

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

von Ulrich Steiner<sup>1)</sup> und Hans-Jürgen Hansen

Institut de chimie organique de l'Université, Pérolles, 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)

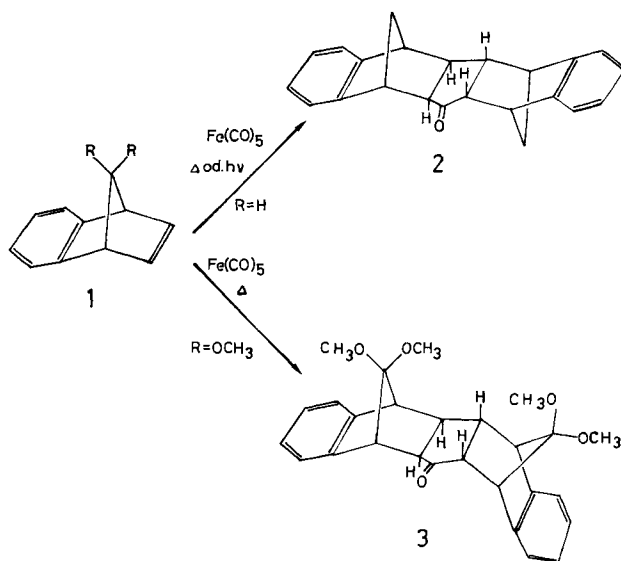
5,6-Dimethylidene-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene (**4**), in the presence of diiron-enneacarbonyl in boiling hexane, produces the *endo*- and *exo*-tricarbonyl-iron complex of **4** (*endo*- and *exo*-**5**). A mixture of numerous tricarbonyl-iron complexes with ligands derived from coupling and carbonylation 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 <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-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)<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>) 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 = –(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>–; [2]) oder, wenn sie n-Elektronenpaare tragen (z. B. **1**; R = OCH<sub>3</sub>; [3]), Anlass zum Auftreten von *exo-trans-endo*-verknüpften Ketonen des Typs **3** geben.

<sup>1)</sup> 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])<sup>2)</sup>.

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.

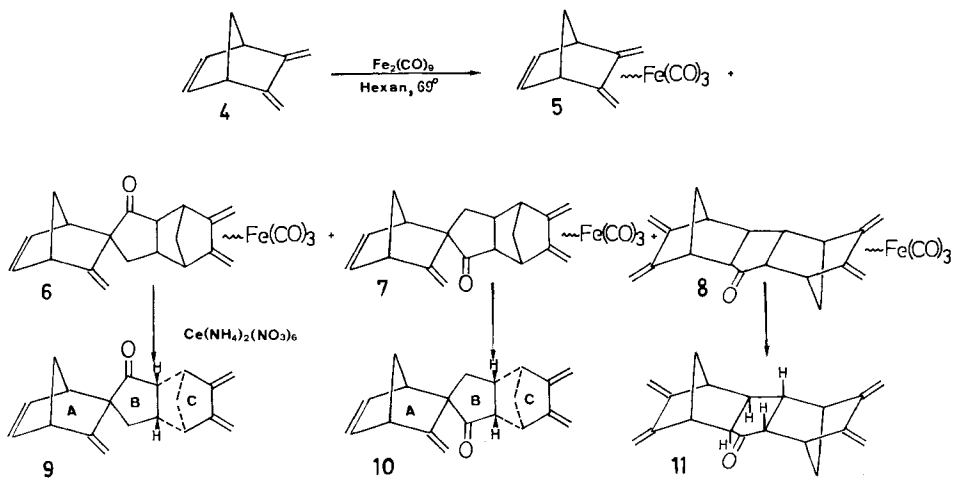
**2. Produkte der Umsetzung von 5,6-Dimethyliden-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (4) mit Dieisen-enneacarbonyl.** – Die Einwirkung von 0,75 Mol.-Äqu. des Eisencarbonyls auf den Bicyclus 4 in siedendem Hexan führte zu einem komplexen Gemisch, aus welchem

<sup>2)</sup> 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<sup>3,6</sup>]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 Oligomere<sup>3)</sup> des Bicyclus **4**. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid konnten die dimeren Komplexe *endo*-**7** und *exo*-**8**<sup>4)</sup> 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 haben<sup>5)</sup>. 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



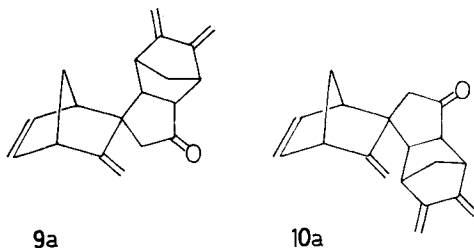
Um weiteren Aufschluss über die Reaktion von **4** mit Diisen-enneacarbonyl zu gewinnen, wurden noch folgende Experimente ausgeführt: Man isolierte unter Vermeidung einer möglichen Diskriminierung das Gemisch von *endo*- und *exo*-**5** sowie das Gemisch der dimeren und oligomeren Komplexe und aus diesem 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.

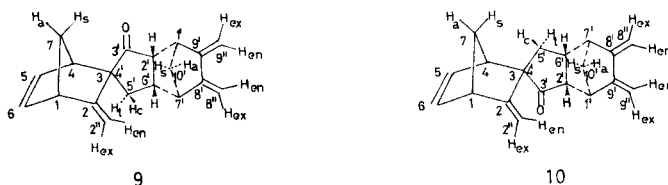
**3. Zur Struktur der polycyclischen Ketone.** – Struktur und Konfiguration der kristallinen pentacyclischen Ketone **9**, **10** und **11** lässt sich eindeutig aus ihren spektralen Daten, insbesondere aus denen ihrer <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren ermitteln.

Im IR.-Spektrum (KBr) der Verbindungen findet man eine intensive Ketobande bei 1725–1730 cm<sup>-1</sup>, welche mit ihrer Cyclopentanon-Teilstruktur im Einklang steht (vgl. [2] [11] [12]). Der im Massenspektrum bei *m/e* 264 auftretende *M*<sup>+</sup>-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 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>) 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 zeigen<sup>6)</sup>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**<sup>a)</sup>


		Stellung der Protonen <sup>b)</sup>											
Lösungs-		1	2'' <sub>ex</sub>	2'' <sub>en</sub>	4	5	6						
mittel		9	10	9	10	9	10	9	10	9	10		
CDCl <sub>3</sub>		315	321	488	484	472	462	273	263	621	664	621	602
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		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 <sup>b)</sup>											
Lösungs-		7 <sub>a</sub>	7 <sub>s</sub>	1'	2'	5' <sub>t</sub>	6'	7'					
mittel		9	10	9	10	9 <sup>c)</sup>	10 <sup>c)</sup>	9 <sup>c)</sup>	10 <sup>c)</sup>	9 <sup>c)</sup>	10 <sup>c)</sup>	9	10
CDCl <sub>3</sub>		155	155	221	164	315	317	260	249	141	150	240	250
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		153	144	238	144	322	324	257	245	118	113	227	234
$\Delta^d)$		+2	+11	-17	+20	-7	-7	+3	+4	+23	+37	+13	+16

		Stellung der Protonen <sup>b)</sup>											
Lösungs-		8'' <sub>ex</sub>	8'' <sub>en</sub>	9'' <sub>ex</sub>	9'' <sub>en</sub>	10' <sub>a</sub>	10' <sub>s</sub>						
mittel		9	10	9	10	9	10	9	10	9	10		
CDCl <sub>3</sub>		516	519	493	493	516	519	493	493	129	134	125	125
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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  $\text{C}_2$ -Symmetrie besitzen), spiegelt sich in seinem  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum wider: Man findet in beiden ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) jeweils nur 10 Resonanzen im erwarteten Bereich (Tab. 4). Da im  $^1\text{H}$ -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 <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren der Ketone 9 und 10<sup>a)</sup>*

Stellung der Protonen <sup>b)</sup>															
Keton	1,5	1,6	1,7 <sub>a</sub>	1,7 <sub>s</sub>	4,5	4,6	4,7 <sub>a</sub>	4,7 <sub>s</sub>	4,2'' <sub>ex</sub>	5,6	5,7 <sub>s</sub>	6,7 <sub>s</sub>	7 <sub>a</sub> ,7 <sub>s</sub>	1',10' <sub>a</sub>	1',10' <sub>s</sub>
<b>9</b>	1,9 <sup>c)</sup>	1,9 <sup>c)</sup>	1,6	1,6	1,9 <sup>c)</sup>	1,9 <sup>c)</sup>	1,6	1,6	<1	5,5 <sup>c)</sup>	0,4	0,4	8,8	1,45	1,45
<b>10</b>	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 <sup>b)</sup>										
Keton	2',5' <sub>c</sub>	2',6'	2',10' <sub>a</sub>	5' <sub>c</sub> ,5' <sub>t</sub>	5',6'	5' <sub>t</sub> ,6'	6',10' <sub>a</sub>	7',10' <sub>a</sub>	7',10' <sub>s</sub>	10' <sub>a</sub> ,10' <sub>s</sub>
<b>9</b>	1,0 <sup>d)</sup>	8,3 <sup>d)</sup>	<0,2	-13,4 <sup>d)</sup>	9,2 <sup>d)</sup>	7,8 <sup>d)</sup>	<0,2	1,45	1,45	10,8
<b>10</b>	1,0 <sup>d)</sup>	8,3 <sup>d)</sup>	<0,2	-13,4 <sup>d)</sup>	9,2 <sup>d)</sup>	7,8 <sup>d)</sup>	<0,2	1,45	1,45	10,6

a) Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>.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 <sup>1</sup>J (CH,-)Kopplungskonstanten (Hz) in den <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren (25,2 MHz) der Ketone 9 und 10<sup>a)</sup>*

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

Stellung der C-Atome										
	3'	5'	6'	7'	8'	8''	9'	9''	10'	
$\delta$	217,9	40,7	40,2	48,3	149,8	101,4	150,6	101,5	34,9	
<sup>1</sup> J(C,H)	-	133	140	149	-	159	-	159	134 (6 <sup>b)</sup> )	

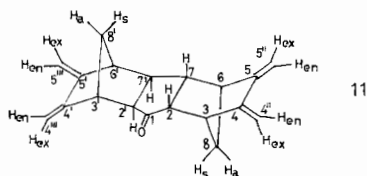
  

<b>10</b>	Stellung der C-Atome									
	1	2	2''	3	4	5	6	7	1'	2'
$\delta$	52,7	157,7	101,9	64,2	51,8	132,9	138,3	49,0	52,4	55,5
<sup>1</sup> J(C,H)	151	-	157	-	147	172	172	137	146	137

Stellung der C-Atome										
	3'	5'	6'	7'	8'	8''	9'	9''	10'	
$\delta$	216,7	41,7	39,7	48,2	149,8	101,5	150,6	101,5	35,0	
<sup>1</sup> J(C,H)	-	132	140	147	-	158	-	158	134 (6 <sup>b)</sup> )	

a) Aufnahme in CDCl<sub>3</sub>; Standard: Tetramethylsilan = 0 ppm.b) <sup>3</sup>J(C,H) mit *Hendo* an C(2') bzw. C(6').

Tabelle 4. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren des Ketons **11**<sup>a)</sup>


Stellung der Protonen <sup>b)</sup>		Chemische Verschiebung (ppm)									
Lösungs- mittel	2	3	4'' <sub>ex</sub>	5'' <sub>ex</sub>	4'' <sub>en</sub>	5'' <sub>en</sub>	6	7	8 <sub>a</sub>	8 <sub>s</sub>	
$\text{CDCl}_3$	2,31	3,02	5,12	5,12	4,89	4,85	2,87	2,06	1,35	1,21	
$\text{C}_6\text{D}_6$	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											
	1	2	3	4	4''	5	5''	6	7	8	
$\text{CDCl}_3$	227,2	58,8	53,6	150,2	101,6	149,5	101,5	50,8	49,4	35,6	
H, H-Kopplungskonstanten (Hz)											
	2,7	2,8 <sub>a</sub>	3,8 <sub>a</sub>	3,8 <sub>s</sub>	6,8 <sub>a</sub>	6,8 <sub>s</sub>	7,8 <sub>a</sub>	8 <sub>a</sub> ,8 <sub>s</sub>			
	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)											
	2	3	4''	5''	6	7	8				
	139 <sup>d)</sup>	146	158	158	149	139	135 (6 <sup>e)</sup> )				

<sup>a)</sup> Bezogen auf Tetramethylsilan = 0 Hz.

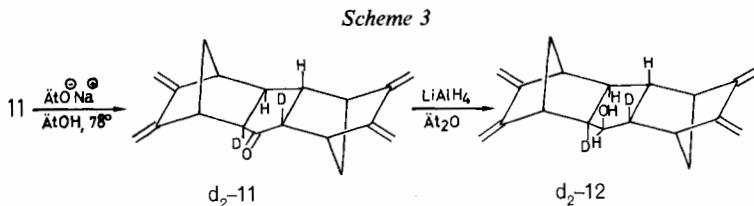
<sup>b)</sup> Für die Bedeutung der Indices, vgl. die oben stehende Formel des Ketons **11**.

<sup>c)</sup>  $\Delta = \delta(\text{CDCl}_3) - \delta(\text{C}_6\text{D}_6)$ .

<sup>d)</sup>  $^1\text{J}(\text{C}, \text{D})$  für  $\text{d}_2$ -**11** = 22 Hz.

<sup>e)</sup>  $^3\text{J}(\text{C}, \text{H})$  mit  $\text{H}_{\text{endo}}$  an C(2) bzw. C(7). Für  $\text{d}_2$ -**11**  $^3\text{J}(\text{C}, \text{H})$  mit  $\text{H}_{\text{endo}}$  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  $^{13}\text{C}$ -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 ist<sup>8)</sup>. Die Zuordnung der  $^3\text{J}(\text{C}, \text{H})$ -Kopplung im Falle von **11** wird durch das unentkoppelte Spektrum von  $\text{d}_2$ -**11** (Schema 3)



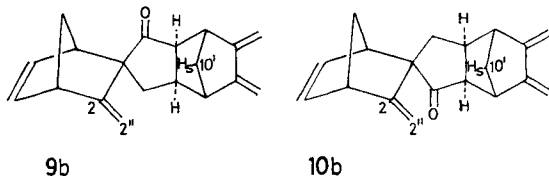
<sup>8)</sup> Beispielsweise findet man in 2-substituierten 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-5-norbornenen  $^3\text{J}(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungen zwischen C(7) und  $\text{H}_{\text{endo}}$ -C(3) von 9 Hz. Die entsprechende Kopplung mit  $\text{H}_{\text{exo}}$ -C(3) beträgt 0 Hz (vgl. [15]).

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

Die  ${}^1H$ -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 ppm<sup>9)</sup> 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  $\Delta$  ( $= \delta(CDCl_3) - \delta(C_6D_6)$ ; 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<sub>s</sub>-C(7) beobachtet: in  $C_6D_6$  wird H<sub>a</sub>-C(7) bei 1,53 ppm, H<sub>s</sub>-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<sub>s</sub>-C(7) in **9** wird erwartungsgemäss eine Lösungsmittelverschiebung  $\Delta$  von  $-0,17$  ppm gefunden. Die beschriebenen Anisotropiewirkungen und Lösungsmittelverschiebungen der Carbonylgruppe<sup>10)</sup> 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<sub>c</sub>- und H<sub>t</sub>-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<sub>c</sub>- bzw. H<sub>t</sub>-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  $Eu(fod)_3$ <sup>10)</sup> 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  ${}^{13}C$ -NMR.-Spektrum der beiden Spiroketone  ${}^3J(C,H)$ -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)



<sup>9)</sup> Angaben in bezug auf Tetramethylsilan als internen Standard.

<sup>10)</sup> Aufnahmen der  ${}^1H$ -NMR.-Spektren von **9** und **10** in Gegenwart von  $Eu(fod)_3$  (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 wird<sup>11</sup>). 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<sub>s</sub>-C(10') sehr nahe der  $\pi$ -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<sub>s</sub>- und H<sub>a</sub>-C(10') wird aber weder im <sup>1</sup>H-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<sub>s</sub>-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<sub>s</sub>-C(10') in **9** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) 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.

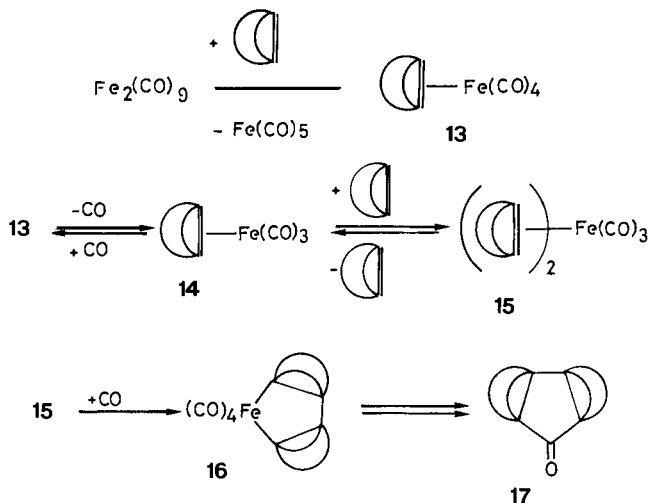
Für die beiden isolierten, tetrameren Triketone, deren genaue Struktur unbekannt ist, wurden UV.-Maxima (Hexan) bei 248,5 und 248 nm erhalten, deren  $\epsilon$ -Werte bei Annahme einer tetrameren Triketonstruktur 17000 bzw. 15500 betragen und damit gut mit dem  $\epsilon$ -Wert des dimeren Ketons **11** 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 Bisolefintricarbonyleisenkomplex **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

<sup>11</sup>) 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 besetzen<sup>12)</sup>. Die *anti*-Anordnung<sup>13)</sup> 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

<sup>12)</sup> 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.

<sup>13)</sup> *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  $\mathbf{14} \rightleftharpoons \mathbf{15}$  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  $\text{CCl}_4$ ; Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 90 oder 100 MHz;  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren bei 25,2 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ; 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)<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 6,75 (*m*, H-C(5)); 6,00 (*m*, H-C(6)); 4,87 (*s*, H<sub>ex</sub>-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<sub>2',6'</sub> ≈ 7,5, H-C(2'')); 1,80 (*d*, J<sub>gem</sub>=2,3, H<sub>ex</sub>-C(8'') und H-C(9'')); 1,7–0,9 (*m*, H<sub>t</sub>-C(5'), je 2H-C(7) und H-C(10'')); 0,25 (*s* mit FS, H<sub>en</sub>-C(8''), H<sub>en</sub>-C(9'')). – MS.: 404 (M<sup>+</sup>, 1), 376 (M<sup>+</sup> - CO, 19), 348 (M<sup>+</sup> - 2CO, 73), 320 (M<sup>+</sup> - 3CO, 100), 292 (M<sup>+</sup> - Fe - 2CO, 6), 264 (M<sup>+</sup> - 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. (CCl<sub>4</sub>): 3090, 3060, 2990, 2980 (CH), 2049,4, 1984,5, 1970,4, 1735 (CO); 1460, 1440, 1310, 1270, 1180, 1015, 900, 725, 675, 645, 610. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 5,20 (*s*, H<sub>ex</sub>-C(4''), -C(5'')); 4,98 (*s*, H<sub>en</sub>-C(4''), -C(5'')); 1,93 (*s* mit FS, H<sub>ex</sub>-C(4''), -C(5'')); 0,35 (*s* mit FS, H<sub>en</sub>-C(4''), -C(5'')); übrige H: 3,2–1,2. – MS.: 404 (M<sup>+</sup>, 0,3), 376 (M<sup>+</sup> - CO, 6), 348 (M<sup>+</sup> - 2CO, 21), 320 (M<sup>+</sup> - 3CO, 10), 292 (M<sup>+</sup> - Fe - 2CO, 0,4), 264 (M<sup>+</sup> - 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<sub>max</sub> 290 (3,28), 200 (4,4), 255 (3,8) S, 245 (3,98) S, 220 (4,26) S; λ<sub>min</sub> 284 (3,28).

Des weiteren wurde eine in der SC. sehr langsam laufende Fraktion erhalten, die laut MS. (*m/e*=544; M<sup>+</sup>) 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 MgSO<sub>4</sub> 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** enthielt. Eine dritte Fraktion erhielt man bei der Elution der Säule mit Benzol. Diese enthielt 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 (R<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>), 1725 (CO), 1640, 1620 (C=C), 1460, 1450, 1310 (CH<sub>2</sub>), 1300, 1270, 1190, 1140, 730. – MS.: 264 (M<sup>+</sup>, 94), 172 (69), 115 (50), 91 (100). – UV.: λ<sub>max</sub> 255 (3,82) S, 247 (3,95), 241 (3,92) S; λ<sub>min</sub> 233. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-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 (R<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>), 1730 (CO), 1640, 1620 (C=C), 1460, 1320 (CH<sub>2</sub>), 1300, 1260, 1200, 1140, 1100, 730. – MS.: 264 (M<sup>+</sup>, 86), 172 (64), 107 (40), 105 (50), 91 (100). – UV.: λ<sub>max</sub> 255 (3,81) S, 247 (3,94), 241 (3,89) S, 211 (4,06); λ<sub>min</sub> 233. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-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 (R<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>), 1725 (CO), 1640, 1620 (C=C), 1450, 1300 (CH<sub>2</sub>), 1260, 1180, 1170, 1110, 1010. – MS.: 264 (M<sup>+</sup>, 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<sub>max</sub> 256 (4,04) S, 248 (4,18), 240 (4,12), 231 (4,02) S, 219 (4,04), 212 (4,04), 196 (4,07); λ<sub>min</sub> 226, 205. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR.: Siehe Tab. 4.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O (264,35) Ber. C 86,37 H 7,63% Gef. C 86,00 H 7,99%

*Triketon 18*. IR. (CCl<sub>4</sub>): 1734 (br.). – UV.: λ<sub>max</sub> 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. (CCl<sub>4</sub>): 1734 (br.). – UV.: λ<sub>max</sub> 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 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OD gelöst und unter Stickstoff zu einer Lösung von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa (3,5 mmol) in 8 ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OD getropft und die Lösung 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde mit 8 ml D<sub>2</sub>O versetzt, der Alkohol im RV. abdestilliert, das Produkt mit Benzol extrahiert und die benzolische Lösung mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach präp. DC. mit Hexan/Äther 9:1 wurden 280 mg (70%) d<sub>2</sub>-**11** erhalten. – MS.: 266 (*M*<sup>+</sup>, 64), 175 (12), 92 (71), 91 (100).

**3. Reduktion von d<sub>2</sub>-11 zu d<sub>2</sub>-12.** – 200 mg d<sub>2</sub>-**11** (0,75 mmol), gelöst in Äther, wurden zu 10 mg LiAlH<sub>4</sub> (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 MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im RV. eingengt. Man erhielt 150 mg d<sub>2</sub>-**12** (75%) als farblose Kristalle. Smp. 104–106° (Benzol). – IR. 3620, 3600–3200 (OH), 3090, 2970, 2940, 2900 (CH), 1780, 890 (R<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>), 1660, 1640 (C=C), 1470, 1430, 1410, 1330 (CH<sub>2</sub>), 1270, 1230, 1140, 1130, 1110, 1100, 1080, 1000, 950. – MS.: 268 (*M*<sup>+</sup>, 18), 184 (32), 175 (12), 174 (13), 92 (49), 91 (54), 78 (100). – UV.: λ<sub>max</sub> 256 (3,95) S, 248 (4,14), 241 (4,135) S. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 5,12 (*s*, H<sub>ex</sub>-C(4'), -C(5'), -C(10'), -C(11')); 4,80 (*s*, H<sub>en</sub>-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<sub>gem</sub>=10, H<sub>a</sub>-C(14), -C(15)); 1,27 und 1,19 (*d*, J<sub>gem</sub>=10, H<sub>s</sub>-C(14), -C(15)).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>D<sub>2</sub>O (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).