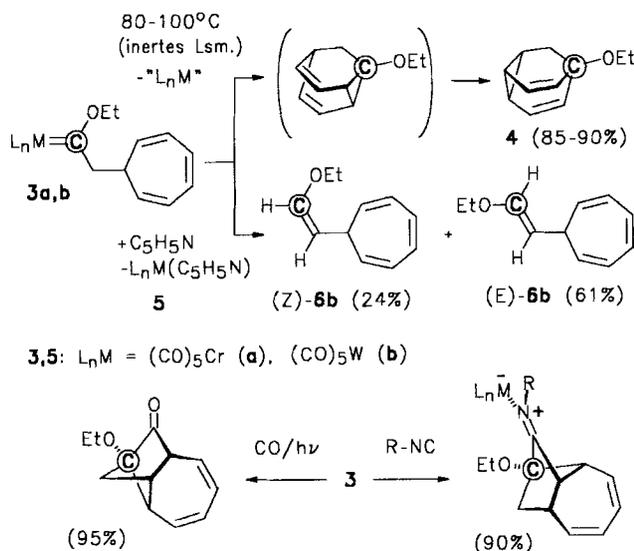




heitlichkeit der Produktbildung als auch die optimale Form der Rückgewinnung des Metallrestes. Obwohl schon lange bekannt ist<sup>[14]</sup>, daß (Ethoxy)methylcarben-Komplexe von Chrom und Wolfram zu Enolethern zerfallen, ist diese Reaktion als Syntheseschritt nur selten genutzt worden. Einer generellen Anwendung steht zunächst entgegen, daß  $\alpha$ -substituierte Methylcarben-Komplexe als polyfunktionelle Moleküle unter verschiedenen Rahmenbedingungen sehr unterschiedliche Produkte liefern: z. B. eliminieren [(Cycloheptatrienyl)methyl]carben-Komplexe **3a, b** bei 80–100°C in inertem Lösungsmittel das 4,5-Homotropyliiden **4** durch intramolekulare Cyclopropanierung<sup>[13]</sup> mit 85–90%, in Gegenwart von Pyridin hingegen die Enolether (Z)- und (E)-**6b** mit 85% Gesamtausbeute (Schema 2). Andererseits führt die Liganden-Abspaltung aus **3a, b** durch Photolyse in Gegenwart von CO unter Cyclocarbonylierung zur Bildung von 9-Ethoxytricyclo[5.3.0.0<sup>2,9</sup>]deca-3,5-dien-8-on mit 95% Ausbeute<sup>[15]</sup> oder die Liganden-Abspaltung mit einem Isocyanid zu 9-Ethoxy-10-iminotricyclo[5.3.0.0<sup>2,9</sup>]deca-3,5-dien-Komplexen mit ca. 90% Ausbeute<sup>[15]</sup> (Schema 2). Da bei der Liganden-Abspaltung aus **3** mit Pyridin die Baseninduzierte Wasserstoff-Übertragung zu **6b** der intramolekularen Cyclopropanierung zu **4** deutlich den Rang abläuft, wurden zunächst Rahmenbedingungen für einen möglichst chemoselektiven Verlauf dieser Reaktion im Hinblick auf ihre potentielle Anwendung bei Synthesen ermittelt.

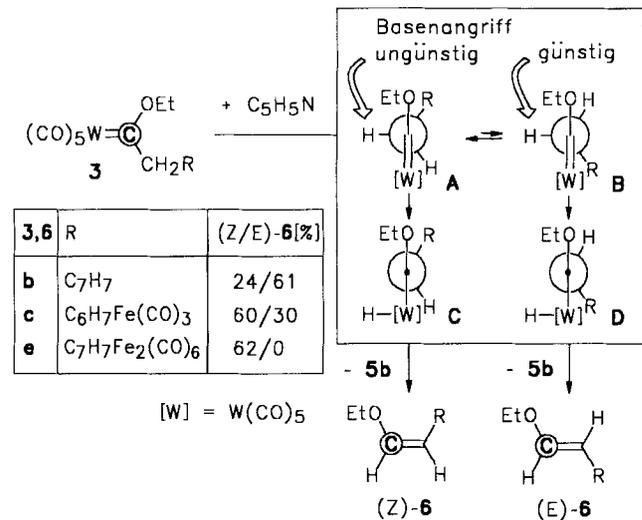
Schema 2. Einfluß von Pyridin, Kohlenmonoxid und Isocyaniden auf den Verlauf der Eliminierung des [(Cycloheptatrienyl)methyl]carben-Liganden aus **3a, b**



Die Basen-Induktion bei der Eliminierung von Enolethern **6** aus Methylcarben-Komplexen **3** legt die Vorstellung nahe, daß ein  $\alpha$ -Wasserstoffatom unter Vermittlung der Base zunächst auf den Metallrest und dann durch reduktive Eliminierung einer Metallhydrid-Zwischenstufen **C, D** unter Retention auf das Carbenkohlenstoffatom übertragen wird. Geht man davon aus, daß die Deprotonierung von **3** aus den Konformationen **A** oder **B** eine bestmögliche Stabilisierung der Anionen ermöglicht, so würde das (Z/E)-

Verhältnis von **6** durch das Zusammenspiel zweier gegenläufiger Effekte bestimmt: zum einen durch den unterschiedlichen Energiegehalt von **A** und **B** und zum anderen durch die geringere sterische Hinderung bei der Deprotonierung der energetisch weniger günstigen Form **B** (Schema 3). Demnach sollte die Base nicht nur die Chemo-, sondern auch die Stereoselektivität der Liganden-Eliminierung aus **3** beeinflussen. Mit Pyridin erhält man aus **3a, b** (Z)/(E)-**6b** = 2:5, aus **3c** jedoch (Z)/(E)-**6c** = 2:1, aus **3e** nur noch (Z)-**6e** (Schema 3). Dies zeigt, daß mit zunehmendem Raumbedarf von R das Isomeren-Verhältnis von **6** zugunsten der (Z)-Form verschoben wird.

Schema 3. Einfluß thermodynamischer (Konformerengleichgewicht A/B) und kinetischer Faktoren (sterische Hinderung beim Basenangriff) auf das (E/Z)-Verhältnis der aus **3** eliminierten Enolether **6**

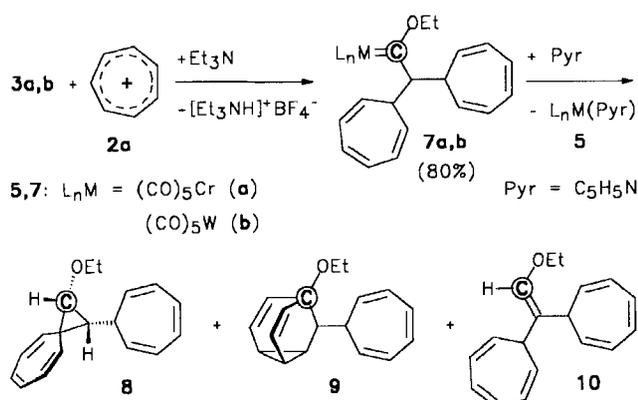


### Spirocyclopropan **8** durch $\beta$ -Wasserstoff-Übertragung von **7a, b**

Anders als bei  $\alpha$ -mono- ist bei  $\alpha$ -disubstituierten Methylcarben-Komplexen **7** die Eliminierung von Enolethern deutlich erschwert. Welche Rolle dabei konformative Effekte spielen, zeigen die Konkurrenz-Reaktionen an **7a, b** (Schema 4). Die Thermolyse dieser Verbindungen in Gegenwart von Pyridin liefert den Enolether **10** in nur geringem Maß, als Hauptprodukt jedoch das Spirocyclopropan **8** neben wenig 4,5-Homotropyliiden **9**. Durch die Einführung eines zweiten  $\alpha$ -Substituenten in **3a, b** und die damit verbundene Konformationsänderung wird die Übertragung eines  $\beta$ -Wasserstoffatoms auf das Carbenkohlenstoffatom begünstigt, was zur bevorzugten Eliminierung eines Spirocyclopropan **8** führt.

CH-Insertionen unter Übertragung eines  $\beta$ -Wasserstoffatoms auf das Carbenkohlenstoffatom sind an stabilen Carbenkomplexen bisher nur selten beobachtet worden<sup>[16,17,18]</sup>. Bei **7a, b** wird dieser Prozeß einerseits durch die hohe Stabilität des Tropylium-Kations<sup>[17]</sup>, andererseits auch durch konformative Effekte begünstigt. Die Bedeutung letzterer erhellt schon daraus, daß speziell dieser Zerfallsweg bei  $\alpha$ -

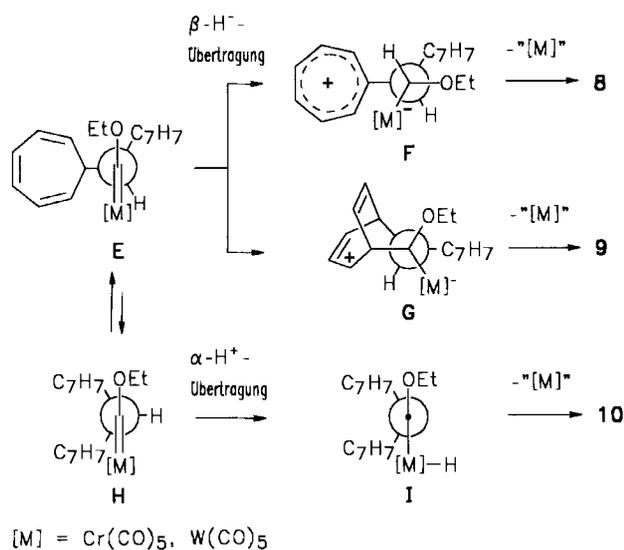
Schema 4. Eliminierung des Spirocyclopropan **8** neben dem 4,5-Homotropyliden **9** und dem Enolether **10** aus  $\alpha$ -disubstituierten Methylcarben-Komplexen **7a, b**



7	5[%]	8 / 9 / 10[%]	Rkts.bedingungen
a	90	60/24/6	80°C, 60 min
b	92	85/ 5/2	110°C, 30 min

monosubstituierten Derivaten **3a, b** nicht beschriftet wird (s.o.). Für eine intramolekulare Hydrid-Übertragung aus der Cycloheptatrienyl-Einheit ist die Konformation **E** erforderlich, die eine optimale Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der  $\beta$ -CH-Einheit mit dem Carbenzentrum ermöglicht. Gleichzeitig weist **E** von allen denkbaren Konformationen die geringstmögliche sterische Wechselwirkung der Substituenten am  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoffatom von **7** auf und ist daher vermutlich stark populiert. Ein zunächst entstehendes Zwitterion **F** würde bei Abspaltung des Metallrests unmittelbar die Spiroverbindung **8** liefern (Schema 5). Außer für eine Hydrid-Übertragung bietet **E** auch die geometrische Voraussetzung für die Eliminierung des 4,5-Homotropylidens **9** über ein Zwitterion **G**, das bei der Addition des Carbenkohlenstoffatoms an das  $\pi$ -System der Cycloheptatrienyl-Einheit entsteht. Andererseits ist die Eliminierung

Schema 5. Überlegungen zum Einfluß konformativer Effekte auf die Eliminierung von **8, 9** und **10** aus **7a, b**



eines Enolethers **10** über das Metallhydrid **I** durch sterische Wechselwirkung in **H** stark erschwert.

### Spektroskopie von **8, 9** und **10**

**10** zeigt in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zwei unterschiedliche Cycloheptatrienyl-Ringe mit jeweils paarweise chemisch äquivalenten Ringpositionen sowie zusätzlich die Kohlenstoff-Signale eines Enolethers ( $=\text{CHOEt}$  bei  $\delta = 155.1$ ,  $\text{C}=\text{CHOEt}$  bei  $120.9$ ).

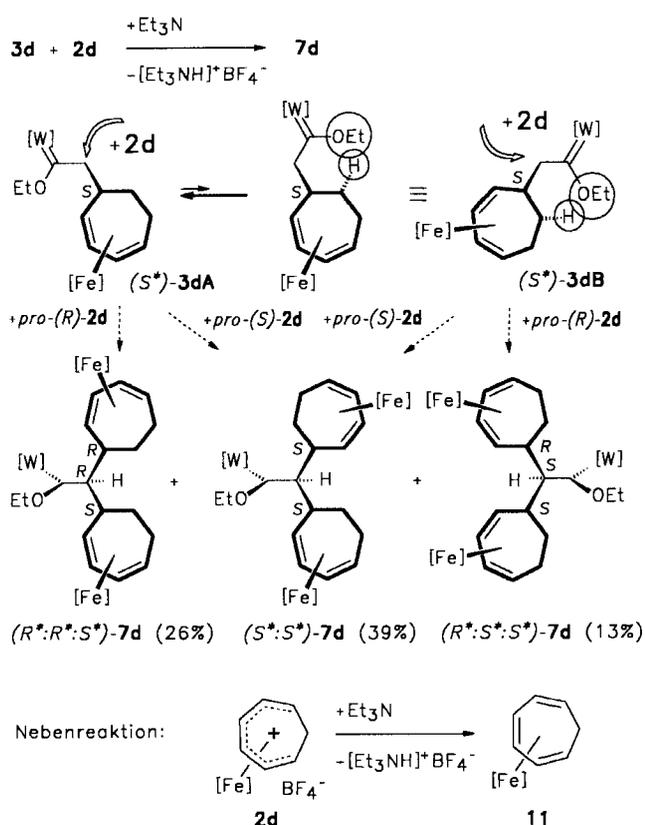
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **8** erkennt man unschwer die Protonen-Kopplungsmuster eines Cycloheptatrienyl- sowie eines Cycloheptatrienyliden-Rings mit jeweils diastereotopen Ringpositionen.  $^3J = 6.7$  Hz im Cyclopropanring scheint zunächst auf die *trans*-Konfiguration hinzudeuten; NOE-Messungen erbrachten jedoch eine positive Wechselwirkung von 1-H mit 2-H sowie mit 4-H und  $\text{OCH}_2$ ; ferner von 2-H mit 1-H, 2'-H, 7'-H und 4-H. Daraus läßt sich nicht nur die *syn*-Stellung der Cyclopropylprotonen, sondern auch die *anti*-Stellung von 4-H zu 1-OEt ableiten. Offensichtlich ist die  $^3J$ -*cis*-Kopplung im Cyclopropanring durch die 1-OEt-Gruppe stark erniedrigt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **9** läßt sich ein Cycloheptatrienyl-Ring anhand des  $^1\text{H}$ -Kopplungsmusters sowie der chemischen Verschiebungen leicht zuordnen. Die sechs Gerüstpositionen des 4,5-Homotropylidens bilden aufgrund der Chiralität des Moleküls drei diastereotope Kernpaare, wobei die Signale der „terminalen“ Kohlenstoffatome (C-4 und C-6 bzw. C-2 und C-8) bei 20°C jeweils dynamisch verbreitert, die der mittleren Kohlenstoffatome (C-3 und C-7) hingegen scharf sind. Offensichtlich isomerisiert das zunächst entstehende 1-Ethoxyhomotropyliden durch Cope-Umlagerung spontan zum 5-Ethoxy-Derivat<sup>[13]</sup>, wie das Kopplungsmuster des Cyclopropanrings zeigt.

### Dreikernige Methylcarben-Komplexe **7c**

Konformations-Effekte zeigen sich auch bei der Zweitsubstitution am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom von **3**. Setzt man **3c** in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{N}$  mit den kationischen Olefinkomplexen **2c** um, so entstehen die dreikernigen Carbenkomplexe **7c**. Diese weisen jeweils drei Chiralitätszentren auf, bilden jedoch aufgrund ihrer besonderen Symmetrieeigenschaften insgesamt nur drei Enantiomerenpaare: eine Racem- sowie zwei Mesoformen. Laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beträgt das Produktverhältnis ( $R^*:R^*:S^*$ )-**7c**:( $S^*:S^*$ )-**7c**:( $R^*:S^*:S^*$ )-**7c** = 5:4:1 (Gesamtausbeute 96%). Wir konnten alle drei Verbindungen durch fraktionierende Kristallisation rein erhalten und deren relative Konfigurationen spektroskopisch zuordnen, da die beiden carbocyclischen Sechsringe der Mesoformen ( $R^*:R^*:S^*$ )-**7c** und ( $R^*:S^*:S^*$ )-**7c** (erwartungsgemäß) jeweils paarweise isochrone Wasserstoff- und Kohlenstoffatome zeigen, wohingegen bei ( $S^*:S^*$ )-**7c** die entsprechenden Kerne aufgrund ihrer Diastereotopie als Signalpaare beobachtet werden. Zur Unterscheidung von ( $R^*:R^*:S^*$ )-**7c** und ( $R^*:S^*:S^*$ )-**7c** wurde erstere Verbindung durch eine Kristallstruktur-Analyse charakterisiert (Abb. 1). Diagnostisch nützlich ist die Unterscheidung der drei Komplexe anhand der Lage des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals von



Schema 7. Konfiguration und Produktverteilung der dreikernigen Methylcarben-Komplexe **7d** sowie Überlegungen zu deren Bildungsweise



bend mit Petrolether/Dichlormethan (95:5) gelbes **3c** ( $R_f = 0.4$  in Petrolether/Dichlormethan 95:5, 330 mg, 54%, entsprechend 71% bezogen auf umgesetztes **1b**, gelbe Kristalle aus Petrolether bei  $-78^\circ\text{C}$ , Schmp.  $155^\circ\text{C}$ ), dann mit Petrolether/Dichlormethan (7:3) das gelborangefarbene 5:4:1-Diastereomeren-Gemisch (laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches in  $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz) aus ( $R^*:R^*:S^*$ )-**7c**, ( $S^*:S^*$ )-**7c** und ( $R^*:S^*:S^*$ )-**7c** ( $R_f = 0.3$  in Petrolether/Dichlormethan 95:5, 162 mg, 19%, entsprechend 25% bezogen auf umgesetztes **1b**). Zur Gewinnung ausschließlich von **7c** werden 396 mg (1.00 mmol) **1b** mit 918 mg (3.00 mmol) **2c** in einem 50-ml-Kolben mit 3.00 mmol Triethylamin umgesetzt. Es entsteht eine zunächst klare Lösung, aus der sich **7c** allmählich als Öl abscheidet. Man versetzt mit 20 ml Ether und 1 ml Wasser, dekantiert die organische Phase, dampft ein ( $20^\circ\text{C}$ , 15 Torr) und versetzt mit 20 ml Petrolether. Nach kurzzeitigem Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Filtern erhält man bei  $-20^\circ\text{C}$  orangefarbene Kristalle eines 5:4:1-Diastereomeren-Gemisches (s.o.) von **7c** (500 mg, 60%). Die Mutterlauge enthält weiteres **7c** (300 mg, 36%). Durch fraktionierende Kristallisation bei  $-20^\circ\text{C}$  läßt sich die schwerer lösliche „meso-1“-Form ( $R^*:R^*:S^*$ )-**7c** in Form honiggelber, glänzender Kristalle abtrennen und durch Umkristallisieren aus Petrolether rein erhalten (Schmp.  $129^\circ\text{C}$ ). Die Konfiguration dieser Verbindung wurde anhand einer Kristallstruktur-Analyse bestimmt. Aus der Mutterlauge scheiden sich hellgelbe kugelförmige Kristalle von ( $S^*:S^*$ )-**7c** (Schmp.  $139^\circ\text{C}$ ) und ebenfalls hellgelbe, jedoch glänzende Kristalle der „meso-2“-Form ( $R^*:S^*:S^*$ )-**7c** (Schmp.  $130^\circ\text{C}$ ) ab, die mechanisch getrennt wurden.

**3c**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.38$  (1 H, ddd,  $^3J = 6.5$  und  $4.0$  Hz,  $^4J = 1.5$ , 4'-H),  $5.27$  (1 H, dd,  $^3J = 6.3$  und  $4.0$  Hz, 3'-H),  $4.87$

(2 H, q,  $\text{OCH}_2$ ),  $3.20$  und  $3.00$  (je 1 H, je dd, AB-System  $^2J = 15.7$  Hz,  $^3J = 5.8$  bzw.  $8.7$ , diastereotope 2- $\text{CH}_2$ ),  $3.05$  (1 H, ddd,  $^3J = 6.5$ ,  $4.2$  und  $2.0$  Hz, 5'-H),  $2.92$  (1 H, ddd,  $^3J = 6.3$  und  $1.5$  Hz,  $^4J = 1.5$ , 2'-H),  $2.56$  (1 H, dddd,  $^3J = 10.5$ ,  $8.7$ ,  $5.8$ ,  $3.5$  und  $1.5$  Hz, 1'-H),  $1.96$  (1 H, ddd,  $^2J = 15.2$  Hz,  $^3J = 10.5$  und  $4.2$ , 6'-H *endo*),  $1.60$  (3 H, t,  $\text{CH}_3$ , Et),  $1.18$  (1 H, ddd,  $^2J = 15.2$  Hz,  $^3J = 3.5$  und  $2.0$ , 6'-H *exo*). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 332.8$  ( $\text{W}=\text{C}$ ),  $213.2$  [ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ],  $204.6$  und  $198.4$  [1:4, *trans*- und *cis*-CO,  $\text{W}(\text{CO})_5$ ],  $87.4$  (CH, C-4'),  $86.0$  (CH, C-3'),  $82.6$  ( $\text{OCH}_2$ ),  $75.6$  (2- $\text{CH}_2$ ),  $67.1$  (CH, C-5'),  $37.0$  (CH, C-1'),  $31.3$  ( $\text{CH}_2$ , C-6'),  $15.3$  ( $\text{CH}_3$ , Et). – IR (Hexan),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu} = 2071.5$  (30),  $2050.3$  (60),  $1982.8$  (90),  $1957.7$  (70),  $1944.2$  (100) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. – MS (70 eV),  $m/z$  (%)  $^{184}\text{W}$ :  $614$  (10) [ $\text{M}^+$ ],  $586$  (8),  $558$  (10),  $530$  (6),  $502$  (8),  $474$  (8),  $418$  (10),  $390$  (20) [ $\text{M}^+ - 8 \text{CO}$ ],  $57$  (100). –  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{FeO}_9\text{W}$  (614.0): ber. C 35.21, H 2.30; gef. C 35.30, H 2.35.

( $R^*:R^*:S^*$ )-**7c**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.38$  (2 H isochron, ddd,  $^3J = 6.0$  und  $4.0$  Hz,  $^4J = 1.0$ , 2 4'-H),  $5.32$  (2 H isochron, ddd,  $^3J = 6.0$  und  $4.0$  Hz,  $^4J = 1.0$ , 2 3'-H),  $4.95$  (2 H, q,  $\text{OCH}_2$ ),  $3.75$  (1 H, dd,  $^3J = 6.4$  Hz, 2-H),  $3.03$  (2 H isochron, ddd,  $^3J = 6.0$ ,  $4.2$  und  $1.0$  Hz, 2 5'-H),  $2.85$  (2 H isochron, ddd,  $^3J = 6.0$  und  $2.5$  Hz,  $^4J = 1.0$ , 2 2'-H),  $2.36$  (2 H isochron, dddd,  $^3J = 10.5$ ,  $6.4$ ,  $4.3$  und  $2.5$  Hz, 2 1'-H),  $1.75$  (2 H isochron, ddd,  $^2J = 14.8$  Hz,  $^3J = 10.5$  und  $4.2$ , 2 6'-H *endo*),  $1.65$  (3 H, t,  $\text{CH}_3$ , Et),  $1.43$  (2 H isochron, dd,  $^2J = 14.8$  Hz,  $^3J = 4.3$ , 2 6'-H *exo*). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 340.7$  ( $\text{W}=\text{C}$ ),  $211.5$  [2  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ],  $202.6$  und  $197.2$  [1:4, *trans*- und *cis*-CO,  $\text{W}(\text{CO})_5$ ],  $86.0$  (2 CH isochron, 2 C-4'),  $84.9$  (2 CH isochron, 2 C-3'),  $84.7$  (CH, C-2),  $80.7$  ( $\text{OCH}_2$ ),  $63.8$  (2 CH isochron, 2 C-5'),  $58.6$  (2 CH isochron, 2 C-2'),  $40.0$  (2 CH isochron, 2 C-1'),  $27.7$  (2  $\text{CH}_2$  isochron, 2 C-6'),  $14.7$  ( $\text{CH}_3$ , Et). – IR (Hexan),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu} = 2069.6$  (30),  $2048.4$  (60),  $1980.9$  (100),  $1946.2$  (70) breit [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. – MS (70 eV),  $m/z$  (%)  $^{184}\text{W}$ :  $832$  (10) [ $\text{M}^+$ ],  $776$  (8),  $720$  (10),  $692$  (8),  $664$  (6),  $636$  (4),  $608$  (20) [ $\text{M}^+ - 8 \text{CO}$ ],  $55$  (100). –  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{W}$  (832.0): ber. C 38.98, H 2.42; gef. C 38.88, H 2.62.

Tab. 1. Daten zur Kristallstrukturanalyse von ( $R^*:R^*:S^*$ )-**7c**<sup>[a]</sup>

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{W}$ ; Molmasse  $832 \text{ g mol}^{-1}$ , Kristalldimensionen  $0.15 \times 0.22 \times 0.23 \text{ mm}$ ,  $a = 17.658(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.2361(3)$ ,  $c = 12.867(3)$ ,  $\beta = 97.37(2)^\circ$ ,  $V = 2982.5 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ , Dichte<sub>rechnet</sub> =  $1.85 \text{ g cm}^{-3}$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ , Meßtemperatur  $293 \text{ K}$ , Diffraktometer Siemens-P3-Vierkreisdiffraktometer, Meßmethode  $\omega$ -scan, Meßbereich  $4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ , Meßgeschwindigkeit  $3-29^\circ$  (intensitätsabhängig), Zahl der gemessenen unabhängigen Reflexe 6552, Zahl der Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  4569, Strukturlösung Patterson (SHELXTL-plus), Verfeinerung kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Nicht-Wasserstoffatome aus  $E$ -map; H-Atome berechnet mit fixiertem  $U = 1.2 \times U(\text{C})$ ,  $R_1 = 0.0408$ ,  $R_2 = 0.0359$

<sup>[a]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57797, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

( $S^*:S^*$ )-**7c**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.42$ ,  $5.35$ ,  $5.32$  und  $5.25$  (je 1 H, je m, 2 4'-H und 2 3'-H),  $4.95$  (2 H, q,  $\text{OCH}_2$ ),  $3.70$  (1 H, dd,  $^3J = 8.0$  und  $5.8$  Hz, 2-H);  $3.12$ ,  $3.05$ ,  $3.00$  und  $2.85$  (je 2 H, je m, 2 2'-H und 2 5'-H),  $2.48$  und  $2.22$  (je 1 H, je m, 2 1'-H),  $1.88$  und  $1.80$  (je 1 H, je m, je 6'-H *endo*),  $1.60$  (3 H, t,  $\text{CH}_3$ , Et),  $1.55$  und  $1.35$  (je 1 H, je m, je 6'-H *exo*). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 342.0$  ( $\text{W}=\text{C}$ ),  $211.7$  [2  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ],  $202.7$  und  $197.7$  [1:4, *trans*- und *cis*-CO,  $\text{W}(\text{CO})_5$ ],  $86.4$  und  $85.8$  (je CH, je C-4'),  $85.1$  und  $84.9$  (je CH, je C-3'),  $83.9$  (CH, C-2),  $80.9$  ( $\text{OCH}_2$ ),  $64.2$  und  $62.9$  (je CH, je C-5'),  $59.6$  und  $58.9$  (je CH, je C-2'),  $41.4$  und  $40.1$  (je CH, je C-1'),

27.7 und 28.1 (je CH<sub>2</sub>, je C-6'), 15.0 (CH<sub>3</sub>, Et). – IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2069.6 (30), 2048.4 (60), 1982.8 (100), 1944.2 (70) breit [v(C=O)]. – MS (70 eV), *m/z* (%) <sup>184</sup>W: 832 (10) [M<sup>+</sup>], 776 (8), 720 (10), 692 (8), 664 (6), 636 (4), 608 (20) [M<sup>+</sup> – 8 CO], 55 (100). – C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>12</sub>W (832.0): ber. C 38.98, H 2.42; gef. C 38.90, H 2.71.

(R\*:S\*:S\*)-7c: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.30 (4H, m, 2 isochrone 3'-H und 2 isochrone 4'-H), 4.80 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 3.60 (1H, dd, <sup>3</sup>J = 6.4 und 6.4 Hz, 2-H), 3.02 (4H, m, 2 isochrone 5'-H und 2 isochrone 2'-H), 2.30 (2H isochron, m, 2 1'-H), 1.85 (2H, ddd, <sup>2</sup>J = 14.8 Hz, <sup>3</sup>J = 10.5 und 4.2, 2 isochrone 6'-H *endo*), 1.65 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et), 1.15 (2H, dd, <sup>2</sup>J = 14.8 Hz, <sup>3</sup>J = 4.3, 2 isochrone 6'-H *exo*). – IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2069.6 (25), 2048.0 (60), 1982.5 (100), 1944.2 (70) breit [v(C=O)]. – MS (70 eV), *m/z* (%) <sup>184</sup>W: 832 (10) [M<sup>+</sup>], 776 (8), 720 (10), 692 (8), 664 (6), 636 (4), 608 (20) [M<sup>+</sup> – 8 CO], 55 (100). – C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>12</sub>W (832.0): ber. C 38.98, H 2.42; gef. C 38.96, H 2.61.

Pentacarbonyl[1-ethoxy-2-{tricarbonyl(2,4-cycloheptadien-1-yl)eisen}ethyliden]wolfram [(S\*)-3d] und Pentacarbonyl[1-ethoxy-2,2-bis{tricarbonyl(2,4-cycloheptadien-1-yl)eisen}ethyliden]wolfram[(R\*:R\*:S\*)-7d, (S\*:S\*)-7d und (R\*:S\*:S\*)-7d] und Tricarbonyl(cycloheptatrien)eisen (11): Die relativen Anteile an (S\*)-3d und 7d lassen sich durch die Reaktionsbedingungen beeinflussen. Zur Gewinnung von möglichst viel (S\*)-3d werden 396 mg (1.00 mmol) 1b<sup>3</sup> und 638 mg (2.00 mmol) 2d in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß in 1 ml trockenem THF suspendiert. Dazu tropft man unter lebhaftem Rühren bei 20°C gleichmäßig in ca. 5 min 2 ml einer 1 M Lösung von Triethylamin in trockenem THF. Nach 30 min erhält man eine klare gelbe Lösung. Man dampft ein (20°C, 20 Torr), nimmt in 1 ml Toluol auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 2 cm). Mit Petrolether eluiert man blaßgelbes 11 (40 mg, 17%, eventuell neben Spuren von nicht-umgesetztem 1b), anschließend mit Petrolether/Dichlormethan (95:5) (S\*)-3d (R<sub>f</sub> = 0.4, 400 mg Rohprodukt, daraus 370 mg, 59%, gelbe Kristalle aus Petrolether bei -78°C, Schmp. 91°C), dann mit Petrolether/Dichlormethan (7:3) ein 2:3:1-Diastereomeren-Gemisch aus 7d (R<sub>f</sub> = 0.3, 80 mg, 8%). Zur Gewinnung höherer Anteile an 7d werden 396 mg (1.00 mmol) 1b und 1276 mg (4.00 mmol) 2d mit 4 ml einer 1 M Lösung von Triethylamin in trockenem THF umgesetzt. In diesem Fall erhält man nach Auftrennung an Kieselgel 320 mg (73%) 11, 200 mg (32%) (S\*)-3d und 660 mg (77%) 7d. Letzteres liegt als Diastereomeren-Gemisch (R\*:R\*:S\*)-7d:(S\*:S\*)-7d:(R\*:S\*:S\*)-7d = 2:3:1 (laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum) vor. Aus diesem kristallisieren aus Petrolether/Ether (20:1) bei -20°C gelbe Kristalle (100 mg) der „*meso*-1“-Form (R\*:R\*:S\*)-7d (Schmp. 130°C, nach nochmaligem Umkristallisieren aus Petrolether bei -15°C). Aus der Mutterlauge erhält man nach längerem Stehenlassen bei -15°C als weitere hellgelbe Kristallfraktion zunächst die *racem*-Form (S\*:S\*)-7d (Schmp. 114°C) und anschließend honiggelbe Kristalle der „*meso*-2“-Form (R\*:S\*:S\*)-7d (Schmp. 127°C).

[(S)-3d]: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.28 (2H, m, 3',4'-H), 4.90 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 3.20 und 3.05 (je 1H, je dd, AB-System <sup>2</sup>J = 15.2 Hz, <sup>3</sup>J = 7.5 bzw. 6.5, diastereotope 2-CH<sub>2</sub>), 3.02 (1H, ddd, <sup>3</sup>J = 7.0, 6.4 und 3.7 Hz, 5'-H), 2.62 (1H, „d“, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2'-H), 2.55 (1H, ddd, <sup>3</sup>J = 12.8, 7.5 und 6.5 Hz, 1'-H), 2.05 (1H, dddd, <sup>2</sup>J = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J = 6.4, 4.2 und 3.4, 6'-H *exo*), 1.90 (1H, ddd, <sup>2</sup>J = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J = 12.9 und 3.7, 6'-H *endo*), 1.68 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et), 1.35 (1H, dd, <sup>2</sup>J = 13.4 Hz, <sup>3</sup>J = 3.4, 7'-H *endo*), 1.00 (1H, dddd, <sup>2</sup>J = 13.4 Hz, <sup>3</sup>J = 12.9, 12.8 und 4.2, 7'-H *exo*). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 333.3 (W=C), 211.3 [Fe(CO)<sub>3</sub>], 203.2 und 197.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)<sub>5</sub>], 88.7 (CH, C-4'), 86.9 (CH,

C-3'), 80.6 (OCH<sub>2</sub>), 75.3 (2-CH<sub>2</sub>), 62.3 (CH, C-5'), 58.9 (CH, C-2'), 38.3 (CH, C-1'), 30.0 (CH<sub>2</sub>, C-6'), 28.2 (CH<sub>2</sub>, C-7'), 14.5 (CH<sub>3</sub>, Et). – IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2071.5 (30), 2048.4 (60), 1979.0 (90), 1957.7 (70), 1944.2 (100) [v(C=O)]. – MS (70 eV), *m/z* (%) <sup>184</sup>W: 628 (10) [M<sup>+</sup>], 600 (10), 572 (20), 488 (20) [M<sup>+</sup> – 5 CO], 460 (15), 432 (20), 404 (15) [M<sup>+</sup> – 8 CO], 57 (100). – C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>FeO<sub>9</sub>W (628.0): ber. C 36.34, H 2.57; gef. C 36.30, H 2.35.

(R\*:R\*:S\*)-7d: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.38 (2H isochron, dd, <sup>3</sup>J = 7.0 und 4.9 Hz, 2 4'-H), 5.37 (2H isochron, dd, <sup>3</sup>J = 7.2 und 4.9 Hz, 2 3'-H), 4.95 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 3.80 (1H, dd, <sup>3</sup>J = 6.1 und 6.1 Hz, 2-H), 3.03 (2H isochron, dd, <sup>3</sup>J = 7.0 und 6.5 Hz, 2 5'-H), 2.65 (2H isochron, d, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2 2'-H), 2.30 (2H isochron, dd, <sup>3</sup>J = 12.5 und 6.1 Hz, 2 1'-H), 2.12 (2H isochron, ddd, <sup>2</sup>J = 14.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.5 und 3.5, 2 6'-H *exo*), 1.83 (2H isochron, ddd, <sup>2</sup>J = 14.1 Hz, <sup>3</sup>J = 12.8 und 2.5, 2 6'-H *endo*), 1.65 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et), 1.52 (2H, dd, <sup>2</sup>J = 14.0 Hz, <sup>3</sup>J = 2.5, 2 isochrone 7'-H *endo*), 0.95 (2H, dddd, <sup>2</sup>J = 14.0 Hz, <sup>3</sup>J = 12.8, 12.5 und 3.5, 2 isochrone 7'-H *exo*). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 337.4 (W=C), 211.2 [2 Fe(CO)<sub>3</sub>], 202.8 und 197.2 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)<sub>5</sub>], 88.9 (2 CH isochron, 2 C-4'), 87.7 (2 CH isochron, 2 C-3'), 87.0 (CH, C-2), 80.8 (OCH<sub>2</sub>), 63.4 (2 CH isochron, 2 C-5'), 58.8 (2 CH isochron, 2 C-2'), 39.5 (2 CH isochron, 2 C-1'), 30.0 (2 CH<sub>2</sub> isochron, 2 C-6'), 26.7 (2 CH<sub>2</sub> isochron, 2 C-7'), 14.7 (CH<sub>3</sub>, Et). – IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2069.6 (30), 2046.5 (60), 1979.0 (100), 1955.8 (50), 1942.3 (70) breit [v(C=O)]. – MS (70 eV), *m/z* (%) <sup>184</sup>W: 860 (5) [M<sup>+</sup>], 804 (8), 776 (10), 748 (8), 692 (6), 636 (4) [M<sup>+</sup> – 8 CO], 55 (100). – C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>12</sub>W (860.1): ber. C 40.50, H 2.81; gef. C 40.55, H 3.05.

(S\*:S\*)-7d: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.32 und 5.28 (je 2H, je m, 2 4'-H und 2 3'-H), 4.93 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 3.68 (1H, dd, <sup>3</sup>J = 6.2 und 5.8 Hz, 2-H); 3.18 und 2.82 (je 1H, je d breit, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, je 2'-H), 3.18 und 3.08 (je 1H, je t breit, <sup>3</sup>J = 6.1 und ca. 5 Hz, je 5'-H), 2.28 und 2.21 (je 1H, je m, 2 1'-H), 2.20 und 2.05 (je 1H, je „d“ breit, je 6'-H *exo*), 1.90 und 1.85 (je 1H, je „t“ breit, je 6'-H *endo*), 1.62 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et), 1.55 und 1.20 (je 1H, je m, je 7'-H *endo*), 1.20 und 1.00 (je 1H, je „q“ breit, je 7'-H *exo*). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 338.1 (W=C), 211.5 und 211.3 [2 diastereotope Fe(CO)<sub>3</sub>], 202.9 und 197.4 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)<sub>5</sub>], 89.4 (2 CH, je C-4'), 87.4 (2 CH, je C-3'), 86.9 (CH, C-2), 80.9 (OCH<sub>2</sub>), 64.1, 59.3, 59.1 und 58.7 (je CH, 2 C-2' und 2 C-5'), 39.9 und 39.7 (je CH, je C-1'); 30.4, 29.5, 29.4 und 26.9 (je CH<sub>2</sub>, 2 C-6' und 2 C-7'), 14.9 (CH<sub>3</sub>, Et). – IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2069.6 (26), 2046.5 (60), 1979.0 (100), 1955.8 (50), 1942.3 (70) breit [v(C=O)]. – MS (70 eV), *m/z* (%) <sup>184</sup>W: 860 (10) [M<sup>+</sup>], 804 (10), 776 (10), 748 (5), 692 (5), 636 (5) [M<sup>+</sup> – 8 CO], 55 (100). – C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>12</sub>W (860.1): ber. C 40.50, H 2.81; gef. C 40.60, H 2.91.

(R\*:S\*:S\*)-7d: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.41 und 5.38 (je 2H isochron, je m, 2 3'-H und 2 4'-H), 4.95 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 3.44 (1H, dd, <sup>3</sup>J = 6.4 und 6.5 Hz, 2-H), 3.30 und 3.10 (je 2H, je m, 2 isochrone 5'-H und 2 isochrone 2'-H), 2.40 (2H, m, 2 isochrone 6'-H *exo*), 1.93 (2H, m, 2 isochrone 6'-H *endo*), 1.65 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et), 1.55 (2H, m, 2 isochrone 7'-H *endo*), 1.39 (2H, m, 2 isochrone 7'-H *exo*). – IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2069.6 (26), 2046.5 (60), 1979.0 (100), 1955.8 (50), 1941.8 (70) breit [v(C=O)]. – MS (70 eV), *m/z* (%) <sup>184</sup>W: 860 (10) [M<sup>+</sup>], 804 (10), 776 (10), 748 (5), 692 (5), 636 (5) [M<sup>+</sup> – 8 CO], 55 (100). – C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>12</sub>W (860.1): ber. C 40.50, H 2.81; gef. C 40.56, H 2.90.

11: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.82 und 5.20 (je 1H, je m, 2-H und 3-H), 5.30 (2H, m, 5-H und 6-H), 3.35 (1H, m, 4-H), 3.10 (1H, m, 1-H), 2.42 und 2.25 (je 1H, AB-System, <sup>2</sup>J = 12.5 Hz, 7-H und

7'-H). – MS (70 eV), *m/z* (%): 232 (5) [M<sup>+</sup>], 204 (60), 176 (80), 148 (100), 122 (60), 91 (90).

*Pentacarbonyl[1-ethoxy-2-[hexacarbonyl(2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)dieisen]ethyliden]wolfram (3e)*: 396 mg (1.00 mmol) **1b**<sup>[3]</sup> und 458 mg (1.00 mmol) **2e** werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß in 2 ml trockenem Acetonitril suspendiert und unter lebhaftem Rühren bei 20°C gleichmäßig (in ca. 5 min) mit 151 mg (1.50 mmol) Triethylamin in 2 ml trockenem Acetonitril umgesetzt. Man dampft ein, nimmt den rötlichen Rückstand in wenig Toluol auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether als erste blaßgelbe Fraktion etwas nicht-umgesetztes **1b**, anschließend mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) orangefarbenes **3e** (*R<sub>f</sub>* = 0.4 in Petrolether/Dichlormethan 4:1, 600 mg, 78%, orange Kristalle). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.15 (2H, m, 4',5'-H), 4.90 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 4.25 (2H, m, 3',6'-H), 3.20 (2H, d, <sup>3</sup>*J* = 7 Hz, 2-H<sub>2</sub>), 2.88 (1H, m, 1'-H), 2.43 (2H, m, 2',7'-H), 1.68 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 329.6 (W=C), 212.6 und 198.6 [jeweils dynamisch verbreitert, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>], 202.9 und 197.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)<sub>5</sub>], 80.7 und 79.6 (OCH<sub>2</sub> und M=C-CH<sub>2</sub>); 73.9, 66.1, 65.1 (je 2=CH, Cycloheptatrienyl), 46.5 (CH, C-1'), 14.6 (CH<sub>3</sub>, Et). – IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%): ν̄ = 2071.5 (30), 1946.2 (100) [ν(C≡O), W(CO)<sub>5</sub>], 2058.0 (60), 2015.6 (100), 1996.3 (60), 1982.6 (50), 1959.7 (50) [ν(C≡O), Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]. – MS (70 eV), *m/z* (%) <sup>184</sup>W: 766 (10) [M<sup>+</sup>], 738 (10), 682 (10), 654 (8), 598 (10), 570 (20), 542 (20), 516 (30), 488 (20), 460 (30), 404 (30), 343 (20), 231 (30), 162 (40) [Ligand], 147 (60), 91 (100). – C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>12</sub>W (765.9): ber. C 34.50, H 1.84; gef. C 34.75, H 1.84.

*(Z)- und (E)-1-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-2-ethoxyethen [(Z)- und (E)-6b] aus 3b*: Eine Lösung von 486 mg (1.00 mmol) **3b**<sup>[13]</sup> in 2 ml trockenem Toluol wird mit 79 mg (1.00 mmol) Pyridin 40 min auf 100°C erwärmt. Anhand von DC-Tests läßt sich **3b** nicht mehr nachweisen. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) erhält man neben gelbem **5b** eine fast farblose Fraktion mit **6b** [farbloses Öl, 137 mg, 85%, (Z)-**6b**/(E)-**6b** = 24:61 laut Integration im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum].

*(Z)-6b*: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.40 (2H, m, 4',5'-H), 6.00 (2H, m, 3',6'-H), 5.80 (1H, dd, <sup>3</sup>*J* = 6.2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1 Hz, 2-H), 5.10 (2H, m, 2',7'-H), 4.60 (1H, dd, <sup>3</sup>*J* = 6.2 und 8.8 Hz, 1-H), 3.40 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 2.70 (1H, m, 1'-H), 0.90 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 145.7 (CH, C-2); 131.1, 129.8, 126.7 (je 2 CH, =CH, Cycloheptatrienyl), 108.9 (CH, C-1), 67.8 (OCH<sub>2</sub>), 35.7 (CH, C-1'), 15.5 (CH<sub>3</sub>, Et).

*(E)-6b*: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.50 (2H, m, 4',5'-H), 6.15 (1H, dd, <sup>3</sup>*J* = 12.7 Hz, 1-H), 6.03 (2H, m, 3',6'-H), 5.05 (2H, m, 2',7'-H), 4.90 (1H, dd, <sup>3</sup>*J* = 12.7 und 8.8 Hz, 1-H), 3.50 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 2.05 (1H, m, 1'-H), 1.10 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 147.9 (CH, C-1); 131.2, 128.5, 126.5 (je 2 CH, =CH, Cycloheptatrienyl), 105.5 (CH, C-2), 64.6 (OCH<sub>2</sub>), 38.7 (CH, C-1'), 15.1 (CH<sub>3</sub>, Et).

*(Z)- und (E)-1-Ethoxy-2-[tricarbonyl(2,4-cyclohexadien-1-yl)dieisen]ethen [(Z)- und (E)-6c] aus 3c*: Eine Lösung von 614 mg (1.00 mmol) **3c** in 2 ml trockenem Toluol wird mit 79 mg (1.00 mmol) Pyridin 2 h auf 80°C erwärmt. Anhand von DC-Tests läßt sich **3c** nicht mehr nachweisen. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) erhält man neben gelbem **5b** zwei blaßgelbe Fraktionen mit (Z)-**6c** (153 mg, 60%, *R<sub>f</sub>* = 0.3) und (E)-**6c** (77 mg, 30%, *R<sub>f</sub>* = 0.2).

*(Z)-6c*: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.80 (1H, d, <sup>3</sup>*J* = 6.1 Hz, 1-H), 5.45 und 5.30 (je 1H, je m, 3'- und 4'-H), 4.00 (1H, dd, <sup>3</sup>*J* = 6.1 und 9.3 Hz, 2-H), 3.70 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 3.05 und 3.10 (je 1H, je m,

2'- und 5'-H), 2.90 (1H, m, 1'-H), 2.10 und 1.25 (je 1H, je m, 6-H<sub>2</sub>), 1.15 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et).

*(E)-6c*: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.20 (1H, d, <sup>3</sup>*J* = 12.5 Hz, 1-H), 5.43 und 5.35 (je 1H, je m, 3'- und 4'-H), 4.45 (1H, dd, <sup>3</sup>*J* = 12.5 und 9.5 Hz, 2-H), 3.65 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 3.15 und 3.00 (je 1H, je m, 2'- und 5'-H), 2.60 (1H, m, 1'-H), 2.14 und 1.30 (je 1H, je m, 6-H<sub>2</sub>), 1.22 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et).

*(Z)-1-Ethoxy-2-[hexacarbonyl(2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)dieisen]ethen [(Z)-6e] aus 3e*: Eine Lösung von **3e** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wird mit einem Äquivalent [D<sub>5</sub>]Pyridin und etwas Hexamethylbenzol als internem Standard versetzt und anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren kontinuierlich analysiert. Nach ca. 3 d bei 40°C liegen (Z)-**6e** (rote Kristalle, 62% laut Integration) und **5b** (identifiziert anhand von DC-Vergleich mit authentischem Material) vor. Daneben entsteht ein nicht identifiziertes Produkt, jedoch kein (E)-**6e**.

*(Z)-6e*: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.75 (1H, d, <sup>3</sup>*J* = 6.0 Hz, 1-H), 5.10 (2H, m, 4',5'-H), 4.23 (2H, m, 3',6'-H), 3.90 (1H, dd, <sup>3</sup>*J* = 6.0 und 9.2 Hz, 2-H), 3.75 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 3.33 (1H, dt, <sup>3</sup>*J* = 9.2 und 4.0 Hz, 1'-H), 2.70 (2H, „dd“, 4.0 und 8.2 Hz, 2',7'-H), 1.21 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 213.0 [s, dynamisch verbreitert, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>], 143.0 (CH, C-1), 114.9 (CH, C-2); 73.5, 67.9, 64.7 (je 2H, Cycloheptatrienyl), 42.5 (CH, C-1'), 15.2 (CH<sub>3</sub>, Et). – IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%): ν̄ = 2056.1 (60), 2011.8 (100), 1994.4 (60), 1977.0 (30), 1961.6 (30) [ν(C≡O), Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 442 (10) [M<sup>+</sup>], 414 (10), 386 (20), 358 (20), 330 (20), 302 (30), 274 (80) [442 – Fe(CO)<sub>3</sub>], 246 (30), 218 (60), 162 (40) [Ligand], 134 (60), 115 (50), 105 (100), 91 (80). – C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (442.0): ber. C 46.20, H 3.19; gef. C 45.99, H 3.25.

*(R\*: R\*)-1-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-2-ethoxy Spiro[2.6]nona-4,6,8-trien (8)*, *9-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-5-ethoxytricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nona-3,6-dien (9)* und *1,1-Bis(2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)-2-ethoxyethen (10) durch Thermolyse von 3a bzw. 3b in Gegenwart von Pyridin*: 444 mg (1.00 mmol) **3a**<sup>[13]</sup> und 79 mg (1.00 mmol) trockenes Pyridin in 3 ml Heptan werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 60 min auf 80°C erwärmt. Bei –15°C scheiden sich gelbe Kristalle von (CO)<sub>5</sub>Cr(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) (**5a**) (ca. 250 mg, 92%) ab (identifiziert anhand von DC-Tests in Petrolether/Dichlormethan 4:1 mit authentischem Material sowie durch ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum). Die Mutterlauge wird anhand von GC-MS-Messungen untersucht, wobei mit ansteigenden Retentionszeiten die drei Verbindungen **10**, **8** und **9** mit der gleichen Molmasse (= 252) im Verhältnis 1:10:4 erhalten werden (Kapillare 50 m, OV1). Anschließend wird an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm, Petrolether/Dichlormethan 4:1) und die Trennung anhand von DC-Test verfolgt. Dabei erhält man nach einem gelben Vorlauf mit restlichem **5a** eine geringe Menge **10** (15 mg, 6%, gelbliches Öl), dann das Hauptprodukt **8** (150 mg, 60%, farbloses Öl, das sich auf einem DC-Plättchen bei Einwirkung von Iod charakteristisch braun färbt), anschließend **9** (60 mg, 24%, farbloses Öl). Die Thermolyse von **3b** verläuft ähnlich wie die von **3a**, jedoch langsamer und einheitlicher. 576 mg (1.00 mmol) **3b**<sup>[13]</sup> werden wie oben mit 79 mg (1.00 mmol) Pyridin erwärmt. Man erhält daraus 363 mg (90%) (CO)<sub>5</sub>W(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) (**5b**), jedoch wesentlich höhere Anteile an **8** (223 mg, 85%) neben wenig **9** (13 mg, 5%) und **10** (5 mg, 2%).

**8**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ = 6.60 (2H, m, 4',5'-H), 6.50 und 6.41 (je 1H, je dd, je <sup>3</sup>*J* = 11.0 und 6.0 Hz, 6- und 7-H), 6.19 und 6.05 (je 1H, je dd, je <sup>3</sup>*J* = 9.8 und 6.0 Hz, 5- und 8-H), 6.15 (2H, m, 3',6'-H), 5.32 und 5.10 (je 1H, je dd, je <sup>3</sup>*J* = 9.2 und 5.4 Hz, diastereotope 2'- und 7'-H), 5.13 (1H, d, <sup>3</sup>*J* = 9.8 Hz, 9-H), 5.10 (1H, d, <sup>3</sup>*J* = 9.8 Hz, 4-H, *anti*-ständig zu 2-OEt laut NOE-Messungen), 3.40 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 3.31 (1H, d, <sup>3</sup>*J<sub>cis</sub>* = 6.7 Hz, 2-H), 1.54 (1H, ddd, <sup>3</sup>*J* = 11.2, 5.5 und 5.5 Hz, 1'-

H), 1.23 (1H, dd,  $^3J = 11.2$  und  $6.7$  Hz, 1-H), 1.12 (3H, t, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 131.8, 130.7, 130.4, 130.3, 129.5, 129.2, 127.8, 127.0, 126.1, 123.8, 123.6, 123.4$  (je CH, C-4 bis C-9 und C-2' bis C-7'),  $66.5$  (OCH<sub>2</sub>),  $65.2$  (CH, C-2),  $37.4$  (CH, C-1'),  $33.0$  (CH, C-1),  $29.0$  (C-3),  $14.9$  (CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 252 (5) [M<sup>+</sup>], 206 (50), 191 (30), 178 (20), 165 (20), 133 (30), 115 (22), 91 (100).

9: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta = 6.55, 6.15$  und  $5.35$  (je 2H, je m, 2'-H bis 7'-H Cycloheptatrienyl);  $5.55$  und  $5.45$  (je 1H, je dd, je  $^3J = 7.5$  und  $7.0$  Hz, 3- und 7-H),  $5.74$  und  $5.70$  (1H, je d, je  $^3J = 7.5$  Hz, 4- und 6-H),  $3.50$  und  $3.40$  (je 1H, je m, diastereotope OCH<sub>2</sub>),  $2.80$  und  $2.65$  (je 1H, je ddd,  $^3J = 7.0, 7.0$  und  $6.5$  Hz, 2- und 8-H),  $2.20$  (1H, ddd,  $^3J = 7.0, 7.0$  und  $2.4$  Hz, 1-H),  $2.05$  (1H, ddd,  $^3J = 6.5, 6.5$  und  $6.5$  Hz, 1'-H),  $1.85$  (1H, dd,  $^3J = 6.5$  und  $2.4$  Hz, 9-H),  $1.10$  (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta = 131.3, 130.5, 127.8, 125.2, 124.3, 122.8$  (je CH, C-2' bis C-7'),  $120.6$  und  $119.9$  (je CH, C-3 und -7),  $111.2$  und  $109.7$  (je CH, je dynamisch verbreitert, C-4 und -6),  $76.3$  (C-5),  $58.3$  (OCH<sub>2</sub>),  $45.7$  und  $43.6$  (je CH, je dynamisch verbreitert, C-2 und -8),  $37.7$  (CH, C-1),  $31.4$  (CH, C-1'),  $23.2$  (CH, C-9'),  $15.8$  (CH<sub>3</sub>, Et). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 252 (20) [M<sup>+</sup>], 223 (10), 206 (30), 205 (20), 191 (20), 178 (20), 165 (20), 133 (22), 115 (40), 103 (20), 91 (100).

10: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta = 6.50$  (4H, m, isochrone 4',5'-H und isochrone 4'',5''-H),  $6.12$  (2H, „d“ breit, isochrone 3',6'-H),  $6.00$  (2H, „d“ breit, isochrone 3'',6''-H),  $5.90$  (1H, s, 2-H),  $5.55$  (2H, dd,  $^3J = 9.1$  und  $5.4$  Hz, isochrone 2',7'-H),  $5.30$  (2H, dd,  $^3J = 9.1$  und  $5.4$  Hz, isochrone 2'',7''-H),  $3.40$  (2H, q, OCH<sub>2</sub>),  $2.53$  (1H, dd,  $^3J = 5.4$  und  $5.4$  Hz, 1'-H),  $2.39$  (1H, dd,  $^3J = 5.4$  und  $5.4$  Hz, 1''-H),  $0.90$  (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta = 155.1$  (CH, C-2);  $131.0$  und  $130.9$  (je 2 CH, isochrone C-4',5' und isochrone C-4'',5'');  $126.1, 124.6, 124.4, 124.0$  (je 2 CH, isochrone C-2',7' und isochrone C-3',6' sowie isochrone C-2'',7'' und isochrone C-3'',5''),  $120.9$  (C-1),  $67.8$  (OCH<sub>2</sub>),  $43.4$  (CH, C-1'),  $40.6$  (CH, C-1''),  $15.4$  (CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 252 (20) [M<sup>+</sup>], 238 (60), 237 (30), 223 (20), 209 (20), 193 (50), 191 (40), 179 (30), 165 (30), 133 (60), 105 (95), 91 (100).

[1] 70. Mitteilung: R. Aumann, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 725–729, voranstehend.

- [2] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.  
 [3] R. Aumann, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 900–901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 879–880.  
 [4] C. G. Kreiter, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 390.  
 [5] C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1230; C. P. Casey, R. A. Boggs, R. L. Anderson, *ibid.* **1972**, *94*, 8947.  
 [6] Y.-Ch. Xu, W. D. Wulff, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3263; W. D. Wulff, S. R. Gilbertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 503.  
 [7] C. Alvarez-Toledano, A. Parlier, F. Rose-Munch, H. Rudler, J. C. Daran, C. Knobler, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, 371.  
 [8] D. W. Macomber, P. Madhukar, R. D. Rogers, *Organometallics* **1989**, *8*, 1275; D. W. Macomber, M. Hung, M. Puttannachetty, M. Liang, R. D. Rogers, *ibid.* **1991**, *10*, 737.  
 [9] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537–540.  
 [10] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 611–620; **1990**, *123*, 2047–2051.  
 [11] J. Breimair, T. Weidmann, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2431–2434; B. Niemer, J. Breimair, T. Völkl, B. Wagner, K. Pohlborn, W. Beck, *ibid.* **1991**, *124*, 2237; W. Beck, J. Breimair, P. Fritz, W. Knauer, T. Weidmann, *Transition Metall Carbyne Complexes* (Ed.: F. R. Kreißl), Kluwer Academic Publishers, **1993**, Dordrecht, S. 189–199.  
 [12] C. Kelley, M. R. Terry, A. W. Kaplan, G. Geoffroy, N. Lugan, R. Mathieu, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 601–611.  
 [13] R. Aumann, M. Runge, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 259–264.  
 [14] E. O. Fischer, W. Plabst, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3326–3331; E. O. Fischer, A. Maasböl, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P15–P17; C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 895–896; W. D. Wulff, W. E. Banta, R. W. Kaesler, P. J. Lankford, R. A. Miller, C. K. Murray, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3642; B. C. Söderberg, M. J. Turbeville, *Organometallics* **1991**, *10*, 3951–3953.  
 [15] R. Aumann, C. Krüger, R. Goddard, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1627–1633.  
 [16] H. Fischer, J. Schmid, R. Maerkl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 573; H. Fischer, J. Schmid, *J. Mol. Catal.* **1988**, *86*, 277.  
 [17] S. L. B. Wang, J. Su, W. D. Wulff, K. Hoogsteen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10665–10666.  
 [18] S. K. Zhao, P. Helquist, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5821; S. K. Zhao, G. Mehta, P. Helquist, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5753.  
 [19] U. Schubert in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**, S. 74–111.  
 [20] B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. G. Parker, P. R. Raithby, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 115.

[356/93]