

Stereospezifische Umwandlungen des (+)-2- und (+)-3-Carens in optisch aktive Siebenring-Systeme

Peter Eilbracht* und Irmgard Winkels

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

Eingegangen am 22. Mai 1990

Key Words: Iron complexes / Carbonylation / Carene / Cycloheptanes / Bicyclo[4.1.1]octanes / Bicyclo[3.2.1]octanes

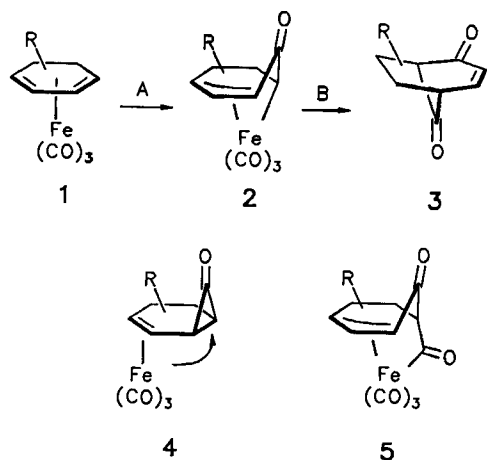
Stereospecific Conversions of (+)-2- and (+)-3-Carene into Optically Active Seven-Membered Ring Systems

The reactions of (+)-2-carene (**6b**) and (+)-3-carene (**15**) with iron carbonyls are studied under various conditions. Besides double bond isomerization and interconversion of the two isomeric hydrocarbons, at least two different modes of ring opening leading to six- and seven-membered ring products are

observed. Under mild conditions the primary ring opening complex **7b** is isolated without loss of sterical information. Carbonylation of **7b** under various conditions yields optically active cycloheptane systems **18**, **19**, and **20** or the bicyclic systems **9b** and **10b**.

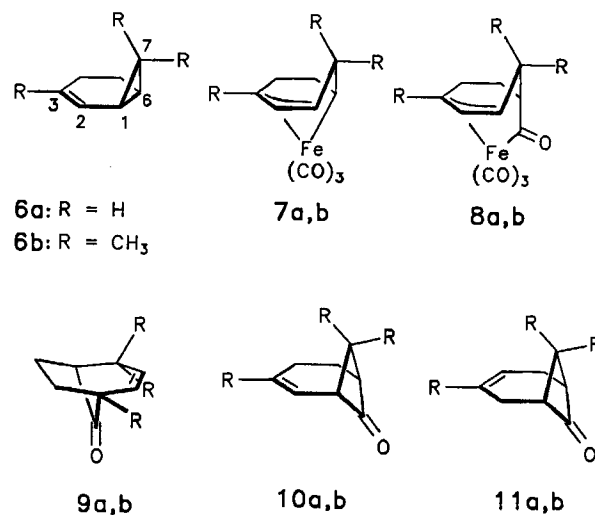
Cyclohexadiene lassen sich über ihre Tricarbonylisen-Komplexe **1** durch zweifache Carbonylierung in Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dione **3** überführen^{1,2}. Für den Teilschritt A dieser Reaktionsfolge werden komplexierte Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-one des Typs **4** als Zwischenstufen zur Bildung der isolierbaren Alkyl-Allyl-Komplexe **2** diskutiert^{1a}, für den Teilschritt B Acylkomplexe vom Typ **5**^{1b}. Dieser Reaktionsverlauf wird in der vorliegenden Arbeit mit entsprechenden Umwandlungen des Bicyclo[4.1.0]hept-2-ens (**6a**) und des 2-Carens (**6b**) verglichen.

solchen Reaktionsverlauf nicht im Einklang. Dieser Kohlenwasserstoff liefert nach Arbeiten von Santelli et al.⁴ nicht den zu erwartenden Bicyclus **9b** und auch nicht den stärker gespannten isomeren Bicyclus **10b**, der durch Verknüpfung der Acyleinheit mit dem anderen allylischen Zentrum in **8b** gebildet werden könnte. Vielmehr wird als einziges Carbonylierungsprodukt das zu **10b** isomere System **11b** mit einer verschobenen Doppelbindung erhalten. Eine solche Produktbildung ist mit der von den Autoren⁴ postulierten Zwischenstufe **8b** nur bedingt vereinbar. Ungewöhnlich und im Vergleich zum Grundkörper auch unerwartet erscheint nicht nur die ausschließliche Bildung des gespannteren bicyclischen Kohlenstoffgerüsts, sondern auch die zusätzliche und vollständige Doppelbindungsverschiebung. Solche Isomerisierungen unter der Einwirkung von Eisencarbonylen werden zwar recht häufig beobachtet⁵, doch sind diese thermodynamisch kontrolliert und sollten im vorliegenden Falle zu einem Isomerengemisch und nicht zur ausschließlichen Bildung des Isomeren **11b** führen. Tatsächlich werden ja



Das unsubstituierte Bicyclo[4.1.0]hept-2-en (**6a**) ergibt nach Untersuchungen von Aumann et al.³ unter Ringöffnung den Alkyl-Allyl-Komplex **7a**. Dieser läßt sich über das Acylsystem **8a** in Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on (**9a**) überführen³. Diese Umwandlung ist mit der für die doppelte Carbonylierung von Cyclohexadien-Komplexen **1** zu Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dionen **3** formulierten Reaktionsfolge vergleichbar.

Die ebenfalls bereits beschriebene⁴ Umsetzung des (+)-2-Carens (**6b**) mit Eisencarbonylen steht dagegen mit einem

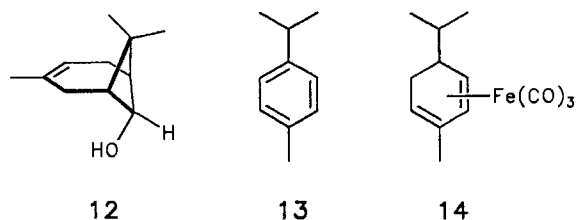


neben **11b** auch weitere Isomerisierungsprodukte des 2-Carens (**6b**) erhalten. Dies ist bei den gewählten, drastischen Reaktionsbedingungen [$\text{Fe}(\text{CO})_5$, 160°C , 80 h ohne Lösungsmittel] nicht überraschend.

Um eine selektivere Produktbildung zu erreichen, wurde daher in der vorliegenden Arbeit die Umwandlung des (+)-2-Carens (**6b**) mit verschiedenen Eisencarbonylen in Lösung und unter milderen Bedingungen untersucht. Eine genauere Studie solcher Umwandlungen erschien auch deshalb von Interesse, weil beim Einsatz des enantiomerenrein verfügbaren (+)-2-Carens (**6b**) ein stereospezifischer Reaktionsverlauf erkennbar sein sollte und dann ähnlich der oben geschilderten Reaktionsfolge $1 \rightarrow 3$ ¹⁾ auch hier enantiomerenreine metallorganische Zwischenstufen und Carbonylierungsprodukte gebildet würden.

Reaktionen des (+)-2-Carens (**6b**) mit Eisencarbonylen unter verschiedenen Bedingungen

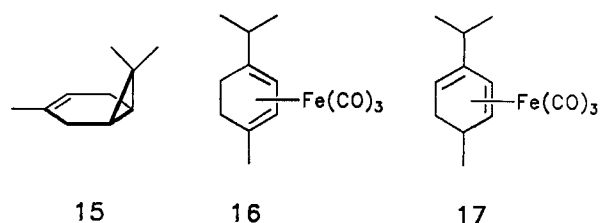
Die Umsetzung des (+)-2-Carens (**6b**) war von Santelli et al.⁴⁾ ohne Lösungsmittel mit ungefähr äquimolaren Mengen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 160°C (80 h) durchgeführt worden und hatte neben ca. 25% des bicyclischen Carbonylierungsprodukts **11b** auch zu ca. 10% von dessen Reduktionsprodukt **12** ergeben. Daneben wurden ca. 6% *p*-Cymol (**13**) und ca. 6% Phellandren-Komplex **14** neben 50–60% Ausgangsmaterial **6b** erhalten.



Setzt man **6b** dagegen mit dem hochreaktiven Tricarbonylbis(*cis*-cycloocten)eisen⁶⁾ unter milden Bedingungen um, so erhält man als einziges isolierbares Reaktionsprodukt mit 62% Ausbeute den Komplex **7b** in optisch aktiver Form (>95% ee). Andere gängige Tricarbonylisen-Überträger sind für diese Umwandlung weniger gut geeignet. So wird mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in siedendem Diethylether **7b** nur mit 11% Ausbeute erhalten, in siedendem Benzol nur in Spuren. Auch verschiedene photochemische Varianten der Umsetzung von **6b** mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ liefern **7b** nur in geringen Ausbeuten.

Bei Umsetzung von 2-Caren (**6b**) mit Eisencarbonylen bei höheren Temperaturen ist eine Bildung von **7b** dagegen nicht zu erkennen. So kann unter den von Santelli et al.⁴⁾ gewählten Bedingungen oder bei verkürzter Reaktionszeit (160°C , 42 h) sowie bei erniedrigter Temperatur in siedendem Di-*n*-butylether (140°C , 72 h) diese Verbindung weder isoliert noch spektroskopisch im Produktgemisch nachgewiesen werden. Kontrollversuche lehren, daß der Alkyl-Allyl-Komplex **7b** thermisch labil ist und sich beim Erhitzen unter Ausbildung von *p*-Cymol (**13**) zersetzt. Die Bicyclen **11b** und **12** werden dabei nicht gebildet und scheiden somit als thermische Folgeprodukte von **7b** aus.

Bei den oben beschriebenen Umsetzungen von **6b** mit Eisencarbonylen bei erhöhter Temperatur (140 – 160°C) werden *p*-Cymol (**13**) und in sehr geringer Ausbeute (jeweils nur ca. 1%) die Bicyclen **11b** und **12** sowie ein weiterer Alkohol erhalten, dessen Struktur bisher nicht eindeutig geklärt werden konnte. Weiterhin liefern diese Umsetzungen Gemische verschiedener, schwer trennbarer Tricarbonylisen-Komplexe, die nach Vergleich mit authentischen Proben^{1d)} nicht nur den Komplex **14** des Phellandrens, sondern auch die Komplexe **16** und **17** des α -Terpinens und Isoterpinens enthalten. Darüber hinaus enthält das zurückgewonnene Ausgangsmaterial neben dem 2-Isomeren **6b** stets auch das 3-Isomere **15**. Der Anteil an **15** hängt von den Reaktionsbedingungen ab und ist bei den Umsetzungen ohne Lösungsmittel deutlich höher als beim Einsatz von Di-*n*-butylether.



Die vorliegenden Befunde lassen für die Umsetzung von 2-Caren (**6b**) mit Eisencarbonylen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen verschiedene Reaktionswege erkennen. Einmal wird die Bindung zwischen C-1 und C-6 geöffnet. Dies führt unter milden Bedingungen zum Komplex **7b**, während unter drastischeren Bedingungen nur der Bicyclus **11b** und dessen Reduktionsprodukt **12** isolierbar ist. Letztere sind jedoch keine thermischen Folgeprodukte von **7b** (und werden auch unter carbonylierenden und oxidativen Reaktionsbedingungen nicht aus **7b** gebildet, s.u.). Unter drastischeren Bedingungen kann alternativ auch die Bindung zwischen C-1 und C-7 geöffnet werden, was zu Komplexen verschiedener Diene (Phellandren, α -Terpinen und Isoterpinen) sowie (unter Dehydrierung) zu *p*-Cymol (**13**) führt. Reaktionsprodukte unter Öffnung der C-6/C-7-Bindung des 2-Carens (**6b**) sind in keinem Falle erkennbar. In einem weiteren, ebenfalls nur unter drastischeren Bedingungen beobachteten Reaktionsweg bleibt schließlich der Dreiring des Ausgangsmaterials erhalten. Es wird lediglich die Doppelbindung verschoben und 3-Caren (**15**) gebildet. Unter den weiter oben gewählten milden Reaktionsbedingungen wird eine solche Isomerisierung nicht beobachtet.

Reaktionen des (+)-3-Carens (**15**) mit Eisencarbonylen unter verschiedenen Bedingungen

Nach den vorliegenden Befunden sind die unter drastischen Bedingungen erhaltenen Bicyclen **11b** und **12** keine Folgeprodukte des Ringöffnungsprodukts **7b**. Aufgrund der Stellung der Doppelbindung in diesen Verbindungen kann daher gefolgert werden, daß diese Produkte auf unabhängigem Wege aus dem unter Isomerisierung entstandenen 3-Caren (**15**) und nicht direkt aus 2-Caren (**6b**) entstanden sind. Um dies zu überprüfen, wurde auch der Kohlenwas-

serstoff **15** unter verschiedenen Bedingungen mit Eisencarbonylen umgesetzt.

Unter milden Bedingungen ergibt **15** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder Tricarbonylbis(*cis*-cycloocten)eisen im Gegensatz zu der analogen Umsetzung des 2-Carens (**6b**) nur uneinheitliche Produktgemische, die nach den spektroskopischen Daten den Alkyl-Allyl-Komplex **7b** in deutlich verringerter Ausbeute (<3 bzw. <10%) neben isomeren und anderen Produkten enthalten. Die Umsetzung von **15** mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (ohne Lösungsmittel, 160 °C, 42 h) ergibt neben großen Anteilen nicht umgesetzten Ausgangsmaterials (ca. 63%, **15:6a** = 3:1) 16% *p*-Cymol (**13**), ca. 5% der oben genannten Tricarbonyldieneisen-Komplexe **14**, **16** und **17** sowie 2% des Bicyclus **11b**. Eine analoge Umsetzung in Di-*n*-butylether liefert den Bicyclus **11b** in 7proz. Ausbeute. Die Ausbeuten an **11b** sind somit auch beim Einsatz von 3-Caren (**15**) sehr gering, doch gegenüber entsprechenden Umsetzungen des 2-Carens (**6b**) erkennbar gesteigert. Insgesamt läßt sich feststellen, daß die beiden isomeren Carene unter drastischen Reaktionsbedingungen ineinander übergeführt werden und mit Eisencarbonylen ein vergleichbares Produktspektrum ergeben. Eine eindeutige Zuordnung der erhaltenen Produkte zu einem der beiden isomeren Ausgangsmaterialien kann bei diesen Bedingungen daher nicht getroffen werden.

Reaktionen des Ringöffnungsprodukts **7b**

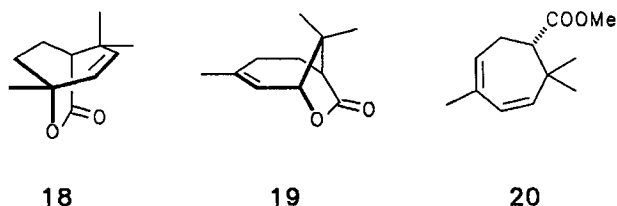
Das Ringöffnungsprodukt **7b** war von Santelli et al.⁴⁾ als Zwischenstufe für die Bildung der Bicyclen **11b** und **12** betrachtet worden, kann jedoch unter den dort gewählten Reaktionsbedingungen nicht isoliert oder nachgewiesen werden, da es sich nach den vorliegenden Befunden thermisch unter Ausbildung von *p*-Cymol (**13**) zersetzt. Nachdem **7b** nun zugänglich ist, kann auch sein weiteres chemisches Verhalten eingehender untersucht werden.

Bei Raumtemperatur führt die Behandlung von **7b** mit Kohlenmonoxid zur Bildung des Acylkomplexes **8b**. Diese Verbindung ist in Lösung allerdings wenig stabil und bildet den Komplex **7b** unter Decarbonylierung zurück. In kristalliner Form ist **8b** dagegen deutlich stabiler. Sie kann daher aus **7b** in fast quantitativer Ausbeute und nahezu reiner Form erhalten werden, wenn man bei tieferer Temperatur durch dessen Lösung Kohlenmonoxid leitet und das Reaktionsprodukt auskristallisieren läßt⁷⁾.

Die Verdrängung des organischen Liganden aus **7b** mit Kohlenmonoxid gelingt bei erhöhtem CO-Druck (ab ca. 40 bar) und höheren Temperaturen (ab ca. 100 °C). Hierbei werden 2- und 3-Caren **6b** und **15** zu 45 bzw. 9% zurückgebildet. Daneben läßt sich das bicyclische Keton **9b** enantiomerenrein mit 18% Ausbeute neben geringen Mengen eines weiteren, nicht identifizierten Produkts erhalten. Analoge Versuche bei weiter erhöhtem Druck und weiter erhöhter Temperatur ergaben ähnliche Resultate. Die Ausbeute an **9b** ließ sich dabei jedoch nur bis auf 23% steigern, da die Rückbildung des Carensystems bisher in keinem Falle unterdrückt werden konnte⁷⁾.

Die oxidative Zersetzung von **7b** in wäßriger Ce(IV)-Salz-Lösung ergibt zu ca. 7% das bicyclische Keton **10b**. Die

Bildung von **9b** ist hier nicht erkennbar. Hauptprodukt sind die isomeren Lactone **18** und **19**, die nach chromatographischer Trennung mit 54 bzw. 29% Ausbeute anfallen. Alle Produkte dieser Umsetzung werden in enantiomerenreiner Form gebildet. Bei Behandlung des Komplexes **7b** mit Trimethylaminoxid läßt sich die Bildung des Bicyclus **10b** und der Lactone **18** und **19** dagegen nicht erkennen. Hier wird lediglich 2-Caren (**6b**) neben geringen Mengen anderer organischer Produkte zurückgebildet.



Behandelt man den bei tiefer Temperatur erzeugten Acylkomplex **8b** ohne Isolierung bei 0 °C mit wäßriger Ce(IV)-Salz-Lösung, so lassen sich die Lactone **18** und **19** in 95proz. Gesamtausbeute (**18:19** = 2.5:1) erhalten. Bei dieser Umsetzung wird die Bildung des bicyclischen Ketons **10b** nicht beobachtet⁷⁾.

Setzt man den Alkylkomplex **7b** mit Ce(IV)-Salz in methanolischer statt in wäßriger Lösung um, so erhält man den Cycloheptadiencarbonsäureester **20** in enantiomerenreiner Form. Daneben werden auch die Lactone **18** und **19** erhalten, deren Bildung auf die Anwesenheit geringster Spuren von Wasser (0.066%) zurückgeführt werden muß. Somit ist die Ausbildung des Systems **20**, die neben dem Einbau von Methanol in die Acyleinheit auch eine Wasserstoffabspaltung neben der Allyleinheit erfordert, offensichtlich deutlich ungünstiger als die Bildung der Lactone **18** und **19**. Ein alternativ denkbarer Einbau eines zweiten Methanolküls in die Allyleinheit ist ebenfalls ungünstig und tritt allenfalls in untergeordnetem Maße ein.

Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegenden Befunde zur Umwandlung des 2-Carens (**6b**) mit Eisencarbonylen ergeben gegenüber den früheren Untersuchungen⁴⁾ ein deutlich differenzierteres Bild. Unter milden Reaktionsbedingungen kann der Alkylkomplex **7b** als primäres Ringöffnungsprodukt isoliert werden. Diese Verbindung kann nicht, wie früher angenommen, als Zwischenstufe für die Bildung des bicyclischen Systems **11b** betrachtet werden. Dieses wird offensichtlich vielmehr aus dem unter drastischen Reaktionsbedingungen entstandenen isomeren 3-Caren (**15**) gebildet.

Der Alkylkomplex **7b** fällt in enantiomerenreiner Form an, die Ringöffnungsreaktion ist somit ebenso wie die weiteren Umwandlungen von **7b** stereospezifisch. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können verschiedene enantiomerenreine Reaktionsprodukte hergestellt werden. Die carbonylierende Freisetzung führt nicht zum Bicyclus **11b**, sondern zum weniger gespannten bicyclischen System **9b**. Das ebenfalls denkbare Carbonylierungsprodukt **10b** tritt hierbei allenfalls in untergeordnetem Maße auf. Ein

Kontrollversuch zeigt, daß **10b** thermisch stabil ist und auch unter der Einwirkung von Eisencarbonylen nicht zu **9b** isomerisiert wird. Damit entspricht diese Produktbildung der der carbonylierenden Ringerweiterung der Cyclohexadienkomplexe **1** zu Bicyclo[3.2.1]octendionen **3**. Die Rückbildung des Carensystems aus **7b** kann unter den bisher gewählten Bedingungen allerdings nicht unterdrückt werden. Eine analoge Beobachtung war bei der Carbonylierung der Alkyl-Allyl-Komplexe des Typs **2** bisher nicht gemacht worden. Offensichtlich wird die Rückbildung aus **7b** durch die geminale Dialkylgruppe im Sinne des Thorpe-Ingold-Effektes⁸⁾ gefördert, während die Carbonylgruppe in **2** in entgegengesetzter Weise wirkt.

Die oxidative Freisetzung des organischen Liganden aus dem Komplex **7b** führt zu den isomeren Lactonen **18** und **19** bzw. in nichtwäßrigem, alkoholischem Medium zu Ester **20**. Dies steht im Gegensatz zur Oxidation der analog aufgebauten Komplexe **2**, die unter oxidativen Bedingungen die gleichen Produkte ergeben, wie bei der Verdrängung mit Kohlenmonoxid. Ein Kontrollversuch mit dem Bicyclus **9b** belegt, daß die Lactone **18** und **19** keine oxidativen Folgeprodukte der Bicyclen **9b** und **10b** sind. Weitergehende Untersuchungen werden zeigen müssen, ob sich unter oxidativen Bedingungen auch andere Nucleophile einführen und zur Synthese weiterer optisch aktiver Cyclohepten- oder Cycloheptadiensysteme nutzen lassen. Die Bildung von Lactonen aus Vinylcyclopropanen ist bisher offensichtlich nur in einem weiteren Falle beobachtet worden⁹⁾.

Insgesamt eignet sich somit die carbonylierende Umsetzung des Carensystems zur Synthese optisch aktiver Siebenring-Systeme und ergänzt die ebenfalls möglichen Palladium-induzierten Umwandlungen¹⁰⁾ dieses terpenoiden Naturstoffs mit Nucleophilen unter Ringöffnung zu Sechs- und Siebenringprodukten. In entsprechender Weise sollten sich auch andere optisch aktive Vinylcyclopropansysteme präparativ einsetzen lassen. Da ferner Alkyl-Allyl-Komplexe des Typs **7** unter bestimmten Bedingungen auch durch nucleophilen Angriff auf Pentadienylkomplexe des Eisens erzeugt werden können^{11a,b)}, sollten sich die hier diskutierten Folgereaktionen von **7b** auch auf derartige Systeme übertragen lassen. Untersuchungen hierzu sind im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft 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, 2–3 = Aktivitätsstufen) und Kieselgel 60 (70–230 mesh) der Firma Merck, Darmstadt. — Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparat der Firma Büchi. — IR: Perkin-Elmer 238. — NMR: Varian EM 360 A, Jeol PMX 60si 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-(2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-hydroxy-butyliden)-*d*-camphorat. — Drehwerte: Perkin-Elmer-241-Polarimeter. — 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. — Mitteldruck-Chromatographieanlage 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. — Gaschromatographische Analysen: Hewlett-Packard 5880 A, 5% OV 101 auf Chromosorb W DMCS bzw. 10% Carbowax 4000 auf Chromosorb W AW.

1) Umsetzung von (+)-2-Caren (**6b**) mit Eisencarbonylen unter milden Bedingungen

1a) Mit Tricarbonylbis(*cis*-cycloocten)eisen⁶⁾: In einer innen- und außengekühlten Belichtungsapparatur mit Argon-Einlaß wurden 12.70 g (115 mmol) *cis*-Cycloocten und 3.00 g (15.3 mmol) Fe(CO)₅ in 110 ml absol. Hexan unter Argon 5 h bei -40°C belichtet (125-W-Quecksilberdampflampe, HPK, Philips). Dann wurden 3.10 g (23 mmol) **6b** [Aldrich, 97%, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +90.0$ ($c = 6.0$, EtOH)] zugesetzt. Unter Rühren ließ man das intensiv gelbe Reaktionsgemisch auf Raumtemp. aufwärmen und rührte weitere 2 h. Dabei nahm es zunächst eine grüne, später eine braune Farbe an. Anschließend wurde über eine kurze Säule mit Al₂O₃ (B 2–3) filtriert und eingengt. *cis*-Cycloocten sowie überschüssiges **6b** wurden bei Raumtemp. im Ölpumpenvak. in eine Kühlfalle kondensiert und der verbliebene Rückstand bei $50^{\circ}\text{C}/0.01$ mbar in einer Kugelrohr-Destillationsapparatur destilliert. Das grüne Destillat wurde erneut über Al₂O₃ (B 2–3) filtriert und ergab nach Entfernen des Lösungsmittels 2.60 g (62%) **7b** als orangegelbes Öl, das bei tiefen Temperaturen auskristallisiert und sich aus *n*-Hexan umkristallisieren läßt (Schmp. $34-35^{\circ}\text{C}$).

Eine in analoger Weise mit doppelten Mengen durchgeführte Umsetzung ergab 4.90 g (58%) **7b**. Kürzere Reaktionszeiten oder Aufwärmen des Reaktionsgemischs nur bis 0°C (statt Raumtemp.) führt zu einer drastischen Verringerung der Ausbeuten.

Tricarbonyl{(1*S*)-1,3,4,5-η-[2,2,5-trimethyl-4-cyclohepten-1,3-diyl]}eisen (**7b**): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +276$ ($c = 0.825$, *n*-Hexan), >95% ee [NMR/Eu(hfc)₃]. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2970$ cm⁻¹, 2910, 2840, 2028, 1954. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.78$ (s, *exo*-2-CH₃), 0.87 (d, $J = 4.9$ Hz, 1-H), 1.17 (s, *endo*-2-CH₃), 1.64 (dd, $J = 14/7$ Hz, *exo*-7-H), 1.90 (m, *exo*-6-H), 2.02 (s, 5-H), 2.16 (m, *endo*-6-H), 2.29 (dd, $J = 15/11$ Hz, *endo*-7-H), 3.99 (dd, $J = 7.2/1.3$ Hz, 4-H), 4.17 (d, $J = 7.2$ Hz, 3-H). — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): $\delta = 28.3$ (d, $J = 146$ Hz, C-1), 30.9 (q, $J = 126$ Hz, 5-CH₃ oder *exo*-2-CH₃), 31.0 (q, $J = 126$ Hz, *exo*-2-CH₃ oder 5-CH₃), 32.6 (q, $J = 126$ Hz, *endo*-2-CH₃), 34.7 (t, $J = 124$ Hz, C-7), 36.1 (t, $J = 125$ Hz, C-6), 41.4 (s, C-2), 70.3 (d, $J = 162$ Hz, C-3), 95.8 (s, C-5), 96.8 (d, $J = 156$ Hz, C-4), 204.0 (s, CO), 215.5 (s, CO), 215.9 (s, CO). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 276 [M⁺] (1), 248 (16), 220 (40), 192 (13), 190 (19), 176 (31), 174 (23), 148 (100), 136 (7).

C₁₃H₁₆FeO₃ (276.1) Ber. C 56.55 H 5.84 Gef. C 56.46 H 5.78

1b) Mit Nonacarbonyldieisen in siedendem Diethylether: Eine Mischung aus 2.72 g (20 mmol) **6b** und 8.70 g (24 mmol) Fe₂(CO)₉ in 120 ml absol. Diethylether wurde unter Argon 20 h zum Sieden erhitzt. Nach der Aufarbeitung analog Versuch 1a) erhielt man 0.60 g (11%) **7b**.

1c) Mit Nonacarbonyldieisen in siedendem Benzol: Ein analog Versuch 1b) in siedendem Benzol durchgeführter Versuch [2.72 g (20 mmol) **6b**, 18.20 g (50 mmol) Fe₂(CO)₉, 120 ml absol. Benzol, 1 h Rückflußtemp.] ergab nach entsprechender Aufarbeitung neben 2.00 g (73%) **6b** 0.30 g (ca. 5%) **7b**.

1d) Mit Fe(CO)₅ photochemisch bei Raumtemperatur: In einer wassergekühlten Belichtungsapparatur wurde eine Lösung von

5.60 g (41 mmol) **6b** und 8.00 g (41 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 140 ml *n*-Hexan 66 h unter Argon belichtet (125-W-Quecksilberdampfampe, Philips HPK). Nach entsprechender Aufarbeitung erhielt man 1.60 g (14%) **7b**. Abwandlungen der Reaktionsführung [wie mehrfaches Befreien des Lichtschachts von abgeschiedenem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, Verkürzung der Reaktionszeit auf 25 h oder langsames Zutropfen von weiterem $\text{Fe}(\text{CO})_5$] führten zu keiner Ausbeutesteigerung.

1e) Mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ photochemisch bei -40°C : Analog Versuch 1d) wurde eine Lösung von 8.34 g (61.2 mmol) **6b** und 6.00 g (30.6 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 110 ml *n*-Hexan 5 h bei -40°C belichtet. Anschließend ließ man auf Raumtemp. erwärmen und rührte 2 h weiter. Nach der Aufarbeitung erhielt man 0.50 g eines gelben Öls, das neben **7b** (<6%) geringe Mengen nicht identifizierter Nebenprodukte enthielt.

2) Umsetzung von (+)-2-Caren (**6b**) mit Eisencarbonylen bei höheren Temperaturen

2a) Mit Pentacarbonylisen in Substanz bei 150°C : Unter Argon wurde eine Mischung aus 9.50 g (70 mmol) **6b** und 15.10 g (77 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Rühren auf 150°C erhitzt. Bei starkem Rückfluß nahm die anfangs orangefarbene Lösung zunächst eine grüne Farbe an. Schon nach kurzer Zeit war die Abscheidung eines Metallspiegels zu beobachten. Nach 18 h wurde die Temperatur auf 160°C erhöht und weitere 24 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit Ether über eine kurze Säule mit Al_2O_3 (B 2–3) filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Die Destillation des Rückstands bei $62-72^\circ\text{C}/32$ mbar ergab 6.20 g einer Fraktion, die **6b**, **15** und **13** enthielt (ca. 5:4.5:1, NMR, entspricht Ausbeuten von 31, 27 und 7%, bezogen auf eingesetztes **6b**). Aus dem verbliebenen Rückstand ließen sich durch weitere Kugelrohrdestillation bei $50^\circ\text{C}/0.02$ mbar 3.50 g einer orangegelben Flüssigkeit gewinnen, die aus vier chromatographisch auftrennbaren Fraktionen bestand (DC). Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (1:1) ergab als erste Fraktion 2.50 g eines gelben Öls, das mehrere Komponenten enthielt. NMR-spektroskopisch ließen sich die Komplexe **14**, **16** und **17**^{1b)} erkennen. Die zweite Fraktion ergab 0.27 g (2%) **11b**⁴⁾ (NMR, IR und Vergleich mit den in Lit.⁴⁾ angegebenen Daten). Als dritte Fraktion wurden 0.15 g (1%) **12**⁴⁾ und als vierte Fraktion 0.16 g eines leicht gelblichen Öls erhalten, welches bei tiefen Temperaturen kristallisierte und nach Umkristallisation aus Hexan farblose Nadeln ergab [IR (Film): $\tilde{\nu} = 3350$ cm^{-1} , 3030, 2950, 2930, 2870, 1665, 1450, 1385, 1360. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.07$ (s), 1.22 (s), 1.45 (m), 1.62 (t), 1.75–2.00 (m), 2.00–2.30 (m), 4.28 (m), 5.05 (m)].

2b) Mit Pentacarbonylisen in siedendem Di-*n*-butylether: Eine Lösung von 9.50 g (70 mmol) **6b** und 27.40 g (140 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 150 ml Di-*n*-butylether wurde unter Argon 3 d zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen mit Diethylether über Al_2O_3 (B 2–3) filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. erhielt man 3.00 g eines orangen, öligen Substanzgemisches. Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mit Hexan ergab als erste Fraktion 2.30 g eines orangefarbenen Öls, das eine vergleichbare Zusammensetzung wie die in Versuch 2a) erhaltene erste Fraktion besaß (NMR). Daneben erhielt man mit ca. 2% Ausbeute **11b** sowie sehr geringe Mengen des auch in Versuch 2a) erhaltenen Produkts unbekannter Struktur.

2c) Mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Substanz unter CO-Druck (vgl. Weißberger et al.¹²⁾): In einen Autoklaven wurden unter Argon 6.80 g (50 mmol) **6b** und 10.80 g (55 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gegeben. Nach zweimaligem Spülen mit CO wurde ein Druck von 4 bar aufgegeben und auf 160°C erwärmt (Außentemp. 190°C). Nach 69 h Reaktionszeit erhielt man eine schwarze zähe Masse, aus der sich nach Filtration mit Diethylether/Hexan über Al_2O_3 (B 2–3) 3.70 g eines orange-

farbenen Öls gewinnen ließen. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (1:1) ergab als erste Fraktion 2.40 g eines Gemischs aus **13** (Hauptkomponente), **6b** und mindestens einer weiteren nicht identifizierten Verbindung. Weitere Fraktionen enthielten das Keton **11b**, den Alkohol **12** mit je ca. 1% Ausb. sowie mehrere andere, nicht identifizierte Produkte.

2d) Mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter CO-Druck in Hexan: Eine Mischung aus 1.73 g (12.7 mmol) **6b** und 2.49 g (12.7 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 25 ml Hexan wurde analog Versuch 2c) 68 h bei 150°C unter 12 bar CO-Druck umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhielt man 1.50 g einer gelben Flüssigkeit, die überwiegend das Ausgangsmaterial **6b** enthielt (NMR) und lediglich Spuren anderer Verbindungen erkennen ließ (DC, NMR).

3) Kontrollversuch zum thermischen Verhalten von **7b**: Eine Lösung von 1.00 g (0.36 mmol) **7b** in 2 ml CCl_4 wurde unter Argon 15 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das braune Reaktionsgemisch über Al_2O_3 filtriert und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch analysiert. Danach ist das Ausgangsmaterial vollständig umgesetzt worden und als Hauptprodukt **13** neben geringen Anteilen anderer Verbindungen gebildet worden.

4) Umsetzung von (+)-3-Caren (**15**) mit Eisencarbonylen

4a) Mit Tricarbonylbis(*cis*-cycloocten)eisen: Entsprechend Versuch 1a) wurden 3.10 g (23 mmol) **15** (Aldrich, 95%, $[\alpha]_D^{20} = +15$, in Substanz) mit Tricarbonylbis(*cis*-cycloocten)eisen umgesetzt. Nach Aufarbeitung wie bei 1a) erhielt man durch Kugelrohrdestillation bei $50^\circ\text{C}/0.01$ mbar und Filtration über Al_2O_3 (B 2–3) 0.65 g eines orangefarbenen Öls, das aus mehreren Komponenten bestand (DC, NMR) und den Komplex **7b** als Hauptprodukt enthielt (NMR, Ausb. <10%).

4b) Mit Nonacarbonyldiisen in siedendem Diethylether: Eine Mischung aus 2.70 g (20 mmol) **15** und 8.70 g (24 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 120 ml absol. Diethylether wurde unter Argon 20 h zum Sieden erhitzt. Analog Versuch 1b) wurde aufgearbeitet. Man erhielt durch Kugelrohrdestillation 0.15 g eines gelben Öls, das neben mehreren anderen Komponenten **7b** als Hauptprodukt enthielt (NMR, Ausb. <3%).

4c) Mit Pentacarbonylisen in Substanz bei 150°C : Eine Mischung aus 9.50 g (70 mmol) **15** und 15.10 g (77 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurde analog Versuch 2a) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wie dort ergab die durch Destillation des Rohprodukts erhaltene niedriger siedende Fraktion 7.40 g einer blaßgelben Flüssigkeit, die sich aus **6b**, **15** und **13** zusammensetzte (1:3:1, NMR, entspricht Ausbeuten von 16, 47 und 16%, bezogen auf eingesetztes **15**). Die höher siedende Fraktion ergab 1.30 g eines gelben Destillats, das durch Mitteldruckchromatographie an Kieselgel (25–40 μm , Säule 53.3 cm \times 18.5 cm, Vol = 183.8 ml, Durchfluß 5 ml/min, Druck 5 bar, RI-Detektion) mit Hexan/*tert*-Butylmethylether (1:1) weiter aufgetrennt wurde. Man erhielt drei Fraktionen, von denen jedoch die dritte zu geringe Mengen für eine weitere Charakterisierung ergab. Aus der ersten Fraktion erhielt man so 0.92 g eines Gemischs der Komplexe **14**, **16** und **17** (NMR, Gesamtausbeute ca. 5%). Die zweite Fraktion ergab 0.21 g **11b** (ca. 2%), das sich durch weitere Mitteldruckchromatographie bis auf 92% reinigen ließ.

4d) Mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in siedendem Di-*n*-butylether: Eine Mischung von 9.50 g (70 mmol) **15** und 27.40 g (140 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurde unter Argon in 150 ml Di-*n*-butylether 3 d zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. und Filtration über Al_2O_3 wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt 2.70 g eines orangefarbenen Öls, das durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan weiter aufgetrennt wurde. Als erste Fraktion erhielt man 1.9 g eines Gemischs aus **15**, **6b** und **13** [NMR, Anteil an **6b** ge-

genüber Versuch 2a) jedoch deutlich geringer]. Die zweite Fraktion enthielt neben geringen Verunreinigungen 0.80 g **11b** (ca. 7%).

5) Umsetzung von **7b** mit Kohlenmonoxid

5a) Bei 90 bar CO-Druck und Raumtemperatur: Unter Argon wurden im Autoklaven 0.50 g (1.8 mmol) **7b** in 10 ml destilliertem Pentan vorgelegt. Der Autoklav wurde geschlossen, zweimal mit Kohlenmonoxid gespült und dann unter einen CO-Druck von 90 bar gesetzt. Nach 10 d bei Raumtemp. (ohne Rühren) wurde der Autoklav mit Trockeneis gekühlt und dann entspannt. Die gelbe Lösung wurde abfiltriert, die verbliebenen Kristalle wurden i. Vak. getrocknet. Man erhielt 0.50 g eines kristallinen Produkts, das neben **7b** auch die Acylverbindung **8b** enthielt (ca. 1:1, NMR, IR). Bei längerem Stehenlassen in Lösung ging der Anteil an **8b** deutlich zurück (NMR).

5b) Bei Normaldruck und tiefer Temperatur: Durch eine Lösung von 0.40 g (1.4 mmol) **7b** in 5 ml Pentan wurde bei -10 bis -20°C 1 h Kohlenmonoxid geleitet. Bereits nach kurzer Zeit schied sich ein gelber, voluminöser Feststoff ab. Anschließend wurde bei der gleichen Temp. das Pentan i. Vak. entfernt. Der so erhaltene gelbe Feststoff bestand weitgehend aus **8b** neben nur geringen Anteilen an **7b** (^{13}C -NMR).

Tricarbonyl[(1*S*)-1',3,4,5-η-(2,2,5-trimethyl-4-cyclohepten-1-carbonyl-3-yl)]eisen (**8b**): IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2040\text{ cm}^{-1}$, 1968, 1654. — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , -10°C): $\delta = 1.07$ (s, 3H, *exo*-2- CH_3), 1.24 (s, 3H, *endo*-2- CH_3), 1.55 (m, 2H, 6-H), 1.73 (m, 1H, 1-H), 1.89 (s, 3H, 5- CH_3), 2.22–2.47 (m, 2H, 7-H), 4.41 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, 3-H), 4.81 (dd, $J = 8.8/2.5$ Hz, 1H, 4-H). — ^{13}C -NMR (75.47 MHz, CDCl_3 , -10°C , Breitbandenkopplung und DEPT): $\delta = 21.0$ (C-6), 27.2 (2- CH_3), 32.5 (2-, 5- CH_3), 32.6 (C-7), 39.5 (C-2), 68.0 (C-1), 91.7 (C-3), 92.6 (C-4), 93.6 (C-5), 204.5 (CO), 211.0 (CO), 211.2 (CO), 269.9 (1-CO).

5c) Bei 100°C und 48 bar CO-Druck in Hexan: In einem Autoklaven wurden unter Argon 0.95 g (3.4 mmol) **7b** und 25 ml Hexan vorgelegt. Nach Verschließen des Autoklaven wurde zweimal mit Kohlenmonoxid gespült und dann ein Druck von 48 bar aufgegeben. Unter Rühren erhitze man dann 22 h auf 100°C (Innentemp., Außentemp. ca. 120°C). Dann ließ man auf Raumtemp. abkühlen und entspannte. Nach Filtration des Rohprodukts mit Ether über Al_2O_3 (B 2–3) und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand destilliert. Man erhielt bei $50^\circ\text{C}/0.01$ mbar (Kugelrohr) 0.50 g eines gelben Öls, das durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) weiter aufgetrennt wurde. Als erste Fraktion erhielt man 0.25 g einer gelben Flüssigkeit, die neben wenig **7b** überwiegend aus **6b** und **15** bestand (5:1, NMR, Ausb. ca. 45 bzw. 9%). Die zweite Fraktion ergab 0.10 g (18%) **9b** (das geringe Mengen an **10b** enthielt, NMR). Eine dritte Fraktion enthielt 0.10 g eines Gemischs unbekannter Verbindungen [80:14:4, GC, Hauptanteil: ^1H -NMR (60 MHz, CCl_4): $\delta = 1.06$ (s), 1.10 (s), 1.22 (m), 1.33–2.40 (m), 5.40 (m). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1750\text{ cm}^{-1}$, 1626, 1452, 1366].

(1*R*,5*S*)-1,4,4-Trimethylbicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on (**9b**): $[\alpha]_D^{20} = +4.5$ ($c = 0.557$, *n*-Hexan), >95% ee [NMR/Eu(hfc)₃]. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3010\text{ cm}^{-1}$, 2960, 2920, 2862, 1748, 1624, 1460, 1450. — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.00$ (s, 3H, CH_3), 1.02 (s, 3H, CH_3), 1.05 (s, 3H, CH_3), 1.49–1.59 (m, 1H), 1.74–1.99 (m, 4H), 5.20 (dd, $J = 9.1/1.5$ Hz, 1H, 2-H), 5.32 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H, 3-H). — ^{13}C -NMR (75.47 MHz, CDCl_3 , Breitbandenkopplung und DEPT): $\delta = 16.5$ (4- CH_3), 19.2 (C-6), 25.9 (4- CH_3), 27.9 (1- CH_3), 34.7 (C-7), 45.6 (C-4), 47.3 (C-1), 53.5 (C-5), 133.6 (C-3), 135.4 (C-2), 217.1 (C-8). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 164 [M^+] (48), 149 (5), 136 (6), 121 (47), 109 (76), 94 (100), 77 (20), 67 (31), 41 (36).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ Ber. 164.12011 Gef. 164.12641 (MS)

5d) Bei 125°C und 70 bar CO-Druck: Analog Versuch 5c) wurden 0.65 g (2.4 mmol) **7b** in 15 ml Hexan 20 h bei 70 bar CO-Druck und 125°C Innentemp. (Außentemp. 150°C) behandelt. Nach Aufarbeitung und Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) erhielt man aus einer ersten Fraktion 0.23 g eines Gemischs aus **6b** und **15** (46 bzw. 23%) neben wenig **7b**. Diese Fraktion enthielt außerdem **13** (ca. 2%) und weitere, nicht identifizierte Produkte in geringerer Menge (NMR). Die zweite Fraktion ergab 0.06 g (15%) **9b** (IR, NMR).

5e) Bei 80°C und 80 bar CO-Druck in Benzol: Eine Lösung von 2.00 g (7.2 mmol) **7b** in 10 ml Benzol wurde 4 h bei 80°C und 80 bar CO-Druck gerührt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhielt man 2.10 g eines Gemisches aus **7b** und **8b** (3:1, NMR).

5f) Bei 100°C und 68 bar CO-Druck in Benzol: Eine Lösung von 2.00 g (7.1 mmol) des in Versuch 5c) erhaltenen Gemischs aus **7b** und **8b** wurde in 10 ml Benzol 65 h bei 100°C (120°C Außentemp.) und 68 bar CO-Druck umgesetzt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 1.13 g eines gelben Rohprodukts. Durch säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) ließen sich aus einer ersten Fraktion 0.53 g (55%) eines Gemisches aus **6b** und **15** (2:1, NMR) erhalten. Aus der zweiten Fraktion erhielt man 0.27 g (23%) **9b**. Aus dem Nachlauf wurden 0.21 g eines Substanzgemisches erhalten, das zum überwiegenden Teil das bereits in Versuch 5c) beschriebene Produkt unbekannter Struktur enthielt.

5g) Bei 100°C und 75 bar CO-Druck in Acetonitril: Analog Versuch 5c) wurden 0.50 g (1.8 mmol) **7b** in 15 ml Acetonitril 68 h bei 100°C und 75 bar CO-Druck umgesetzt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 0.05 g eines braunen Öls, das neben Eisencarbonyl-Komplexen mehrere Carbonylverbindungen enthielt [IR (Film) u. a. $\tilde{\nu} = 1758\text{ cm}^{-1}$, 1746, 1612].

5h) Bei 100°C und 73 bar CO-Druck in Tetrahydrofuran: Analog Versuch 5c) wurden 0.50 g (1.8 mmol) **7b** in 15 ml THF bei 100°C 69 h unter einem CO-Druck von 73 bar behandelt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 0.27 g eines gelben Rohprodukts, das mehrere Komponenten enthielt (DC), darunter **6b**, **15** und verschiedene Carbonylverbindungen [NMR, IR (Film) u. a. $\tilde{\nu} = 1771\text{ cm}^{-1}$, 1720].

6) Oxidative Zersetzung von **7b**

6a) Mit Ce(IV)-Salz: Unter Argon wurde 1.00 g (3.6 mmol) **7b** in 15 ml Diethylether und 35 ml Wasser gegeben. Unter Rühren wurde mit 3.30 g (6.0 mmol) Cer(IV)-ammonium-nitrat versetzt. Eine Kohlenmonoxid-Entwicklung war zu beobachten, und die wäßrige Phase entfärbte sich, während die organische Phase noch eine deutlich gelbe Farbe zeigte. Zur vollständigen Umsetzung des noch vorhandenen Ausgangsmaterials (DC) wurden weitere 3.30 g (6.0 mmol) Ce(IV)-ammonium-nitrat und nach abermaliger Entfärbung eine dritte Portion des Cer-Salzes zugegeben. Nach insgesamt 42 h war **7b** vollständig umgesetzt (DC) und die etherische Phase farblos. Danach wurde fünfmal mit je 15 ml Ether extrahiert, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 0.60 g eines Rohprodukts, das durch säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mit Hexan/Ether (1:1) 0.04 g (7%) **10b**, 0.35 g (54%) **18** und 0.10 g (29%) **19** ergab.

(1*R*,6*S*)-3,8,8-Trimethylbicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (**10b**): $[\alpha]_D^{20} = +154$ ($c = 0.267$, *n*-Hexan), >95% ee [NMR/Eu(hfc)₃]. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3030\text{ cm}^{-1}$, 3005, 2955, 2928, 2860, 1778, 1650, 1628, 1448, 1432. — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.00$ (s, 3H, 8- CH_3), 1.22 (s, 3H, 8- CH_3), 1.56–1.66 (m, 1H, 5-H), 1.78 (t, $J = 1.3$ Hz, 3H, 3- CH_3), 1.75–1.84 (m, 1H, 5-H), 2.07–2.21 (m, 2H, 4-H), 2.87 (≈t, $J =$ ca. 8 Hz, 1H, 6-H), 3.06 (dd, $J = 9.4/7.7$ Hz, 1H, 1-H), 5.44 (br. d, $J = 9.4$ Hz, 1H, 2-H). — ^{13}C -NMR (75.47

MHz, CDCl₃): δ = 17.5 (3-CH₃), 19.3 (C-5), 25.9 (8-CH₃), 29.6 (8-CH₃), 32.4 (C-4), 34.1 (C-8), 66.8 (C-6), 68.2 (C-1), 118.9 (C-2), 138.5 (C-3), 207.8 (C-7). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 164 [M⁺] (19), 149 (4), 136 (10), 121 (37), 109 (58), 94 (100), 77 (23), 67 (53), 41 (64).

C₁₁H₁₆O Ber. 164.12011 Gef. 164.11686 (MS)

(1*S*,5*R*)-2,2,5-Trimethyl-6-oxabicyclo[3.2.2]non-3-en-7-on (18): Schmp. 79–80°C, $[\alpha]_D^{20}$ = +47 (c = 0.47, *n*-Hexan), >95% ee [NMR/Eu(hfc)₃]. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3011 cm⁻¹, 2970, 2925, 2865, 1731, 1651, 1456. – CD (EtOH/MeOH, 4:1): λ_{\max} ($\Delta\epsilon$) = 196.4 (+14.2), 223.6 (+2.5). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.11 (s, 3H, 2-CH₃), 1.12 (s, 3H, 2-CH₃), 1.42 (s, 3H, 5-CH₃), 1.82–2.05 (m, 3H, 8,9-H), 2.11–2.21 (m, 1H, 8,9-H), 2.41 (m, 1H, 1-H), 5.35 (dd, 1H, J = 11.0/2.0 Hz, 3-H), 5.52 (d, 1H, J = 11.0 Hz, 4-H). – ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃, Breitbandentkopplung, Zuordnung durch 2D-¹³C,¹H-Korrelation und DEPT): δ = 18.8 (CH₂), 27.3 (CH₃), 28.5 (CH₃), 29.4 (CH₃), 34.8 (CH₂), 38.4 (C-2), 49.2 (C-1), 79.0 (C-5), 129.5 (C-3), 139.7 (C-4), 174.5 (C-7). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 180 [M⁺] (61), 137 (37), 121 (64), 109 (82), 98 (28), 93 (82), 83 (58), 69 (33), 55 (37), 43 (100).

C₁₁H₁₆O₂ (180.3) Ber. C 73.30 H 8.95 Gef. C 73.16 H 9.00

(1*S*,6*R*)-4,9,9-Trimethyl-7-oxabicyclo[4.2.1]non-4-en-8-on (19): Schmp. 57°C, $[\alpha]_D^{20}$ = +118 (c = 0.367, *n*-Hexan), >95% ee [NMR/Eu(hfc)₃]. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹, 2985, 2955, 2862, 1758, 1655, 1478, 1463, 1440, 1432. – CD (EtOH/MeOH 4:1): λ_{\max} ($\Delta\epsilon$) = 202.5 (+2.5), 232.0 (–0.9), 308.5 (–0.1). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.07 (s, 3H, 9-CH₃), 1.16 (s, 3H, 9-CH₃), 1.77 (t, J = 1.4 Hz, 3H, 4-CH₃), 1.90–2.09 (m, 3H, 2,3-H), 2.38–2.53 (m, 2H, 1,2-H), 4.35 (d, 1H, J = 7.0 Hz, 6-H), 5.44 (m, 1H, 2-H). – ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃, Breitbandentkopplung, Zuordnung durch DEPT): δ = 20.2 (4-CH₃), 25.7 (C-2), 26.7 (9-CH₃), 28.8 (9-CH₃), 30.7 (C-3), 41.1 (C-9), 52.1 (C-1), 86.1 (C-6), 120.8 (C-5), 143.8 (C-4), 180.3 (C-8). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 180 [M⁺] (71), 152 (9), 137 (20), 121 (43), 109 (56), 93 (56), 84 (49), 77 (28), 69 (99), 59 (34), 53 (24), 41 (100).

C₁₁H₁₆O₂ (180.3) Ber. C 73.30 H 8.95 Gef. C 73.17 H 8.93

6b) Mit Trimethylamin-*N*-oxid: Eine Lösung von 0.35 g (1.3 mmol) **7b** und 10 ml Benzol wurde mit 1.13 g (10.1 mmol) Trimethylamin-*N*-oxid versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nachdem keine Umsetzung zu beobachten war (DC), wurde 3 d zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen des schwarzen Reaktionsgemischs wurde mit Ether über Al₂O₃ (B 2–3) filtriert, und die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Man erhielt 0.16 g eines orangefarbenen, flüssigen Rohprodukts, das als Hauptkomponente **6b** enthielt (NMR). Die Bildung der Lactone **18** und **19** war dagegen nicht erkennbar (NMR).

7) Kontrollversuch zum thermischen Verhalten von **10b** in Gegenwart von Pentacarbonylisen: Eine Mischung von 72.5 mg (0.44 mmol) **10b** und 172.9 mg (0.88 mmol) Fe(CO)₅ in 5 ml Hexan wurde bei 20 bar CO-Druck 17 h bei 100°C (Innentemp.) gehalten. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemischs erhielt man das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

8) Kontrollversuch zum Verhalten von **9b** gegenüber Cer-ammonium-nitrat: Eine Lösung von 50 mg (0.30 mmol) **9b** in 5 ml Diethylether wurde mit 5 ml Wasser versetzt. Nach Zugabe von 0.34 g (0.60 mmol) Cer(IV)-ammonium-nitrat wurde ca. 12 h gerührt. Anschließend wurde extrahiert, getrocknet und eingeeengt. Man erhielt das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

9) Oxidative Umsetzung von **7b** in Gegenwart von Nucleophilen

9a) Mit Ce(IV)-Salz in absolutem Methanol: Zu einer Lösung von 1.00 g (3.6 mmol) **7b** in 10 ml absol. Methanol (Wassergehalt

nach Karl-Fischer 0.066%) wurde innerhalb 1 h eine Lösung von 9.00 g (16.4 mmol) Cer(IV)-ammonium-nitrat in 25 ml absol. Methanol getropft. Nach einer weiteren Stunde unter Rühren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Wasser versetzt und die Mischung mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 0.79 g eines braunen Öls, das eine Vielzahl von Komponenten enthielt (DC). Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (1:1) ließen sich 0.10 g (14%) **20** rein isolieren. In weiteren Fraktionen waren neben anderen Verbindungen auch die beiden Lactone **18** und **19** zu erkennen; ferner eine Substanz, die im Vergleich zu **20** eine zusätzliche Methanol-Einheit enthält (M⁺ m/z = 226).

(1*S*)-2,2,5-Trimethyl-3,5-cycloheptadien-1-carbonsäure-methylester (**20**): $[\alpha]_D^{20}$ = –62 (c = 0.394, *n*-Hexan), >95% ee [NMR/Eu(hfc)₃]. – 300-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.057 (s, 3H, 2-CH₃), 1.064 (s, 3H, 2-CH₃), 1.76 (m, 3H, 5-CH₃), 2.29–2.39 (m, 1H, sp³-CH), 2.47–2.57 (m, 2H, sp³-CH), 3.61 (s, 3H, OCH₃), 5.498 (s, 1H, sp²-CH), 5.501 (s, 1H, sp²-CH), 5.56 (m, 1H, sp²-CH). – 75.47-MHz-¹³C-NMR (CDCl₃, Breitbandentkopplung und DEPT): δ = 23.9 (2-CH₃), 25.8 (2-CH₃), 29.5 (5-CH₃), 29.7 (C-7), 39.0 (C-2), 50.7 (C-1), 51.1 (OCH₃), 126.1 (C-3 oder -6), 126.4 (C-6 oder -3), 131.2 (C-5), 142.3 (C-4), 175.3 (CO). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3000 cm⁻¹, 2960, 2939, 1732, 1629, 1465, 1448, 1431, 1154. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 194 (61) [M⁺], 179 (7), 163 (14), 147 (30), 135 (67), 119 (99), 107 (63), 93 (100), 79 (50), 65 (20), 43 (57).

C₁₂H₁₈O₂ Ber. 194.13092 Gef. 194.13072 (MS)

9b) In absolutem Methanol unter Zusatz von Methanolat: Zu einer Lösung von **7b** in Natrium-methanolat-Lösung (30% in Methanol) wurden jeweils 6 Äquivalente verschiedener Oxidationsmittel gegeben. Anschließend wurde 12 h gerührt, mit Wasser versetzt und extrahiert. Nach Trocknen und Einengen erhielt man eine gelbe Flüssigkeit, die ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen wurde. Dabei erhielt man: a) mit Cer(IV)-ammonium-nitrat ein Gemisch aus Cycloheptadien **20** und dem Ausgangsmaterial **7b** im Verhältnis 1:3, b) mit Cer(IV)-sulfat: das Ausgangsmaterial unverändert zurück, c) mit (festem) Eisen(III)-chlorid: **20** und das Ausgangsmaterial **7b** im Verhältnis 1:2.5, d) mit gelöstem Eisen(III)-chlorid (in Methanol): das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

11) Umsetzung von **8b** („in situ“) mit Cer(IV)-ammonium-nitrat: Eine Lösung von 0.80 g (2.9 mmol) **7b** in 10 ml Pentan wurde auf –10 bis –20°C abgekühlt. Nachdem man 1.5 h Kohlenmonoxid durch die Lösung geleitet hatte, wurden 9.90 g (18 mmol) Cer(IV)-ammonium-nitrat in 10 ml Wasser zugesetzt. Anschließend wurde noch 2 h bei 0°C und dann 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der Aufarbeitung (vgl. Versuch 6a) erhielt man 0.50 g (95%) eines Gemischs der Lactone **18** und **19** (2.5:1, NMR) als blaßgelben Feststoff. Säulenchromatographisch ließen sich **18** und **19** an Kieselgel mit Hexan/Ether (1:1) auftrennen. Die Bildung des Ketons **10b** ließ sich unter diesen Bedingungen nicht nachweisen.

CAS-Registry-Nummern

6b: 4497-92-1 / **7b**: 128551-14-4 / **8b**: 128551-15-5 / **9b**: 128551-09-7 / **10b**: 128551-10-0 / **11b**: 97763-43-4 / **12**: 128656-65-5 / **13**: 99-87-6 / **14**: 33519-41-4 / **15**: 498-15-7 / **16**: 51509-55-8 / **17**: 128656-66-6 / **18**: 128551-11-1 / **19**: 128551-12-2 / **20**: 128551-13-3 / Fe(CO)₅: 13463-40-6 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4 / Tricarbonylbis(cis-cycloocten)isen: 88657-71-0

¹⁾ ^{1a)} P. Eilbracht, R. Jelitte, L. Walz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3473. – ^{1b)} P. Eilbracht, R. Jelitte, P. Trabold, *Chem. Ber.* **119** (1986) 169. – ^{1c)} P. Eilbracht, C. Hittinger, K. Kufferath, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1071. – ^{1d)} P. Eilbracht, C. Hittinger, K. Kufferath,

- G. Henkel, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1079. — ^{1e)} P. Eilbracht, C. Hittinger, K. Kufferath, A. Schmitz, H.-D. Gilsing, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1089.
- ²⁾ B. F. G. Johnson, K. D. Karlin, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **145** (1978) C 23.
- ³⁾ ^{3a)} R. Aumann, J. Knecht, *Chem. Ber.* **109** (1976) 174. — ^{3b)} R. Aumann, *J. Organomet. Chem.* **47** (1973) C 29.
- ⁴⁾ C. Santelli-Rouvier, M. Santelli, J. P. Zahra, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1213.
- ⁵⁾ J. Rodriguez, P. Brun, B. Waegell, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1989**, 799, dort weitere Literatur.
- ⁶⁾ H. Fleckner, F.-W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2027.
- ⁷⁾ Analog zu **8b** lassen sich bei der Behandlung des Alkylsystems **7b** mit Triphenylphosphan oder Triethylphosphit stabilere Acylkomplexe erhalten. Deren weitere Umwandlung unter Kohlenmonoxid-Druck führt nach bisherigen Befunden zu keiner erkennbaren Steigerung der Carbonylierungsprodukte **9b** und **10b**. Die oxidative Zersetzung solcher phosphanmodifizierter Komplexe ergibt das gleiche Produktspektrum wie die analogen Tricarbonyl-eisen-Systeme, jedoch in deutlich veränderter Zusammensetzung, was auf Steuerungsmöglichkeiten durch die Liganden schließen läßt (P. Eilbracht und I. Winkels, unveröffentlicht).
- ⁸⁾ E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, S. 197, McGraw-Hill, New York 1962.
- ⁹⁾ K. Hayakawa, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **60** (1977) 1942.
- ¹⁰⁾ D. Wilhelm, J.-E. Bäckvall, R. E. Nordberg, T. Norin, *Organometallics* **4** (1984) 1296.
- ¹¹⁾ ^{11a)} A. J. Pearson, M. P. Burello, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1332. — ^{11b)} W. A. Donaldson, M. Ramaswamy, *Tetrahedron Lett.* **30** (1990) 1343.
- ¹²⁾ E. Weißberger, G. Page, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 147.

[177/90]