

21. Zur Bildung polycyclischer Ketone bei der Umsetzung von 5,6-Dimethyliden-bicyclo[2.2.1]hept-2-en mit Diisen-enneacarbonyl

von Ulrich Steiner¹⁾ und Hans-Jürgen Hansen

Institut de chimie organique de l'Université, Péroilles, CH-1700 Fribourg

(17. XI. 76)

On the Formation of Polycyclic Ketones in the Reaction of 5,6-Dimethylidene-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene with Diiron-enneacarbonyl

Summary

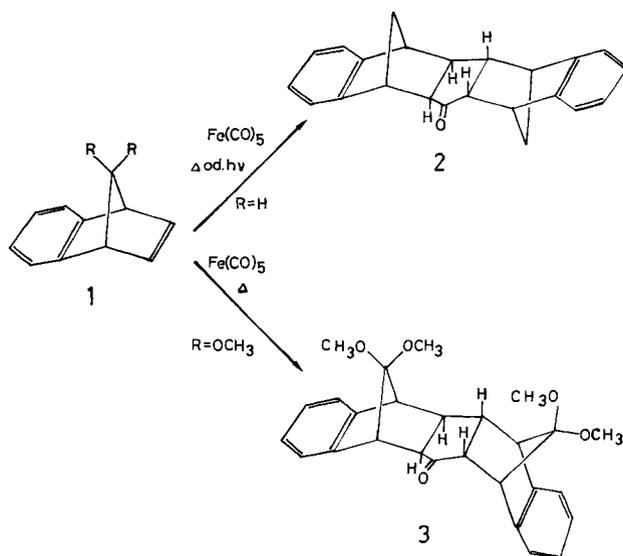
(cf. Scheme 2)

5,6-Dimethylidene-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene (**4**), in the presence of diiron-enneacarbonyl in boiling hexane, produces the *endo*- and *exo*-tricarbonyl-iron complex of **4** (*endo*- and *exo*-**5**). A mixture of numerous tricarbonyl-iron complexes with ligands derived from coupling and carbonylation reactions of **4** are also formed. The *endo*- and *exo*-**5** compounds as well as two tricarbonyl-iron complexes (**7** and **8**) of pentacyclic ketones could be isolated and characterized. After oxidative removal of the tricarbonyl-iron groups in the reaction mixture the three pentacyclic ketones **9**, **10** and **11** were separated. Structure and configuration of these ketones were deduced from spectroscopic analyses, especially from their ¹H- and ¹³C-NMR. spectra (see tables 1–4). Whereas the symmetric pentacyclic ketone **11** is of a known type (cf. [1]) the two spiroketone **9** and **10** represent compounds of a new type. Their structure and configuration shows that in ironcarbonyl induced thermal cyclopentanone formations, an exocyclic double bond can also take part.

1. Einleitung. – Die durch Eisencarbonyle (Fe(CO)₅, Fe₂(CO)₉, Fe₃(CO)₁₂) bewirkte Kupplung und Carbonylierung von Bicyclen des Norbornadien- und Norbornentyps zu pentacyclischen Ketonen ist in den letzten Jahren eingehend untersucht worden (vgl. [1]). Generell erfolgt die Bildung der Fünfringketone unter *exo-trans-exo*-Verknüpfung der Bicyclen, unabhängig vom verwendeten Eisencarbonyl und den Reaktionsbedingungen, d. h. aus Benzonorbornadien (**1**; R=H) entsteht beispielsweise sowohl thermisch mit jedem der drei Eisencarbonyle als auch photochemisch mit Eisenpentacarbonyl das *exo-trans-exo*-konfigurierte Keton **2** in 50–80% Ausbeute [2] (Scheme 1). Substituenten an C(7) der Bicyclen können aufgrund sterischer Hinderung die Bildung von Ketonen nahezu ganz unterdrücken (z. B. **1**; R, R = –(CH₂)₄–; [2]) oder, wenn sie n-Elektronenpaare tragen (z. B. **1**; R = OCH₃; [3]), Anlass zum Auftreten von *exo-trans-endo*-verknüpften Ketonen des Typs **3** geben.

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation, Universität Fribourg.

Schema 1



Bei Norbornadienen, die Substituenten an einer der endocyclischen Doppelbindungen tragen, reagiert die nicht substituierte Doppelbindung bei der Ketonbildung offenbar bevorzugt (vgl. [4]) und bei der Umsetzung von Norbornen-5-on [5] oder 5-Methyliden-norbornen [1] mit Eisenpentacarbonyl wird von 20 möglichen isomeren pentacyclischen Ketonen nur jenes mit *exo-trans-exo*-Verknüpfung und *syn, syn*-Anordnung der Carbonyl- bzw. Methylidengruppen in bezug zur eingeführten Carbonylgruppe gebildet, d. h. die Kupplungsreaktionen zeichnen sich durch Stereo- und Regiospezifität aus. Andererseits scheinen sie – wenigstens unter thermischen Bedingungen – auch weitgehend typenspezifisch zu sein, da alle bisher beobachteten Reaktionen der beschriebenen Art nur zwischen den gespannten endocyclischen Doppelbindungen von bicyclischen [2.2.1]-Systemen erfolgten (vgl. [1])²⁾.

Die vorliegende Arbeit zeigt am Beispiel der Reaktion von 5,6-Dimethyliden-bicyclo [2.2.1] hept-2-en (4) [9] mit Dieisen-enneacarbonyl, dass grundsätzlich auch exocyclische Doppelbindungen von Bicyclen an der durch das Eisencarbonyl bewirkten Fünfringketonbildung beteiligt sein können.

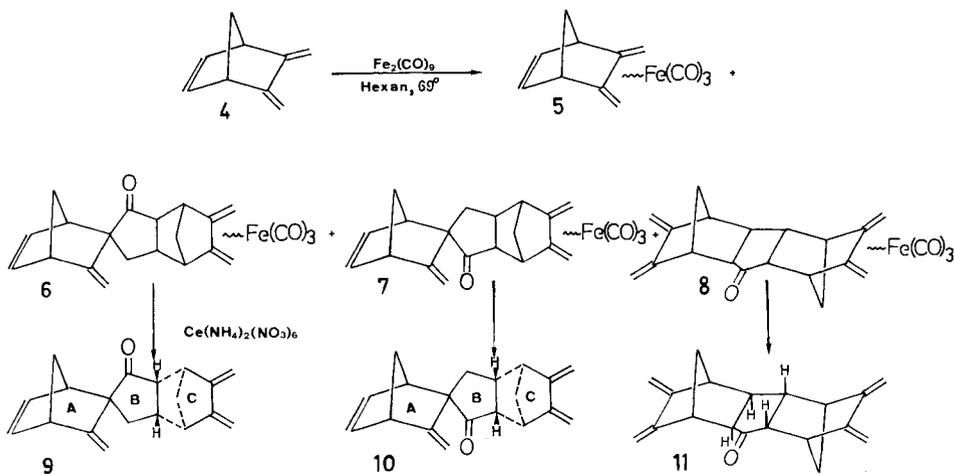
2. Produkte der Umsetzung von 5,6-Dimethyliden-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (4) mit Dieisen-enneacarbonyl. – Die Einwirkung von 0,75 Mol.-Äqu. des Eisencarbonyls auf den Bicyclus 4 in siedendem Hexan führte zu einem komplexen Gemisch, aus welchem

²⁾ Es liegen allerdings Beobachtungen vor (vgl. [6] [7]), die zeigen, dass thermisch zumindest auch die Doppelbindung von Cyclobutenen in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl zu einer analogen Kupplungsreaktion unter Bildung von Tricyclo[5.2.0.0^{3,6}]nonan-2-onen befähigt ist.

Auch die photochemische Umwandlung von Acrylsäuremethylester in *trans*- und *cis*-1, 1, 1, 1-Tetracarbonyl-ferracyclopentan-2, 5-dicarbonsäuredimethylester, die unter der Einwirkung von Kohlenmonoxid oder Triphenylphosphin bei 60° leicht in Cyclopentanon-2, 5-dicarbonsäuredimethylester übergehen, wurde kürzlich aufgefunden [8].

sich die monomeren Tricarbonylisenkomplexe des Liganden **4**, nämlich *endo*- und *exo*-**5** in einer Ausbeute von 16% leicht abtrennen liessen [9] (*Schema 2*). Daneben erhielt man ein Gemisch von Tricarbonylisenkomplexen (ca. 52% in bezug auf **4**) carbonylierter Dimerer und Oligomere³⁾ des Bicyclus **4**. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid konnten die dimeren Komplexe *endo*-**7** und *exo*-**8**⁴⁾ in geringer Ausbeute in reiner Form isoliert werden. Ferner traten Fraktionen auf, die höchstwahrscheinlich **6** im Gemisch mit **7** enthielten. Schliesslich konnte noch ein dimerer Komplex abgetrennt werden, welcher laut Massenspektrum zwei Tricarbonylisengruppen aufwies, d.h. es muss sich um **8**, komplexiert mit einer weiteren Tricarbonylisen-Gruppe, gehandelt haben⁵⁾. Bessere Ergebnisse wurden durch oxydative Zerlegung der dimeren und oligomeren Tricarbonylisenkomplexe mittels Cer(IV)ammoniumnitratlösung (vgl. [10]) erzielt. Hierauf liessen sich die pentacyclischen Ketone **9**, **10** und **11** chromatographisch an Kieselgel auftrennen und in Ausbeuten von 2,5, 5 bzw. 17,5% rein erhalten. Daneben wurden noch in geringen Mengen zwei aufgrund ihrer UV.-Spektren wahrscheinlich tetramerer Triketone isoliert, die aus einer durch Eisen-carbonyl bewirkten Kupplungsreaktion von **9**, **9** und **10** oder **10** hervorgegangen sein könnten (vgl. Abschnitt 3).

Schema 2



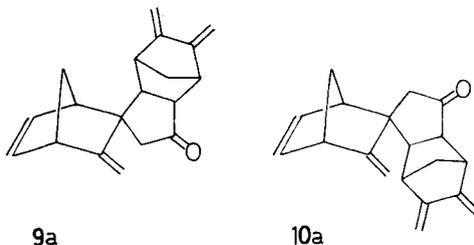
Um weiteren Aufschluss über die Reaktion von **4** mit Diisen-enneacarbonyl zu gewinnen, wurden noch folgende Experimente ausgeführt: Man isolierte unter Vermeidung einer möglichen Diskriminierung das Gemisch von *endo*- und *exo*-**5** sowie das Gemisch der dimeren und oligomeren Komplexe und aus diesem nach Umsetzung mit Cer(IV)ammoniumnitratlösung das Gemisch der dimeren Ketone **9**, **10** und **11**.

- 3) Die carbonylierten Verbindungen werden im folgenden kurz als «Dimere, Oligomere» etc. bezeichnet.
- 4) Die Präfixe *endo* und *exo* bezeichnen hier die Stellung der Tricarbonylisen-Gruppe in den Dimethyliden-bicyclo[2.2.1]heptan-Teilstrukturen (vgl. [9]).
- 5) Die schlechten Ergebnisse der Chromatographie sind vor allem auf die Zersetzlichkeit der Komplexe beim langsamen Chromatographieren zurückzuführen.

Das gas-chromatographisch bestimmte Verhältnis von *exo*- und *endo*-**5** betrug dabei 1:2, dasjenige von **9**, **10** 1:2,1, d. h. zwischen der Bildung der monomeren Komplexe *exo*- und *endo*-**5** und der Kupplung von **4** zu dem pentacyclischen Keton **9** mit *exo*-ständiger Carbonylgruppe (in bezug auf Ring A; vgl. *Schema 2*) und **10** mit *endo*-ständiger Carbonylgruppe besteht aufgrund der vergleichbaren *exo/endo*-Verhältnisse bei *exo*- und *endo*-**5** einerseits und bei **9** und **10** andererseits offenbar ein Zusammenhang. Bei der Umsetzung von *endo*- und *exo*-**5** mit Eisenpentacarbonyl bei 103° traten die dimeren Eisenkomplexe **6–8** nicht in nachweisbaren Mengen (DC.-Evidenz) auf (vgl. [9]), wohingegen aus **4** unter gleichen Bedingungen neben *endo*- und *exo*-**5** auch **6–8** sowie weitere Komplexe entstanden. Vorläufer von **6–8** muss also der Bicyclus **4** und nicht *endo*- und/oder *exo*-**5** sein. Da beim Kochen von *endo*- und *exo*-**5** mit einem Überschuss von **4** in Hexan keine neuen Produkte beobachtet wurden, kann auch eine Reaktion von **4** mit *endo*- und *exo*-**5** für die Bildung der Dimeren **9–11** keine Bedeutung haben. Die Reaktionsfolge für die Bildung der Dimeren ist also **4** → **9–11** → (**6–8**). Für **9** und **10** (oder **6** und **7**) bietet sich die Weiterreaktion zu den Tetrameren an. Ein weiteres Kontrollexperiment zeigte, dass **11** unter den Bedingungen der Umsetzung von **4** leicht in **8** übergeführt wird.

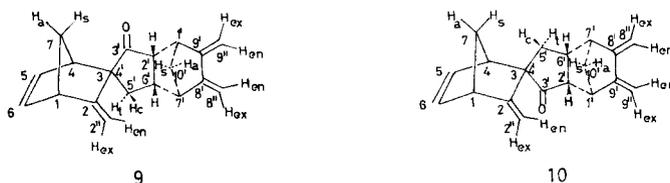
3. Zur Struktur der polycyclischen Ketone. – Struktur und Konfiguration der kristallinen pentacyclischen Ketone **9**, **10** und **11** lässt sich eindeutig aus ihren spektralen Daten, insbesondere aus denen ihrer ¹H- und ¹³C-NMR.-Spektren ermitteln.

Im IR.-Spektrum (KBr) der Verbindungen findet man eine intensive Ketobande bei 1725–1730 cm⁻¹, welche mit ihrer Cyclopentanon-Teilstruktur im Einklang steht (vgl. [2] [11] [12]). Der im Massenspektrum bei *m/e* 264 auftretende *M*⁺-Pik bestätigt die Aufnahme einer Carbonylgruppe bei der Dimerisierung von **4**. Der intensivste Pik wird bei allen drei Ketonen wie auch bei **4** und bei 2,3-Dimethyliden-bicyclo [2.2.1]-heptan (vgl. [9]) bei *m/e* 91 (C₇H₇⁺) gefunden, was darauf hinweist, dass die 2,3-Dimethyliden-bicyclo[2.2.1]heptan-Teilstruktur in allen drei Dimeren vorhanden ist. Dieses lässt sich auch den UV.-Spektren (Hexan) der Ketone entnehmen, die alle das intensivste, leicht strukturierte Absorptionsmaximum bei 247–248 nm zeigen⁶⁾7).



6) 2,3-Dimethyliden-bicyclo[2.2.1]heptan besitzt im UV.-Spektrum (Äthanol) ein Maximum bei 248 nm ($\epsilon = 8900$) [13].

7) Das Spektrum von **11** zeichnet sich noch durch eine Reihe von Charge-Transfer-Banden aus (vgl. exper. Teil), welche auf eine Wechselwirkung der beiden Butadienchromophore über die Carbonylgruppe hinweisen, denn der aus **11** durch Reduktion erhaltene Alkohol **12** zeigt diese Banden nicht mehr. Vergleichbare Beobachtungen liegen für das carbonylierte *exo-trans-exo*-Dimere von Norbornadien vor [12].

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen (Hz) in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (100 MHz) der Ketone **9** und **10**^{a)}


		Stellung der Protonen ^{b)}										
Lösungs- mittel	1 9	2 10	2'' _{ex} 9	3 10	2'' _{en} 9	4 10	5 9	6 10	7 9	8 10	9 9	10 10
CDCl_3	315	321	488	484	472	462	273	263	621	664	621	602
C_6D_6	300	300	478	466	455	438	264	240	604	685	607	594
$\Delta^d)$	+15	+21	+10	+18	+17	+24	+9	+23	+17	-21	+14	+8

		Stellung der Protonen ^{b)}												
Lösungs- mittel	7 _a 9	7 _s 10	1' 9	2' 10	1' 9	2' 10	2' 9 ^{c)}	3' 10 ^{c)}	5' _t 9 ^{c)}	6' 10 ^{c)}	6' 9 ^{c)}	7' 10 ^{c)}	7' 9	
CDCl_3	155	155	221	164	315	317	260	249	141	150	240	250	266	274
C_6D_6	153	144	238	144	322	324	257	245	118	113	227	234	246	240
$\Delta^d)$	+2	+11	-17	+20	-7	-7	+3	+4	+23	+37	+13	+16	+20	+34

		Stellung der Protonen ^{b)}										
Lösungs- mittel	8'' _{ex} 9	8'' _{en} 10	8'' _{ex} 9	9'' _{en} 10	9'' _{ex} 9	9'' _{en} 10	9'' _{ex} 9	10' _a 10	10' _s 9	10' _s 10		
CDCl_3	516	519	493	493	516	519	493	493	129	134	125	125
C_6D_6	515	512	484	479	515	515	484	482	121	120	109	107
$\Delta^d)$	+1	+7	+9	+14	+1	+4	+9	+11	+8	+14	+16	+18

a) Bezogen auf Tetramethylsilan = 0 Hz.

b) Für die Bedeutung der Indices, vgl. die obenstehenden Formeln der Ketone **9** und **10**.

c) Chemische Verschiebungen ($\pm 0,5$ Hz) dem simulierten Spektrum (Rechenprogramm SIMEQ II) entnommen.

d) $\Delta = \delta(\text{CDCl}_3) - \delta(\text{C}_6\text{D}_6)$.

Berücksichtigt man, dass der molare Extinktionskoeffizient dieses Maximums bei **9** und **10** 8700–8900 beträgt, bei **11** aber den etwa doppelt so grossen Wert von 15300 erreicht, so ergeben sich beim Vorliegen eines Cyclopentanonringes die durch **9–11** dargestellten Strukturen. Für die Ketone **9** und **10** kämen allerdings auch noch die isomeren Formen **9a** und **10a** in Frage.

Die Konfiguration von **9–11**, die die Verknüpfungsarten des Bicyclus **4** widerspiegelt, folgt aus den Daten ihrer ^1H - und ^{13}C -NMR.-Spektren, die in den Tab. 1–4 zusammengefasst sind. Sie erlauben auch, die Alternativstrukturen **9a** und **10a** auszuschliessen.

Der symmetrische Bau des Ketons **11**, das bei der Reduktion nur einen Alkohol **12** ergibt (**11** muss deshalb C_2 -Symmetrie besitzen), spiegelt sich in seinem ^1H - und ^{13}C -NMR.-Spektrum wider: Man findet in beiden (C_6D_6) jeweils nur 10 Resonanzen im erwarteten Bereich (Tab. 4). Da im ^1H -NMR.-Spektrum zwischen H–C(2) und H–C(3) bzw. H–C(6) und H–C(7) keine nennenswerte Kopplung ($J < 1$) be-

Tabelle 2. *H, H-Kopplungskonstanten (Hz) in den ¹H-NMR.-Spektren der Ketone 9 und 10^{a)}*

Stellung der Protonen ^{b)}															
Keton	1,5	1,6	1,7 _a	1,7 _s	4,5	4,6	4,7 _a	4,7 _s	4,2'' _{ex}	5,6	5,7 _s	6,7 _s	7 _a ,7 _s	1',10' _a	1',10' _s
9	1,9 ^{c)}	1,9 ^{c)}	1,6	1,6	1,9 ^{c)}	1,9 ^{c)}	1,6	1,6	<1	5,5 ^{c)}	0,4	0,4	8,8	1,45	1,45
10	0,7	3,0	1,6	1,6	3,0	0,7	1,6	1,6	1,0	5,5	0,2	0,2	8,5	1,45	1,45

Stellung der Protonen ^{b)}										
Keton	2',5' _c	2',6'	2',10' _a	5' _c ,5' _t	5',6'	5' _t ,6'	6',10' _a	7',10' _a	7',10' _s	10' _a ,10' _s
9	1,0 ^{d)}	8,3 ^{d)}	<0,2	-13,4 ^{d)}	9,2 ^{d)}	7,8 ^{d)}	<0,2	1,45	1,45	10,8
10	1,0 ^{d)}	8,3 ^{d)}	<0,2	-13,4 ^{d)}	9,2 ^{d)}	7,8 ^{d)}	<0,2	1,45	1,45	10,6

a) Lösungsmittel CDCl₃.b) Die Indices beziehen sich auf die Formeln **9** und **10** der Tabelle 1.

c) Kopplungskonstanten dem Spektrum in Benzol entnommen.

d) Kopplungskonstanten ($\pm 0,1$ Hz) dem simulierten Spektrum (Rechenprogramm SIMEQ II) entnommen.Tabelle 3. *Chemische Verschiebungen (ppm) und ¹J (CH,-)Kopplungskonstanten (Hz) in den ¹³C-NMR.-Spektren (25,2 MHz) der Ketone 9 und 10^{a)}*

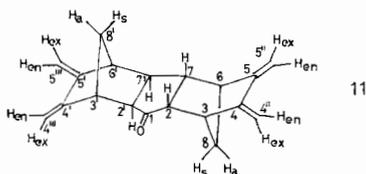
Keton										
9	Stellung der C-Atome									
	1	2	2''	3	4	5	6	7	1'	2'
δ	52,6	158,0	103,8	61,7	50,1	136,1	138,2	48,3	51,9	55,9
¹ J(C,H)	150	-	157	-	147	172	172	136	145	138

Stellung der C-Atome										
	3'	5'	6'	7'	8'	8''	9'	9''	10'	
δ	217,9	40,7	40,2	48,3	149,8	101,4	150,6	101,5	34,9	
¹ J(C,H)	-	133	140	149	-	159	-	159	134 (6 ^{b)})	

10	Stellung der C-Atome									
	1	2	2''	3	4	5	6	7	1'	2'
δ	52,7	157,7	101,9	64,2	51,8	132,9	138,3	49,0	52,4	55,5
¹ J(C,H)	151	-	157	-	147	172	172	137	146	137

Stellung der C-Atome										
	3'	5'	6'	7'	8'	8''	9'	9''	10'	
δ	216,7	41,7	39,7	48,2	149,8	101,5	150,6	101,5	35,0	
¹ J(C,H)	-	132	140	147	-	158	-	158	134 (6 ^{b)})	

a) Aufnahme in CDCl₃; Standard: Tetramethylsilan = 0 ppm.b) ³J(C,H) mit *Hendo* an C(2') bzw. C(6').

Tabelle 4. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der ^1H - und ^{13}C -NMR.-Spektren des Ketons **11**^{a)}


Stellung der Protonen ^{b)}		Chemische Verschiebung (ppm)									
Lösungs- mittel	2	3	4'' _{ex}	5'' _{ex}	4'' _{en}	5'' _{en}	6	7	8 _a	8 _s	
CDCl_3	2,31	3,02	5,12	5,12	4,89	4,85	2,87	2,06	1,35	1,21	
C_6D_6	2,17	3,05	5,11	5,10	4,81	4,77	2,48	1,76	1,10	0,87	
$\Delta^c)$	+0,14	-0,03	+0,01	+0,02	+0,08	+0,08	+0,39	+0,30	+0,25	+0,34	

Stellung der C-Atome		Chemische Verschiebung (ppm)									
	1	2	3	4	4''	5	5''	6	7	8	
CDCl_3	227,2	58,8	53,6	150,2	101,6	149,5	101,5	50,8	49,4	35,6	

H, H-Kopplungskonstanten (Hz)		Chemische Verschiebung (ppm)									
	2,7	2,8 _a	3,8 _a	3,8 _s	6,8 _a	6,8 _s	7,8 _a	8 _a ,8 _s			
	7,4	1,1	1,5	1,5	1,5	1,5	1,1	11,1			

$^1\text{J}(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungskonstanten (Hz)		Chemische Verschiebung (ppm)									
	2	3	4''	5''	6	7	8				
	139 ^{d)}	146	158	158	149	139	135 (6 ^{e)})				

^{a)} Bezogen auf Tetramethylsilan = 0 Hz.

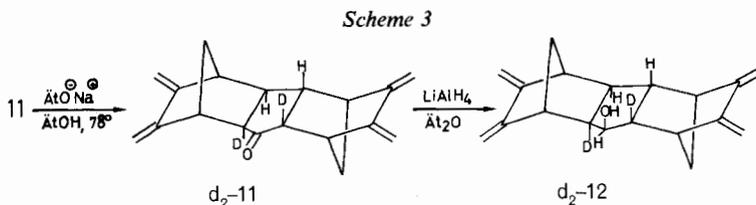
^{b)} Für die Bedeutung der Indices, vgl. die oben stehende Formel des Ketons **11**.

^{c)} $\Delta = \delta(\text{CDCl}_3) - \delta(\text{C}_6\text{D}_6)$.

^{d)} $^1\text{J}(\text{C}, \text{D})$ für d_2 -**11** = 22 Hz.

^{e)} $^3\text{J}(\text{C}, \text{H})$ mit H_{endo} an C(2) bzw. C(7). Für d_2 -**11** $^3\text{J}(\text{C}, \text{H})$ mit H_{endo} an C(7).

obachtet wird, muss eine *exo-trans-exo*-Verknüpfung der Ringe vorliegen (vgl. hierzu [2] [11] [14]). Diese Zuordnung lässt sich durch das ^{13}C -NMR.-Spektrum von **11** untermauern: Im unentkoppelten Spektrum von **11** findet man für C(8,8') ein Triplet von Triplett mit einer $^1\text{J}(\text{C}, \text{H})$ -Kopplung von 135 Hz und einer $^3\text{J}(\text{C}, \text{H})$ -Kopplung von 6 Hz, die von den *endo*-ständigen H's an C(2,2') und C(7,7') herrührt und für Bicyclo[2.2.1]heptane charakteristisch ist⁸⁾. Die Zuordnung der $^3\text{J}(\text{C}, \text{H})$ -Kopplung im Falle von **11** wird durch das unentkoppelte Spektrum von d_2 -**11** (Schema 3)



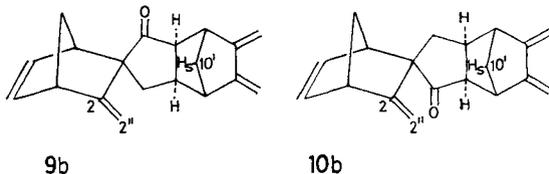
⁸⁾ Beispielsweise findet man in 2-substituierten 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-5-norbornenen $^3\text{J}(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungen zwischen C(7) und H_{endo} -C(3) von 9 Hz. Die entsprechende Kopplung mit H_{exo} -C(3) beträgt 0 Hz (vgl. [15]).

bestätigt, welches für C(8,8') nur noch ein Triplett von Dubletten aufweist, da ${}^3J(\text{C}, \text{D}) < 1$ sein muss aufgrund der Relation $J(\text{C}, \text{H}) = 6,51 J(\text{C}, \text{D})$ (vgl. [15]). Im Protonen-entkoppelten Spektrum findet man für C(2,2') entsprechend ein Triplett mit ${}^1J(\text{C}, \text{D}) = 22$.

Die ${}^1\text{H}$ -Spektren der Ketone **9** und **10** lassen keinen Zweifel an ihrer Zuordnung offen. Während **9** (C_6D_6) im Bereich der olefinischen Protonen neben den Signalen der drei exocyclischen Methylidengruppen für die Protonen der endocyclischen Doppelbindung (C(5), C(6)) zwei stark überlagerte «Triplette» bei 6,04 und 6,07 ppm⁹⁾ aufweist, erscheinen sie bei **10** (C_6D_6) als zwei stark differenzierte «Quartette» bei 6,85 und 5,94 ppm, da H-C(5) in den entschirmenden Bereich der *endo*-ständigen Carbonylgruppe fällt. Die Lösungsmittelverschiebung Δ ($= \delta(\text{CDCl}_3) - \delta(\text{C}_6\text{D}_6)$; vgl. [16]) dieses Protons von $-0,21$ ppm steht damit im Einklang. Im Keton **9** mit *exo*-ständiger Carbonylgruppe wird ein ähnlicher Entschirmungseffekt der Carbonylgruppe für H_s-C(7) beobachtet: in C_6D_6 wird H_a-C(7) bei 1,53 ppm, H_s-C(7) hingegen bei wesentlich tieferem Feld, nämlich bei 2,38 ppm gefunden. Als Vergleich sei angeführt, dass beim Keton **10** die gleichen Protonen beide bei 1,44 ppm absorbieren. Für H_s-C(7) in **9** wird erwartungsgemäss eine Lösungsmittelverschiebung Δ von $-0,17$ ppm gefunden. Die beschriebenen Anisotropiewirkungen und Lösungsmittelverschiebungen der Carbonylgruppe¹⁰⁾ stehen nur mit den Strukturen **9** und **10** im Einklang und schliessen die Alternativstrukturen **9a** und **10a** aus. Dieser Ausschluss wird noch dadurch erhärtet, dass in beiden Ketonen für die Protonen an C(2'), C(6') und H_c- und H_t-C(5') ein *ABMX*-System bei **9** (CDCl_3) bzw. ein *ABCX*-System bei **10** (CDCl_3) beobachtet wird, wobei die berechneten Kopplungen zwischen H-C(6') und H_c- bzw. H_t-C(5') von 9,2 und 7,8 Hz (vgl. Tab. 1 und 2) nur mit der vicinalen Stellung der Protonen in **9** und **10** vereinbar sind.

Damit ist die Verknüpfung der Ringe A und B festgelegt: *exo* in **9** und *endo* in **10**. Die Frage nach der Anordnung der Ringe B und C zueinander wird durch die Grösse der Kopplung $J(1', 2')$ beantwortet: Sie beträgt < 1 , denn sowohl im Spektrum von **9** als auch von **10** wird in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ¹⁰⁾ für H-C(2') nur ein verbreitertes Dublett mit $J(2', 6') = 8,3$ Hz beobachtet. Damit kommt für die Anordnung der Ringe B und C nur eine *exo*-Verknüpfung in Frage. Entsprechend findet man im ${}^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum der beiden Spiroketone ${}^3J(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungen für C(10') und H-C(2') und H-C(6') von jeweils 6 Hz, die damit den analogen Kopplungen im *exo-trans-exo*-verknüpften Keton **11** gleichkommen.

Es bleibt somit noch die Orientierung der Ringe A und C zueinander in **9** und **10** festzulegen. Sie ist bei **9** und **10** vom *anti*-Typ, was hier bedeuten soll, dass sich C(2)



⁹⁾ Angaben in bezug auf Tetramethylsilan als internen Standard.

¹⁰⁾ Aufnahmen der ${}^1\text{H}$ -NMR.-Spektren von **9** und **10** in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (Europium(III)-tris(1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octadionat) bestätigen die getroffenen Zuordnungen.

im Ring A und C(1',7') im Ring C auf den entgegengesetzten Seiten der Ebene befinden, die durch die C-Atome 2', 3', 4', 5', 6' des Cyclopentanonringes aufgespannt wird¹¹). Wie die Formeln **9b** und **10b** aufzeigen, wäre strukturell auch eine *syn*-Orientierung möglich. Genaue Modellbetrachtungen lassen jedoch erkennen, dass in den beiden letzten Strukturen H_s-C(10') sehr nahe der π -Ebene der C(2), C(2'')-Doppelbindung zu liegen kommt, d. h. in den entschirmenden Bereich dieser Doppelbindung gerät. Eine signifikante Differenz in den chemischen Verschiebungen von H_s- und H_a-C(10') wird aber weder im ¹H-NMR.-Spektrum von **9** noch in dem von **10** beobachtet (vgl. Tab. 1 und 2). Andererseits kommen in den *anti*-Strukturen **9** und **10** H_s-C(10') und H-C(4) einander relativ nahe (Abstand gemäss *Dreiding*-Modellen ca. 2 Å), was sich auch experimentell durch einen Kern-*Oberhauser*-Effekt (vgl. [18]) nachweisen lässt: Bei der Bestrahlung von H_s-C(10') in **9** (C₆D₆) nahm die Signalintensität von H-C(4) um 7–9% zu. Ein analoger Effekt liess sich beim Keton **10** wegen der Überlagerung von Signalen nicht messen. Da aber die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **9** und **10** sehr ähnlich sind, kann auch an der *anti*-Orientierung der Ringe A und C im Keton **10** kein Zweifel bestehen.

Struktur und Konfiguration der neuartigen Spiroketone **9** und **10** ist somit aufgrund ihrer spektralen Daten eindeutig festgelegt.

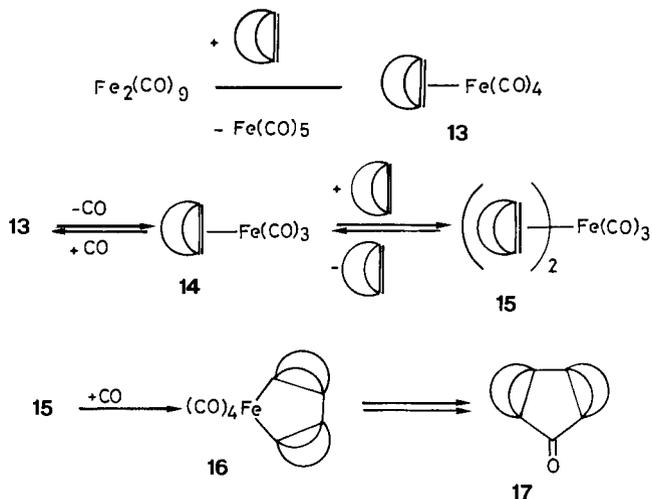
Für die beiden isolierten, tetrameren Triketone, deren genaue Struktur unbekannt ist, wurden UV.-Maxima (Hexan) bei 248,5 und 248 nm erhalten, deren ϵ -Werte bei Annahme einer tetrameren Triketonstruktur 17000 bzw. 15500 betragen und damit gut mit dem ϵ -Wert des dimeren Ketons **11** übereinstimmen. Im NMR.-Spektrum des einen Triketons treten neben alicyclischen Protonen nur olefinische Protonen im Bereich von 5 ppm auf, was auf das ausschliessliche Vorliegen von exocyclischen Doppelbindungen hinweist. Damit erscheint es möglich, dass die Tetrameren Produkte aus Eisencarbonyl bewirkten Reaktionen der Dimeren **9** und **10** darstellen.

Die Struktur der in geringen Mengen isolierten Tricarbonyleisenkomplexe *endo*-**7** und *exo*-**8** ergibt sich im Falle von *endo*-**7** aus der oxydativen Überführung in **10** bzw. bei *exo*-**8** durch Synthese aus **11** und Dieisen-enneacarbonyl. Die *endo*- bzw. *exo*-Stellung der Tricarbonyleisengruppen lässt sich aus einem Vergleich der chemischen Verschiebung der Protonen der exocyclischen Doppelbindungen mit denen der analogen Protonen im *endo*- und *exo*-Tricarbonyleisenkomplex von 2,3-Dimethylidenbicyclo[2.2.1]heptan ableiten (vgl. [9] und exper. Teil).

4. Diskussion. – Die Bildung eines Cyclopentanonringes bei Norbornadienen des Typs **1** (*Schema 1*) ist eingehend untersucht und diskutiert worden [1] [19] und erfolgt wahrscheinlich nach dem im *Schema 4* wiedergegebenen Mechanismus. Aus den Eisencarbonylen und dem bicyclischen Olefin entsteht der Monoolefinkomplex **13** mit *exo*-ständiger Tetracarbonyleisengruppe (vgl. [1]), der unter Verlust von Kohlenmonoxid reversibel in den koordinativ ungesättigten Komplex **14** übergehen kann. Die Aufnahme einer zweiten Molekel des bicyclischen Olefins führt zu dem Bisolefin-tricarbonyleisenkomplex **15**, der unter Kohlenmonoxidaufnahme die 1,1,1,1-Tetracarbonyl-ferracyclopentanverbindung **16** bildet (vgl. hierzu [8]). In einer CO-Einschiebreaktion entsteht schliesslich das Cyclopentanonderivat **17**. Fussend auf der

¹¹) Die Priorität von C(2) über C(4) in Ring A wurde nach der Sequenzregel (vgl. [17]) festgelegt.

Schema 4



Röntgenstruktur von Olefin-tetracarbonylisenkomplexen (vgl. [20]) und den IR.-Daten von Bisolefin-tricarbonylisenkomplexen (vgl. [8]) kann angenommen werden, dass die bicyclischen Olefine in **13** und **15** basale Stellungen in einer trigonalen Bipyramide besetzen¹²⁾. Die *anti*-Anordnung¹³⁾ der *exo*-koordinierten Norbornadienderivate vom Typ **1** (Schema 1) in **15** weist nach Modellbetrachtungen die geringsten sterischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Olefinen auf, so dass die Bildung von *exo-trans-exo*-verknüpften pentacyclischen Ketonen vom Typ **2** (Schema 1) verständlich wird. In gleicher Weise lässt sich die Entstehung des symmetrischen Ketons **11** aus **4** verstehen.

Auch die Bildung der Spiroketone **9** und **10** scheint nach dem Prinzip der geringsten sterischen Wechselwirkung der Olefine im Bisolefinkomplex **15** zu erfolgen, denn die isomeren Verbindungen **9a**, **9b** bzw. **10a**, **10b** müssten aus Bisolefinkomplexen des Typs **15** hervorgehen, die nach Modellbetrachtungen wesentlich grössere sterische Wechselwirkungen aufweisen. Dies gilt in besonderem Masse für die Komplexe **15**, die zu den Strukturen **9a** und **10a** führen müssten. Von Interesse ist die Beobachtung, dass das Bildungsverhältnis **9/10** nahezu demjenigen der monomeren Tricarbonylisenkomplexe *exo-5/endo-5* entspricht. Wir vermuten deshalb, dass das Olefin **4** unter den Reaktionsbedingungen in kinetisch kontrollierter Reaktion mit Dieisenneacarbonyl **13** entsprechende *exo*- und *endo*-Tetracarbonylisenkomplexe mit einer der exocyclischen Doppelbindungen bildet (vgl. hierzu [21]). Unter Verlust von Kohlenmonoxid bilden sich die entsprechenden *exo*- und *endo*-Komplexe des Typs **14**, die nun entweder in intramolekularer Reaktion zu *exo*- und *endo-5* abreagieren oder in intermolekularer Reaktion die endocyclische Doppelbindung von **4** von der

¹²⁾ Die beiden C-Atome der Doppelbindung liegen dabei in der äquatorialen Ebene der Bipyramide, um eine optimale Rückbindung vom Eisen zum antibindenden Orbital der Doppelbindung zu gewährleisten.

¹³⁾ *Anti* soll hier die Stellung der Methylenbrücken der Norbornadiene vom Typ **1** zueinander angeben.

exo-Seite her angreifen und **15** entsprechende Bisolefinkomplexe bilden, aus denen via **16** die Spiroketone **9** und **10** entstehen. Nach Beobachtungen von *Mantzaris & Weissberger* [19] ist die Reaktion $14 \rightleftharpoons 15$ auch beim Vorliegen zweier verschiedener Olefine für beide reversibel. Dies scheint bei der Bildung von **9** und **10** aus **4** nicht zuzutreffen. Anderenfalls wäre das übereinstimmende Bildungsverhältnis von *exo-5/endo-5* und von **9/10** schwer erklärbar, da anzunehmen ist, dass die Reaktion von Dieisen-enneacarbonyl (bzw. seinem Äquivalent Eisentetracarbonyl) mit einer der Methylidengruppen von **4** aus sterischen Gründen zu einem anderen *exo/endo*-Verhältnis führt als die analoge Reaktion mit **14**, das **4** an der endocyclischen Doppelbindung *exo*-koordiniert enthält.

Die Bildung der Spiroketone **9** und **10** zeigt, dass an der thermisch bewirkten Bildung eines Cyclopentanonringes aus Eisencarbonylen und Norbornadienen und Norbornenen auch exocyclische Doppelbindungen teilnehmen können, wobei abzuklären bleibt, ob sich diese neue Kupplungsreaktion auf Methyliden-bicyclo[2.2.1]-heptane beschränkt.

Wir danken Herrn cand. chem. *A. Kamatari* für experimentelle Mitarbeit, der analytischen Abteilung des organisch-chemischen Institutes der Universität Zürich für Elementaranalysen und Herrn Prof. *K. Grob*, EAWAG Dübendorf/ZH, für Glaskapillarkolonnen. Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Smp. mit dem Schmelzpunktapparat *Büchi* SMP 20. – IR.-Spektren in KBr, Pentan und CCl_4 ; Angaben in cm^{-1} . – ^1H -NMR.-Spektren in CDCl_3 und C_6D_6 bei 90 oder 100 MHz; ^{13}C -NMR.-Spektren bei 25,2 MHz in CDCl_3 ; chemische Verschiebungen (Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan = 0; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett und *m* = Multiplett. – UV.-Spektren in Hexan; Angabe in nm, in Klammern $\log \epsilon$; *S* = Schulter. – Massenspektren (MS.) an einem *Du Pont*-21-491-Gerät bei 70 eV; Angaben der Pike in *m/e* (%). – Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer (RV.) bei 20–30°/Torr oder i. HV. (0,03 Torr) bei 0°. – Analytische Dünnschichtchromatographie (DC.) an Kieselgel 60F/254 (*Merck*); präparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC.) an Kieselgel HF 254 (*Fluka*); Säulenchromatographie (SC.) an Kieselgel (*Woelm*, 70–230 mesh) und an Alox Neutral (*Woelm*). – Alle Lösungsmittel wurden in analysenreiner Qualität verwendet. – Analytische Gas-Chromatographie (GC.) an einem *C. Erba*-Gerät, Modell Fractovap GI (FID). Verwendete Trennkolonne: Emulphor- beladene Glaskapillarkolonne (KGC.) nach *Grob* [22], 25 m × 0,4 mm; Trägergas: Wasserstoff. Die quantitative Auswertung der GC. erfolgte mit einem elektronischen Integrator, Modell CRS-208 (Infotronics).

1. Umsetzung von 5,6-Dimethyliden-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (4) mit Dieisen-enneacarbonyl (vgl. [9]).
 – 1.1. *Isolierung von Tricarbonyleisenkomplexen.* 11,8 g **4** [23] (0,1 mol) wurden unter Stickstoff in 800 ml siedendem Hexan mit 26,5 g Dieisen-enneacarbonyl [24] (0,075 mol) versetzt und das Gemisch 20 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach Filtration über Kieselgur destillierte man Hexan, Eisentetracarbonyl und nicht umgesetztes **4** (ca. 15%) im RV. ab. Der halbfeste Rückstand wurde mit etwas Pentan und Aluminiumoxid versetzt, wobei ein grosser Teil der dimeren und oligomeren Eisenkomplexe adsorbiert wurde (siehe später). Nach dem Einengen der Lösung erhielt man 6 g eines braunen Öls, das laut DC. (Hexan) zur Hauptsache aus *endo*- und *exo-5* bestand. Daneben liessen sich eine Reihe weiterer Verbindungen mit kleineren Rf-Werten als *endo*- und *exo-5* erkennen. Durch SC. (400 g Alox, Akt. II) des Öls mit Hexan erhielt man 4 g (15,5%) eines Gemisches aus *endo*- und *exo-5*, das laut KGC. zu 67% aus *endo*- und zu 33% aus *exo-5* bestand. Elution der Säule mit Pentan/Äther lieferte neben einer Reihe von Mischfraktionen zwei weitgehend reine Tricarbonyleisenkomplexe, die durch präp. DC. (Pentan/Äther 4:1) und Umkristallisation weiter gereinigt wurden. Der Komplex mit dem grösseren Rf-Wert stellte *endo-7* und der mit dem kleineren Rf-Wert *exo-8* dar.

endo-7. Rf=0,5 (Hexan/Äther 9:1). Smp. nicht bestimmt. – IR. (Pentan): 2050,9, 1989,7, 1960,5 (Fe(CO)₃). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 6,75 (*m*, H-C(5)); 6,00 (*m*, H-C(6)); 4,87 (*s*, H_{ex}-C(2'')); 3,2–2,2 (*m*, H-C(1), -C(1'), -C(2'), -C(7'), -C(4), -C(5'), -C(6')); 2,76 (*d* mit FS, J_{2',6'} ≈ 7,5, H-C(2'')); 1,80 (*d*, J_{gem}=2,3, H_{ex}-C(8'') und H-C(9'')); 1,7–0,9 (*m*, H_t-C(5'), je 2H-C(7) und H-C(10'')); 0,25 (*s* mit FS, H_{en}-C(8''), H_{en}-C(9'')). – MS.: 404 (M⁺, 1), 376 (M⁺ – CO, 19), 348 (M⁺ – 2CO, 73), 320 (M⁺ – 3CO, 100), 292 (M⁺ – Fe – 2CO, 6), 264 (M⁺ – Fe – 3CO, 25), 254 (30), 228 (27), 226 (21), 214 (13), 200 (12), 198 (12), 172 (19), 148 (51), 91 (55), 56 (Fe, 34).

exo-8. Rf=0,25 (Hexan/Äther 9:1). Smp. 170–175°. – IR. (CCl₄): 3090, 3060, 2990, 2980 (CH), 2049,4, 1984,5, 1970,4, 1735 (CO); 1460, 1440, 1310, 1270, 1180, 1015, 900, 725, 675, 645, 610. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 5,20 (*s*, H_{ex}-C(4''), -C(5'')); 4,98 (*s*, H_{en}-C(4''), -C(5'')); 1,93 (*s* mit FS, H_{ex}-C(4''), -C(5'')); 0,35 (*s* mit FS, H_{en}-C(4''), -C(5'')); übrige H: 3,2–1,2. – MS.: 404 (M⁺, 0,3), 376 (M⁺ – CO, 6), 348 (M⁺ – 2CO, 21), 320 (M⁺ – 3CO, 10), 292 (M⁺ – Fe – 2CO, 0,4), 264 (M⁺ – Fe – 3CO, 6), 240 (3), 239 (3), 228 (6), 200 (7), 198 (12), 172 (18), 148 (59), 129 (16), 128 (12), 117 (15), 115 (15), 92 (47), 91 (100), 56 (Fe, 30). – UV.: λ_{max} 290 (3,28), 200 (4,4), 255 (3,8) S, 245 (3,98) S, 220 (4,26) S; λ_{min} 284 (3,28).

Des weiteren wurde eine in der SC. sehr langsam laufende Fraktion erhalten, die laut MS. (*m/e*=544; M⁺) einen Komplex mit zwei Tricarbonylisen Gruppen enthält; Smp. 210–220° (Zers.).

1.2. *Isolierung der polycyclischen Ketone*. Bei einem Ansatz gemäss 1.1., ausgehend von 12,6 g 4 (0,11 mol), wurde *endo*- und *exo-5* chromatographisch abgetrennt und alle Carbonylisenfraktionen der «dimeren» und «oligomeren» Komplexe vereinigt. Man erhielt 12,4 g Komplexgemisch, das in 120 ml Aceton gelöst wurde. Unter Rühren gab man innerhalb 1 Std. tropfenweise eine Lösung von 74 g Cer(IV)ammoniumnitrat (0,13 mol) in 170 ml 75proz. Alkohol zu und liess noch 1 Std. reagieren. Es wurde mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Man erhielt 7,2 g (52%) dunkelbraunes Öl, das durch SC. an Kieselgel (500 g) mit Hexan/Äther 9:1 in zwei Fraktionen aufgetrennt wurde, von denen die erste im wesentlichen die polycyclischen Spiroketone **9** und **10** und die zweite das pentacyclische Keton **11** enthält. Eine dritte Fraktion erhielt man bei der Elution der Säule mit Benzol. Diese enthält in geringen Mengen zwei tetramere Triketone (**18**, **19**).

Aus der ersten Fraktion wurden reines **9** (0,30 g, 2,5%) und **10** (0,61 g, 5%) durch eine weitere SC. an Kieselgel mit Benzol/Hexan 3:2 erhalten. Umkristallisation aus Hexan/Äther ergab die reinen Produkte. Ebenso erhielt man aus der zweiten Fraktion durch Umkristallisation (Hexan/Äther) reines **11** (2,09 g, 17,5%). Die dritte Fraktion wurde durch präp. DC. (Benzol) weiter aufgetrennt und lieferte die Triketone **18** und **19**.

9. Rf=0,63 (Hexan/Äther 9:1). Smp. 88–90° (Subl.). – IR. (KBr): 3070, 3030, 2970, 2890, 2860 (CH), 1740, 870 (R₂C=CH₂), 1725 (CO), 1640, 1620 (C=C), 1460, 1450, 1310 (CH₂), 1300, 1270, 1190, 1140, 730. – MS.: 264 (M⁺, 94), 172 (69), 115 (50), 91 (100). – UV.: λ_{max} 255 (3,82) S, 247 (3,95), 241 (3,92) S; λ_{min} 233. – ¹H- und ¹³C-NMR.: Siehe Tab. 1–3.

10. Rf=0,57 (Hexan/Äther 9:1). Smp. 79–81° (Subl.). – IR. (KBr): 3060, 2960, 2940, 2920, 2860 (CH), 1740, 870 (R₂C=CH₂), 1730 (CO), 1640, 1620 (C=C), 1460, 1320 (CH₂), 1300, 1260, 1200, 1140, 1100, 730. – MS.: 264 (M⁺, 86), 172 (64), 107 (40), 105 (50), 91 (100). – UV.: λ_{max} 255 (3,81) S, 247 (3,94), 241 (3,89) S, 211 (4,06); λ_{min} 233. – ¹H- und ¹³C-NMR.: Siehe Tab. 1–3.

11. Rf=0,37 (Hexan/Äther 9:1). Smp. 108–110° (Subl.). – IR. (KBr): 3060, 2940, 2920, 2880 (CH), 1740, 870 (R₂C=CH₂), 1725 (CO), 1640, 1620 (C=C), 1450, 1300 (CH₂), 1260, 1180, 1170, 1110, 1010. – MS.: 264 (M⁺, 77), 173 (22), 172 (16), 171 (9), 149 (12), 129 (12), 128 (11), 119 (11), 118 (16), 116 (11), 92 (59), 91 (100). – UV.: λ_{max} 256 (4,04) S, 248 (4,18), 240 (4,12), 231 (4,02) S, 219 (4,04), 212 (4,04), 196 (4,07); λ_{min} 226, 205. – ¹H- und ¹³C-NMR.: Siehe Tab. 4.

C₁₉H₂₀O (264,35) Ber. C 86,37 H 7,63% Gef. C 86,00 H 7,99%

Triketon 18. IR. (CCl₄): 1734 (br.). – UV.: λ_{max} 256 (4,11) S, 248 (4,23), 243 (4,15) S. – NMR.: Keine Signale im Bereich endocyclischer Doppelbindungen (≈ 6,0), 5,2, 4,89, 4,74 (*s*, Bereich exocyclischer Methylidengruppen); 3,3–1,0 (*m*, Bereich alicyclischer H); Verhältnis olefin. H: alicycl. H ≈ 1: 2,6.

Triketon 19. IR. (CCl₄): 1734 (br.). – UV.: λ_{max} 255 (4,03) S, 248 (4,19), 242 (4,09) S.

1.3. *Gas-chromatographische Bestimmung der Verhältnisse an endo-/exo-5 sowie 9, 10 und 11*. 6,3 g **4** (0,053 mol) wurden wie unter 1.1. beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Die Fraktion

von *endo*- und *exo*-5 enthielt diese Isomeren in Mengen von 67% und 33%. Aus dem Gemisch der polycyclischen Ketone, erhalten durch oxydative Zerlegung der Eisenkomplexe mit Cer(IV)ammoniumnitratlösung (siehe 1.2.), wurde der Anteil, der **9**, **10** und **11** enthielt, durch SC. (Hexan/Äther 3:1) ohne Diskriminierung isoliert. Der durch KGC. bestimmte Anteil an **9**, **10** und **11** betrug 9,8%, 20,5% und 69,7%, d.h. **9** und **10** lagen im Verhältnis 32,5:67,5 vor.

2. Deuterierung von 11. – 400 mg (1,5 mmol) des pentacyclischen Ketons **11** wurden in 5 ml C₂H₅OD gelöst und unter Stickstoff zu einer Lösung von C₂H₅ONa (3,5 mmol) in 8 ml C₂H₅OD getropft und die Lösung 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde mit 8 ml D₂O versetzt, der Alkohol im RV. abdestilliert, das Produkt mit Benzol extrahiert und die benzolische Lösung mit MgSO₄ getrocknet. Nach präp. DC. mit Hexan/Äther 9:1 wurden 280 mg (70%) d₂-**11** erhalten. – MS.: 266 (*M*⁺, 64), 175 (12), 92 (71), 91 (100).

3. Reduktion von d₂-11 zu d₂-12. – 200 mg d₂-**11** (0,75 mmol), gelöst in Äther, wurden zu 10 mg LiAlH₄ (0,275 mmol) in siedendem Äther getropft und noch 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von Eiswasser wurde die Lösung angesäuert und das Produkt mit Äther extrahiert. Die Ätherphasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und im RV. eingengt. Man erhielt 150 mg d₂-**12** (75%) als farblose Kristalle. Smp. 104–106° (Benzol). – IR. 3620, 3600–3200 (OH), 3090, 2970, 2940, 2900 (CH), 1780, 890 (R₂C=CH₂), 1660, 1640 (C=C), 1470, 1430, 1410, 1330 (CH₂), 1270, 1230, 1140, 1130, 1110, 1100, 1080, 1000, 950. – MS.: 268 (*M*⁺, 18), 184 (32), 175 (12), 174 (13), 92 (49), 91 (54), 78 (100). – UV.: λ_{max} 256 (3,95) S, 248 (4,14), 241 (4,135) S. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 5,12 (*s*, H_{ex}-C(4'), -C(5'), -C(10'), -C(11')); 4,80 (*s*, H_{en}-C(4'), -C(5'), -C(10'), -C(11')); 4,07 (*s*, H-C(1)); 2,93, 2,76, 2,72 und 2,60 (*s*, H-C(3), -C(6), -C(9), -C(12)); 2,03 (*s*, OH); 1,90 (*s*, H-C(7), -C(8)); 1,36 (*d*, J_{gem}=10, H_a-C(14), -C(15)); 1,27 und 1,19 (*d*, J_{gem}=10, H_s-C(14), -C(15)).

C₁₉H₂₀D₂O (266,39) Ber. H 7,51% D 9,09 At.% Gef. H 7,29 D 9,36 At.%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Weissberger & P. Laszlo, Accounts chem. Res. 9, 209 (1976).
- [2] J. Mantzaris & E. Weissberger, J. Amer. chem. Soc. 96, 1873 (1974).
- [3] a) A. Speert, J. Gelan, M. Anteunis, A. P. Marchand & P. Laszlo, Tetrahedron Letters 1973, 2271; vgl. auch b) P. Laszlo & A. Stockis, J. organometal. Chemistry 117, C41 (1976).
- [4] A. R. L. Bursics, E. Bursics-Szekeress, M. Murray & F. G. A. Stone, J. Fluorine Chemistry 7, 619 (1976).
- [5] J. Grandjean, P. Laszlo & A. Stockis, J. Amer. chem. Soc. 96, 1622 (1974).
- [6] E. Koerner von Gustorf & F.-W. Grevels, Fortschr. chem. Forsch. 13, 366 (1969).
- [7] Y. Menachem & A. Eisenstadt, J. organometal Chemistry 33, C29 (1971).
- [8] F. W. Grevels, D. Schulz & E. Koerner von Gustorf, Angew. Chem. 86, 558 (1974).
- [9] U. Steiner, H.-J. Hansen, U. Bachmann & W. von Philipsborn, Helv. im Druck.
- [10] D. H. Gibson & R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 87, 2620 (1965).
- [11] L. Lombardo, D. Wege & S. P. Wilkinson, Austral. J. Chemistry 27, 143 (1974).
- [12] C. W. Bird & R. C. Cookson, Chemistry & Ind. 1960, 20; R. C. Cookson, R. R. Hill & J. Hudec, ibid. 1961, 589; R. C. Cookson, J. Henstock & J. Hudec, J. Amer. chem. Soc. 88, 1059 (1966).
- [13] D. N. Butler & R. A. Snow, Canad. J. Chemistry 50, 795 (1972).
- [14] M. Green & E. A. C. Lucken, Helv. 45, 1870 (1962).
- [15] N. K. Wilson & J. B. Stothers, Topics Stereochemistry 8, 1 (1974).
- [16] J. Ronayne & D. H. Williams, Ann. Rev. NMR. Spectroscopy 2, 83 (1969).
- [17] R. S. Cahn, C. Ingold & V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966).
- [18] R. A. Bell & J. K. Saunders, Canad. J. Chemistry 48, 1114 (1970).
- [19] J. Mantzaris & E. Weissberger, J. Amer. chem. Soc. 96, 1880 (1974).
- [20] M. Herberhold, Metal π-Complexes, Elsevier Scient. Publ. Comp., Amsterdam 1974, Vol. II, Part 2, S. 106ff.
- [21] H. D. Murdoch & E. Weiss, Helv. 45, 1156 (1962); Helv. 46, 1588 (1963).
- [22] K. Grob, Helv. 48, 1362 (1965); Helv. 51, 718 (1968).
- [23] T. Toda, T. Ohya & T. Mukai, Bull. chem. Soc. Japan 45, 1561 (1972).
- [24] E. H. Braye & W. Hübel, Inorg. Synth. 8, 178 (1966).