C_8H_{14})_2Fe(CO)_3$: Eine Lösung von 2.00 g (5.5 mmol) $(C_8H_{14})_2Fe(CO)_3^9$ wurde unter Argon bei $-50^\circ C$ vorgelegt und mit einer auf $-50^\circ C$ gekühlten Lösung von 0.75 g (5.5 mmol) *(R)*-(+)-**7** in 50 ml *n*-Hexan versetzt. Das Gemisch ließ man innerhalb von 2 h aufwärmen und rührte dann 1 h bei Raumtemp. Nach Filtrieren des Reaktionsgemischs durch Al_2O_3 (B, 2–3) engte man die gelbgrüne Lösung ein und reinigte den Rückstand bei $50^\circ C/0.05$ mbar durch Kugelrohrdestillation; Ausb. 1.10 g (72%) eines Gemisches aus **2**, **4** und **11** (**2**:**4**+**11** = 7:3, NMR) $\langle [\alpha]_D^{20} = +20.0$ ($c = 0.16$, *n*-Hexan) \rangle .

1g) *(R)*-(+)-**7** mit $(C_8H_{14})_2Fe(CO)_3$ („Eintopfverfahren“): In einer innen und außen gekühlten Belichtungsapparatur wurden 3.0 g (15.3 mmol) $Fe(CO)_5$ und 12.7 g (115.0 mmol) *cis*-Cycloocten in 110 ml *n*-Hexan bei $-40^\circ C$ unter Argon belichtet (Quecksilber-Dampflampe, Philips HPK, 125 W, Kühlfinger aus Solidex-Glas). Nach 5stdg. Belichtungszeit schaltete man die Lampe ab und gab 3.1 g (23.0 mmol) *(R)*-(+)-**7** zu. Anschließend ließ man unter Rühren innerhalb 0.5 h auf Raumtemp. erwärmen. Nach weiterem 2stdg. Rühren bei Raumtemp. filtrierte man die gelbbraune Suspension durch Al_2O_3 (B, 2–3), engte ein und destillierte den gelben Rückstand bei $40^\circ C/0.05$ mbar (Kugelrohrdestillation); Ausb. 3.8 g (90%) eines Gemischs aus **2**, **4** und **11** (**2**:**4**+**11** = 3:1, NMR) $\langle [\alpha]_D^{20} = +18.1$ ($c = 0.177$, *n*-Hexan) \rangle . – Eine Probe (200 mg/ml) wurde durch Mitteldruckchromatographie (Säule: 21.4 mm Innendurchmesser und 25 cm Länge. – Phase: Dynamax 60A Si, 8 μm . – Fließmittel: *n*-Hexan. – Detektor: UV, 395 nm. – Durchfluß: 15 ml/min) in zwei Fraktionen getrennt: 1. Fraktion: **4** und **11** in sehr geringer Menge (NMR); 2. Fraktion (Hauptprodukt): **2** (NMR) $\langle [\alpha]_D^{20} = +18.1$ ($c = 0.18$, *n*-Hexan) \rangle .

1h) Umsetzung von *(S)*-(-)-**7** mit $(C_8H_{14})_2Fe(CO)_3$ („Eintopfverfahren“): Eine Lösung von 1.50 g (4.1 mmol) $(C_8H_{14})_2Fe(CO)_3^9$ wurde unter Argon bei $-50^\circ C$ vorgelegt und mit einer auf $-50^\circ C$ vorgekühlten Lösung von 0.56 g (4.1 mmol) *(S)*-(-)-**7** und 2 ml *cis*-Cycloocten in 48 ml *n*-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch ließ man innerhalb von etwa 15 min auf Raumtemp. aufwärmen und anschließend noch 2 h rühren. Die braune Suspension filtrierte man durch Al_2O_3 (B, 2–3), engte ein und destillierte den gelben Rückstand bei $40^\circ C/0.05$ mbar (Kugelrohrdestillation); Ausb. 0.80 g (71%) eines Gemischs aus **2**, **4** und **11** (**2**:**4**+**11** = 3:1, NMR) $\langle [\alpha]_D^{20} = -15.4$ ($c = 0.545$, *n*-Hexan) \rangle . – In einem analog durchgeführten Versuch wurde ein Produkt mit einem Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -13.8$ ($c = 0.247$, *n*-Hexan) in 63proz. Ausb. (**2**:**4**+**11** = 2.7:1.0) erhalten.

2) Kontrollversuche durch Umsetzung isomerer Cyclohexadiene mit Eisencarbonylen

2a) Umsetzung von γ -Terpinen (**9**) mit $Fe_2(CO)_9$ in Diethylether: Eine Lösung von 1.87 g (13.7 mmol) **9** und 5.00 g (13.7 mmol) $Fe_2(CO)_9$ in 60 ml absol. Diethylether wurde 2.5 h unter Argon auf $40^\circ C$ erhitzt. Die abgekühlte grünbraune Suspension filtrierte man durch Al_2O_3 (B, 2–3), engte ein und destillierte den grünen Rückstand bei $50^\circ C/0.05$ mbar (Kugelrohrdestillation); Ausb. 1.00 g (26%) eines Gemischs aus nichtumgesetztem Ausgangsmaterial **9** und den Komplexen **2**, **4** und **11** (NMR, zuverlässige Integration nicht möglich).

2b) Umsetzung von **9** mit $(C_8H_{14})_2Fe(CO)_3$: Bei $-50^\circ C$ wurden unter Argon 1.00 g (2.8 mmol) $(C_8H_{14})_2Fe(CO)_3^9$ vorgelegt und mit einer auf $-50^\circ C$ vorgekühlten Lösung von 0.38 g (2.8 mmol) **9** und 2 ml *cis*-Cycloocten in 48 ml *n*-Hexan versetzt. Das Gemisch ließ man innerhalb von etwa 15 min auf Raumtemp. erwärmen und rührte 2 h weiter. Die dunkelbraune Suspension filtrierte man durch Al_2O_3 (B, 2–3), engte ein und destillierte den gelben Rückstand bei

$45^\circ C/0.05$ mbar (Kugelrohrdestillation); Ausb. 0.15 g (20%) eines Gemischs aus nicht umgesetztem Ausgangsmaterial **9** und den Komplexen **2**, **4** und **11** (NMR, zuverlässige Integration nicht möglich).

2c) Umsetzung von *(1R)*-(+)-*trans*-Isolimonen (**10**) mit $(C_8H_{14})_2Fe(CO)_3$: Bei $-50^\circ C$ wurden unter Argon 1.50 g (4.2 mmol) $(C_8H_{14})_2Fe(CO)_3^9$ vorgelegt und mit einer auf $-50^\circ C$ vorgekühlten Lösung von 0.57 g (4.2 mmol) **10** und 2 ml *cis*-Cycloocten in 48 ml *n*-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch ließ man innerhalb von etwa 15 min auf Raumtemp. erwärmen und rührte anschließend 2 h weiter. Die braune Suspension filtrierte man durch Al_2O_3 (B, 2–3), engte ein und destillierte den gelben Rückstand bei $50^\circ C/0.05$ mbar (Kugelrohrdestillation); Ausb. 0.95 g (82%) eines Gemischs aus **11** und weiteren, nicht identifizierten Komplexen (NMR) $\langle [\alpha]_D^{20} = +9.95$ ($c = 0.633$, *n*-Hexan) \rangle .

2d) Umsetzung von *(1R)*-(+)-*trans*-Isolimonen (**10**) mit $Fe_2(CO)_9$ in Diethylether: Eine Lösung von 0.94 g (6.9 mmol) **10** und 2.50 g (6.9 mmol) $Fe_2(CO)_9$ in 30 ml absol. Diethylether wurde unter Argon 2.5 h auf $40^\circ C$ erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man die grünbraune Suspension durch Al_2O_3 (B, 2–3), engte ein und destillierte den braunen Rückstand bei $50^\circ C/0.05$ mbar (Kugelrohr); Ausb. 0.35 g (18%) eines Gemischs aus **11** und weiteren, nicht identifizierten Produkten (NMR) $\langle [\alpha]_D^{20} = +34.2$ ($c = 0.351$, *n*-Hexan) \rangle .

3) Kontrollversuche zur thermischen Isomerisierung des Terpinen-Komplexes **2**: Eine Lösung von 1.5 g (5.4 mmol) **2** in 20 ml absol. Di-*n*-butylether wurde unter Argon 72 h auf $140^\circ C$ erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man die braune Suspension durch Al_2O_3 (B, 2–3), engte ein und destillierte den gelben Rückstand bei $40^\circ C/0.05$ mbar (Kugelrohr). Man erhielt ein Gemisch, das neben dem Ausgangsmaterial **2** auch etwa gleiche Mengen an *exo*-**4** und *exo*-**11** (**2**:**4**+**11** = 1:1, NMR) enthielt.

4) Carbonylierende Ringerweiterung der optisch aktiven Terpinen-Komplexe **2**

4a) Durch Behandeln von (+)-**2** mit $AlCl_3$ in CS_2 : Zu einer Suspension von 10.0 g (75.00 mmol) wasserfreiem $AlCl_3$ in 50 ml wasserfreiem CS_2 gab man 2.0 g (7.25 mmol) (+)-**2** (dargestellt analog Versuch 1d, $[\alpha]_D^{20} = +15.2$ ($c = 0.335$, *n*-Hexan) \rangle und rührte 4 h unter CO-Atmosphäre. Anschließend fügte man unter Eiskühlung 100 ml Diethylether hinzu und goß die Mischung unter Argon auf Eis/Wasser. Die wäßrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wurde an Kieselgel mit Diethylether chromatographiert. Neben mehreren nicht näher untersuchten (vermutlich Schwefel-haltigen) Produkten isolierte man 0.1 g (5%) **12**^{2b)}, das beim Einengen kristallisierte (Enantiomerenverhältnis 2:1, ee 33%, 1H -NMR [60 MHz, $CDCl_3$ + ca. 20 mol-% $Eu(hfc)_3$], gemessen am Signal bei $\delta = 5.5$).

4b) Durch Behandeln von (+)-**2** mit $AlCl_3$ in CH_2Cl_2 : Zu einer Suspension von 14.0 g (100.0 mmol) wasserfreiem $AlCl_3$ in 40 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gab man 3.1 g (11.2 mmol) (+)-**2** (dargestellt in Versuch 1g, $[\alpha]_D^{20} = +18.1$ ($c = 0.177$, *n*-Hexan) \rangle und rührte 14 d unter CO-Atmosphäre. Anschließend goß man die Suspension vorsichtig unter Argon in Eis/Wasser, extrahierte die wäßrige Phase mit Diethylether und trocknete mit $MgSO_4$. Nach Entfernen der Lösungsmittel chromatographierte man an Kieselgel mit Diethylether und erhielt 0.8 g (24%) **12**^{2b)} als gelbes Öl, das langsam kristallisierte. Dieses Produkt wurde ohne weitere Reinigungsoperationen analysiert $\langle [\alpha]_D^{20} = -225$ ($c = 0.0812$, Diethylether¹⁶⁾ \rangle . – Enantiomerenverhältnis ca. 9:1 (ee ca. 80%), 1H -NMR [80 MHz, $CDCl_3$ + ca. 20 mol-% $Eu(hfc)_3$].

4c) Durch Behandeln von (–)-2 mit AlCl_3 in CH_2Cl_2 : Zu einer Suspension von 3.4 g (25.4 mmol) wasserfreiem AlCl_3 in 20 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gab man 3.5 g (12.7 mmol) (–)-2 (dargestellt analog Versuch 1h, $[\alpha]_D^{20} = -13.8$ ($c = 0.247$, *n*-Hexan)) und rührte 24 h unter CO-Atmosphäre. Anschließend goß man die klare, rotbraune Lösung vorsichtig in Eis/Wasser, extrahierte mit Diethylether und trocknete die organische Phase mit Na_2SO_4 . Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. chromatographierte man das Rohgemisch (3.4 g) mit Diethylether an Kieselgel. Man erhielt aus einer vorlaufenden Fraktion 0.5 g (14%) eines Gemischs mehrerer Dien-Komplexe. Danach eluierte man einige nicht näher untersuchte Fraktionen und erhielt schließlich aus der letzten Fraktion 1.1 g (39%) 12, das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. als Öl anfing und langsam kristallisierte (Enantiomerenverhältnis ca. 6:1, NMR $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$. – Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +287.5$ ($c = 0.04$, Diethylether)¹⁶⁾). Durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan ließ sich der Komplex weiter reinigen (Enantiomerenverhältnis ca. 22:1, NMR $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$. – Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +342.3$ ($c = 0.137$, Diethylether)).

5) Carbonylierende Freisetzung der optisch aktiven Ringerweiterungsprodukte 12

5a) Durch Behandeln von (–)-12 unter CO-Druck: In einem mit Argon gespülten 250-ml-Autoklaven löste man 0.35 g (1.2 mmol) des in Versuch 4b erhaltenen (–)-12 in 30 ml wasserfreiem *n*-Hexan und rührte die Lösung 24 h bei 120°C unter 60 bar CO-Druck. Anschließend ließ man abkühlen, filtrierte den Autoklaven-Inhalt durch eine kurze Kieselgel-Säule und wusch mit Diethylether nach. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde an Kieselgel mit *n*-Hexan/Diethylether (1:1) chromatographiert und danach destilliert (Kugelrohr, 45°C/0.1 mbar); Ausb. 0.10 g (43%) 13^{2b)} ($[\alpha]_D^{20} = -126$ ($c = 0.220$, Diethylether)), das geringe Mengen eines weiteren, unbekanntes Produkts enthielt (NMR).

5b) Durch Behandeln von (+)-12 unter CO-Druck: In einem mit Argon gespülten 250-ml-Autoklaven löste man 0.50 g (1.6 mmol) (+)-12 ($[\alpha]_D^{20} = +287.5$ ($c = 0.04$, Diethylether)¹⁶⁾ aus Versuch 4c) in 40 ml *n*-Hexan und rührte die Lösung 24 h bei 120°C unter einem CO-Druck von 55 bar. Nach dem Abkühlen filtrierte man den Autoklaven-Inhalt mit Diethylether durch eine kurze Kieselgel-Schicht und engte ein. Das Rohgemisch (0.45 g) wurde anschließend mit Methyl-*tert*-butylether/*n*-Hexan (5:1) an Kieselgel chromatographiert (MPLC). Man isolierte als erste Fraktion 0.28 g (56%) 14, das aus *n*-Hexan umkristallisiert wurde (gelbe Nadeln, Schmp. 89°C; Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +47.6$ ($c = 0.063$, *n*-Hexan)). Die nachfolgende Fraktion ergab 0.10 g (33%) 13, das sich durch Kugelrohrdestillation weiter reinigen ließ.

13^{2b)}: $[\alpha]_D^{20} = +164.0$ ($c = 0.110$, *n*-Hexan). – Enantiomerenverhältnis ca. 4:1 (NMR $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$, gemessen am Signal bei $\delta = 5.5$). – CD (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} (\Delta\epsilon) = 210.9 (+14.5)$, 226.6 (–10.6), 263.1 (+2.6), 296.8 (–0.6).

14: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.82$ (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, 7-Me), 1.31 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, Me), 1.40 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, Me), 2.05 (sept, 1H, Isopropyl-H), 2.17–2.27 (m, 2H, *exo*-6-H, *endo*-7-H), 2.67 (dt, $J = 16.3/5.7$ Hz, 1H, *endo*-6-H), 2.96 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, 2-H), 3.15 (m, 1H, 5-H), 5.61 (dd, $J = 6.8/1.5$ Hz, 1H, 3-H). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2050 \text{ cm}^{-1}$, 1980, 1660. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 304 (3) $[\text{M}^+]$, 276 (22), 248 (42), 220 (100), 218 (33), 204 (22), 192 (12), 176 (16), 162 (11), 148 (12), 56 (16).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{FeO}_4$ (304.2) Ber. C 55.27 H 5.31
Gef. C 55.18 H 5.33

6) Darstellung racemischer Proben der Tricarbonylisen-Komplexe 2 und 16

6a) (\pm)-Tricarbonyl{1-4- η -[4-methyl-1-(1-methylethyl)-1,3-cyclohexadien]}eisen (2) durch Umsetzung von 1 mit $(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{-Fe}(\text{CO})_3$: Unter Argon wurden bei –50°C 1.3 g (3.6 mmol) $(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ ⁹⁾ vorgelegt und mit einer auf –50°C vorgekühlten Lösung von 0.5 g (3.6 mmol) 1 und 2 ml *cis*-Cycloocten in 48 ml *n*-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch ließ man innerhalb von etwa 15 min auf Raumtemp. erwärmen und weitere 1.5 h rühren. Die braune Suspension filtrierte man durch Al_2O_3 (B, 2–3), engte ein und destillierte den gelben Rückstand bei 40°C/0.1 mbar (Kugelrohr); Ausb. 0.5 g (52%) 2^{2b)}. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.03$ (dd, 2H, Vinyl-H), 1.90–1.75 (m, 3H, *endo*-H), 1.67–1.42 (m, 5H, CH_3 , *exo*-H), 1.10 (dd, 6H, Isopropyl- CH_3).

6b) Tricarbonyl[1-4- η -(1,3,5,5-tetramethyl-1,3-cyclohexadien)]-eisen (16) wurde in der beschriebenen Weise dargestellt^{2a)}.

7) Chromatographische Trennung der Dien-Komplexe 2 und 16 an mikrokristalliner Triacetylcellulose: Zur Trennung der Dien-Komplexe 2 und 16 durch präparative Mitteldruck-Flüssigkeits-Chromatographie (MPLC) wurde als stationäre Phase mikrokristallines Cellulosetriacetat (Korngröße 25–40 μm , Merck) verwendet. Die Packung der Trennsäulen erfolgte nach Helmchen und Glatz¹⁷⁾. Alle Trennversuche wurden bei Raumtemp. durchgeführt. Säule A: $L = 352$ mm, $ID = 18.5$ mm, $V = 102.5$ ml; Säule B: $L = 533$ mm, $ID = 18.5$ mm, $V = 153.8$ ml. Eine kleine Vorsäule ($L = 171$ mm, $ID = 18.5$ mm, $V = 51.6$ ml) diente dem Zurückhalten geringer Anteile nichtwandernder Zersetzungsprodukte. – Die Bestimmung von Totvolumina und Bodenzahlen der verwendeten Trennsäulen A und B erfolgt mit Hilfe von 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol als nicht retardierte Verbindung¹⁸⁾ an mikrokristalliner Triacetylcellulose unter Verwendung von 95proz. Ethanol als Fließmittel (Tab. 3).

Tab. 3. Säulenparameter

Säule	Fließgeschw. [ml/min]	Totvol. [ml]	Bodenzahl
A	1.5	81.0	11221
	1.6	81.9	11469
	2.5	81.0	7180
	4.0	84.0	6787
B	3.6	110.6	6404
	3.7	111.0	6156

7a) Trennung von 2: Bei der Chromatographie von 2 an den genannten Säulen waren unter den gewählten Bedingungen (95proz. Ethanol, Fließgeschwindigkeit 3.5 ml/min, Druck ca. 10 bar, Mengen zwischen 150 und 350 mg pro Trennung) deutlich aufgespaltene, jedoch nicht basisliniengetrennte Fraktionen zu erkennen. Es wurde mehrfach geschnitten. Die so erhaltenen Eluate ergaben aus der vorlaufenden Fraktion (+)-2 mit spez. Drehwerten bis zu $[\alpha]_D^{20} = +9.5$ und aus der zweiten Fraktion (–)-2 mit spez. Drehwerten bis zu $[\alpha]_D^{20} = -5.5$. Andere Lösungsmittel und Gemische (*n*-Hexan, 2-Propanol) führten zu schlechteren Trennergebnissen. Die Reinheit der Proben wurde jeweils NMR-spektroskopisch überprüft. Eine Bestimmung des Enantiomeregehalts mit chiralen NMR-Shift-Reagenzien war aus den oben genannten Gründen nicht möglich.

7b) Trennung von 16 erfolgte in der unter 7a angegebenen Weise. Auch hier wurde das (+)-Enantiomere zuerst eluiert und mit spez.

Drehwerten bis zu $[\alpha]_D^{20} = +5.1$ erhalten. Das aus der nachfolgenden Fraktion erhaltene (–)-**16** fiel mit Drehwerten bis $[\alpha]_D^{20} = -2.0$ an.

8) *Ringerweiterung der chromatographisch gewonnenen optisch aktiven Tricarbonylisen-Komplexe 2 und 16*: Die Umsetzung der nach Versuch 7 gewonnenen optisch aktiven Proben von **2** und **16** mit AlCl_3 erfolgte analog der in dieser und in früheren Arbeiten^{1,2)} beschriebenen Verfahrensweise und lieferte jeweils optisch aktive Proben der Ringerweiterungsprodukte **12** und **17**. Aus präparativen Gründen konnten hierbei nicht die (in zu geringen Mengen gewonnenen) Proben mit den höchsten Drehwerten eingesetzt werden. Die gewonnenen Produkte wurden NMR-spektroskopisch identifiziert. Die Enantiomerenanreicherungen waren (NMR-spektroskopisch) kaum erkennbar und betragen in diesen Fällen nur wenige Prozent; Ergebnisse siehe Tab. 2.

9) *Carbonylierende Freisetzung der optisch aktiven Proben der Ringerweiterungsprodukte 17*: Die nach Versuch 8 erhaltenen optisch aktiven Proben des Komplexes **17** wurden in der bereits beschriebenen Weise^{2a)} in *n*-Hexan unter 45 bar CO-Druck bei 120°C (24 h) carbonylierend freigesetzt. Die Produkte wurden in entsprechender Weise aufgearbeitet und NMR-spektroskopisch identifiziert. Die Drehwerte der eingesetzten Materialien und der erhaltenen Produkte **18** sind in Tab. 2 aufgeführt.

CAS-Registry-Nummern

1: 138-86-3 / **2**: 51509-55-8 / (+)-**2**: 124986-15-8 / (–)-**2**: 124986-16-9 / **4**: 124986-17-0 / (+)-**7**: 5989-27-5 / (–)-**7**: 5989-54-8 / **9**: 99-85-4 / **10**: 5113-87-1 / **11**: 124986-18-1 / (+)-**12**: 124986-19-2 / (–)-**12**: 124986-20-5 / (+)-**13**: 124986-13-6 / (–)-**13**: 124986-14-7 / **14**: 124856-31-1 / **16**: 51839-64-6 / (+)-**16**: 124986-21-6 / (–)-**16**: 124986-22-7 / (+)-**17**: 124986-23-8 / (–)-**17**: 124986-24-9 / (+)-**18**: 124856-29-7 / (–)-**18**: 124856-30-0 / $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$: 88657-71-0 / $\text{Fe}(\text{CO})_5$: 13463-40-6 / $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: 15321-51-4

- 1) Teil 4: P. Eilbracht, C. Hittinger, K. Kufferath, G. Henkel, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1079, voranstehend.
- 2) 2a) P. Eilbracht, R. Jelitte, L. Walz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3473. – 2b) P. Eilbracht, R. Jelitte, P. Trabold, *Chem. Ber.* **119** (1986) 169. – 2c) P. Eilbracht, C. Hittinger, K. Kufferath, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1071.
- 3) A. J. Birch, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **333** (1980) 107.
- 4) 4a) R. B. King, T. A. Manuel, F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **16** (1961) 233. – 4b) G. R. Stephenson, *Austr. J. Chem.* **35** (1982) 1939.
- 5) A. J. Birch, K. B. Chamberlain, M. A. Haas, D. J. Thompson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1973**, 1882.
- 6) 6a) A. J. Birch, M. A. Haas, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3705. – 6b) P. McArdle, T. Higgins, *Inorg. Chim. Acta* **30** (1978) L303.
- 7) 7a) J. E. Arnet, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2954. – 7b) R. Pettit, G. Emerson, J. Mahler, *J. Chem. Educ.* **40** (1963) 175.
- 8) J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, P. L. Josty, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **39** (1972) 329.
- 9) H. Fleckner, F. W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2027.
- 10) 10a) M. Brookhart, G. O. Nelson, *J. Organomet. Chem.* **164** (1979) 193. – 10b) K. J. Karel, M. Brookhart, R. Aumann, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2695.
- 11) V. Buß, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 12) B. F. G. Johnson, K. D. Karlin, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **145** (1978) C23.
- 13) B. M. R. Bandara, A. J. Birch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 1755.
- 14) M. Zief, L. J. Crane, *Chromatographic Chiral Separations*, M. Dekker, New York 1988.
- 15) K. Schlögl, M. Wildhalm, *Monatsh. Chem.* **115** (1984) 1113.
- 16) Die für diese Drehwertmessungen verwendeten Rohprodukte waren nicht homogen, sondern fielen als teilweise kristallisierte Öle an. Die gemessenen Werte waren daher je nach den entnommenen Anteilen an kristallinem und öligem Material unterschiedlich. Bei den durchweg öligen Produkten des Typs **13** kann diese Fehlerquelle ausgeschlossen werden.
- 17) B. Glatz, *Dissertation*, Universität Stuttgart, 1976.
- 18) H. Koller, K. H. Rimböck, A. Mannschreck, *J. Chromatogr.* **282** (1983) 89.

[352/89]