

70. *Exo*- und *endo*-Tricarbonyleisenkomplexe von bicyclischen 2,3-Dimethylidenverbindungen

von Ulrich Steiner und Hans-Jürgen Hansen

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

und Kurt Bachmann und Wolfgang von Philipsborn¹⁾

Organisch-chemisches Institut der Universität, CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76

(23.XII.76)

Exo- and *endo*-Tricarbonyliron Complexes of Bicyclic 2,3-Dimethylidene Compounds.

Summary

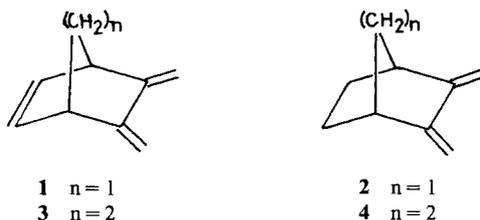
The preparation of *exo*- and *endo*-tricarbonyliron complexes (*exo*- and *endo*-**5**, **-6**, **-8**, and **9**) of 2,3-dimethylidene-5-bicyclo[2.2.1]heptene (**1**), -bicyclo[2.2.1]heptane (**2**), -5-bicyclo[2.2.2]octene (**3**) and -bicyclo[2.2.2]octane (**4**) is described. The complexes are obtained by thermal reaction of the bicyclic butadienes with diironnonacarbonyl in hexane solution. *exo*- and *endo*-**5** are also formed photochemically from ironpentacarbonyl and **1** in pentane solution at -35° . The structural assignment of *exo*- and *endo*-**5** and **-6** is based on their mass-spectra and on coordination shifts in ¹H- and ¹³C-NMR.-spectra *exo*- and *endo*-**6** are correlated with *exo*- and *endo*-**5**, respectively, by hydrogenation. Hydrogenation of the uncomplexed double bond in *exo*- and *endo*-**5** occurs in both complexes from the *exo* side as shown by deuteration experiments. The free ligand **1** reacts in the same stereospecific manner.

1. Einleitung. - Herstellung und Reaktionsweisen von 1,3-Dien-tricarbonyleisenkomplexen sind in den letzten 20 Jahren intensiv untersucht worden (vgl. [2]). Für ihre Synthese ist vor allem die thermische Umsetzung von 1,3-Dienen mit Eisenpentacarbonyl (vgl. z. B. [3]), mit Dieisenenneacarbonyl (vgl. z. B. [4] [5]) sowie mit Trieisendodecacarbonyl (vgl. z. B. [6] [7]) in Kohlenwasserstoffen oder Äthern geeignet. Auch thermische Ligandaustauschreaktionen zwischen Benzyliden-aceton-tricarbonyleisen und 1,3-Dienen führen zu diesen Komplexen [8]. Als weiteres Herstellungsverfahren bietet sich die Bestrahlung von Eisenpentacarbonyl in Gegenwart der 1,3-Diene in Kohlenwasserstoffen an (vgl. z. B. [5] [9]). Bei Durchsicht der nach diesen Methoden erhaltenen Komplexe fällt auf, dass bisher relativ wenig Dien-tricarbonyleisenkomplexe mit Substituenten in 2,3-Stellung des Dien-systems synthetisiert wurden (vgl. [2] [3] [5]). Bei einfachen Butadienen sind u. a.

¹⁾ ¹³C-NMR.-Spektroskopie Teil XVI; Teil XV siehe [1].

(vgl. auch [10]) die Tricarbonyleisenkomplexe von 2,3-Dimethyl- [3a] [5] [7], 2,3-Dichlor- [7], (*E,E*)-1,4-Dichlor-2,3-dimethyl- [11] sowie von 1,2,3,4-Tetraphenylbutadien [12] bekannt. Die Ausbeuten sind im Vergleich zu denjenigen von Komplexen der entsprechenden 1,4-disubstituierten Diene relativ gering²⁾.

Da für die Bildung der 1,3-Dien-tricarbonyleisenkomplexe eine *s-cis*-Anordnung des Diensystems bzw. eines äquivalenten Zwischenproduktes bei der Komplexbildung erforderlich ist, sollten solche 2,3-disubstituierten Diene besonders leicht Tricarbonyleisenkomplexe bilden, die aus strukturellen Gründen in der *s-cis*-Anordnung vorliegen^{3) 4)}. Wir untersuchten aus diesen Gründen die Reaktivität von 2,3-Dimethyliden-5-bicyclo[2.2.1]hepten (**1**) [18], des entsprechenden Bicycloheptanderivates **2** [19] sowie der vergleichbaren 2,3-Dimethylidenbicyclo[2.2.2]octen- und octan-Verbindungen **3** [20] bzw. **4** [21]⁵⁾ gegenüber Eisenpentacarbonyl und Dieisenenneacarbonyl. Bei den 2,3-überbrückten Butadienen **1-3** kann ausserdem mit dem Auftreten von *exo*- und *endo*-Tricarbonyleisenkomplexen gerechnet werden⁶⁾.



2. Herstellung und Reaktionen der bicyclischen Tricarbonyleisenkomplexe. Die Umsetzung von 2,3-Dimethyliden-5-bicyclo[2.2.1]hepten (**1**) mit Dieisenenneacarbonyl bzw. mit Eisenpentacarbonyl unter verschiedenen Bedingungen (vgl. Tab. 1) ergab jeweils Gemische der entsprechenden *exo*- und *endo*-Tricarbonyleisenkomplexe **5** (*Schema 1*; Strukturzuordnung siehe Abschnitt 3). Die besten Ausbeuten an **5** wurden durch Bestrahlung von Eisenpentacarbonyl und **1** in Pentan erhalten.

Das Verhältnis, in welchem *exo*- und *endo*-**5** gebildet wurden, ist - wie Tab. 1 zeigt - abhängig von den Reaktionsbedingungen. Der grösste Anteil an *exo*-**5** wurde bei der Reaktion in siedendem Eisenpentacarbonyl gefunden, während sich

- 2) Unter vergleichbaren Herstellungsbedingungen ergibt beispielsweise (*E,E*)-1,4-Dichlorbutadien 24% und 2,3-Dichlorbutadien 4,5% des entsprechenden Tricarbonyleisenkomplexes [13].
- 3) Dies wird durch die kürzlich beschriebenen Synthesen der α - und β -Tricarbonyleisenkomplexe von Calciferol [10d] und des Tricarbonyleisenkomplexes von 1,2-Dimethylidencyclobutan [14] bestätigt.
- 4) Für pericyclische Reaktionen mit 1,3-Dienen wie der *Diels-Alder*-Reaktion (vgl. [15]) oder der 1,4-Addition von Schwefeldioxid (vgl. [16]) liegen ähnliche Beobachtungen vor. So addiert sich Maleinsäureanhydrid an 1,2-Dimethylidencyclohexan in Dioxan (30°) 22mal rascher als an 2,3-Dimethylbutadien [17].
- 5) Die korrekten Namen für **1** und **3**, auf die aus Gründen der einheitlichen Bezeichnung verzichtet wurde, lauten: 5,6-Dimethyliden-2-bicyclo[2.2.1]hepten bzw. -2-bicyclo[2.2.2]octen. Bezüglich der Herstellung von **1-4** vgl. auch [22].
- 6) Die Bildung von *exo*- und *endo*-Tricarbonyleisenkomplexen aus bicyclischen und tricyclischen 1,3-Dienen (Propellanttyp) wurde schon beobachtet (vgl. [23] bzw. [1] [24]).

Tabelle 1. Bildung von *exo*- und *endo*-2,3-Dimethyliden-5-bicyclo[2.2.1]hepten-tricarbonylisen (*exo*- und *endo*-5) aus 1

Reaktionsbedingungen	Gesamtausbeute an 5 (%) ^{a)}	Menge an carbonylierten Komplexen (%) ^{b)}	Anteil an	
			<i>exo</i> -5 (%) ^{c)}	<i>endo</i> -5 (%) ^{c)}
Fe ₂ (CO) ₉ (0,75) ^{d)} Hexan, 69° (0,3) ^{e)}	16	52	34	66
Fe ₂ (CO) ₉ (1,0) Pentan, 20° (6)	1	f)	65	35
Fe(CO) ₅ (10) 103° (5)	12	f)	80	20
Fe(CO) ₅ (3,0) Pentan, hv, - 35° (4)	26	g)	40	60
Fe(CO) ₅ (3,0) Pentan, hv, - 70° (4)	23	g)	60	40

a) Ausbeute in bezug auf eingesetztes 1.

b) Es handelt sich um ein komplexes Gemisch zu 1 dimerer und oligomerer polycyclischer CO-Einschiebprodukte (vgl. [25]).

c) Der relative Anteil an *exo*- und *endo*-5 wurde gas-chromatographisch bestimmt.

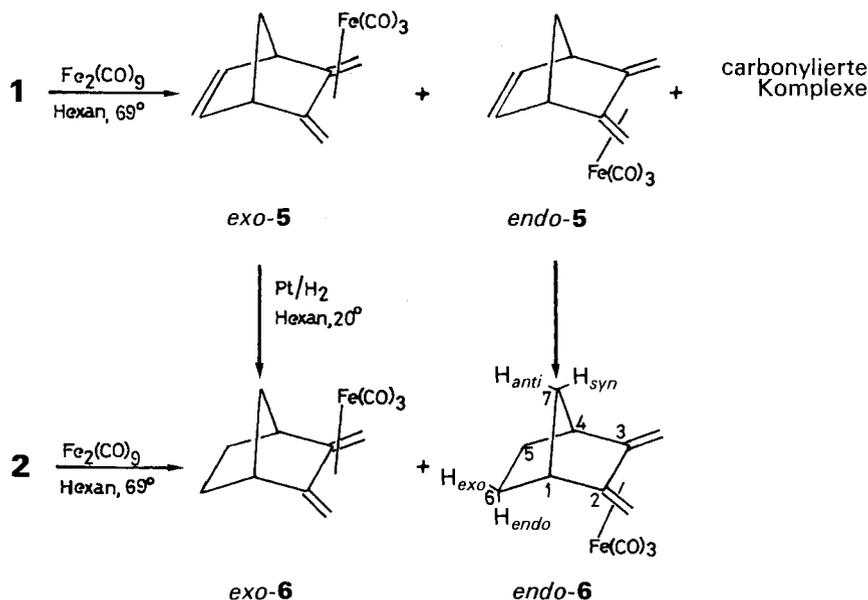
d) Mol Eisencarbonyl in bezug auf eingesetztes 1.

e) Reaktionsdauer in Std.

f) Carbonylierte Komplexe im Dünnschichtchromatogramm beobachtet; Menge nicht bestimmt.

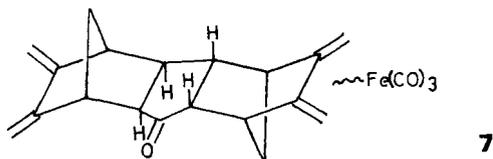
g) Carbonylierte Komplexe treten erst nach dem Aufwärmen auf.

Schema 1



endo-5 bevorzugt bei der Umsetzung von **1** mit Dieisenenneacarbonyl in siedendem Hexan bzw. bei der photochemischen Reaktion mit Eisenpentacarbonyl in Pentan bei -35° bildete⁷⁾. Das bei der Reaktion in siedendem Eisenpentacarbonyl beobachtete *exo/endo-5*-Verhältnis von 4,0 scheint weitgehend thermodynamisch kontrolliert zu sein, denn bei 1stündigem Kochen eines *exo/endo-5*-Gemisches mit einem Anteil von 65% *endo-5* in Eisenpentacarbonyl wurde in 90% Ausbeute ebenfalls ein (4:1)-Gemisch von *exo*- und *endo-5* erhalten.

Bei der Umsetzung von **1** mit Dieisenenneacarbonyl in siedendem Hexan entstand zur Hauptsache ein Gemisch carbonylierter dimerer und oligomerer Eisen-tricarbonylkomplexe von **1**, in welchem der Komplex **7** als Hauptkomponente vertreten war [25]⁸⁾.



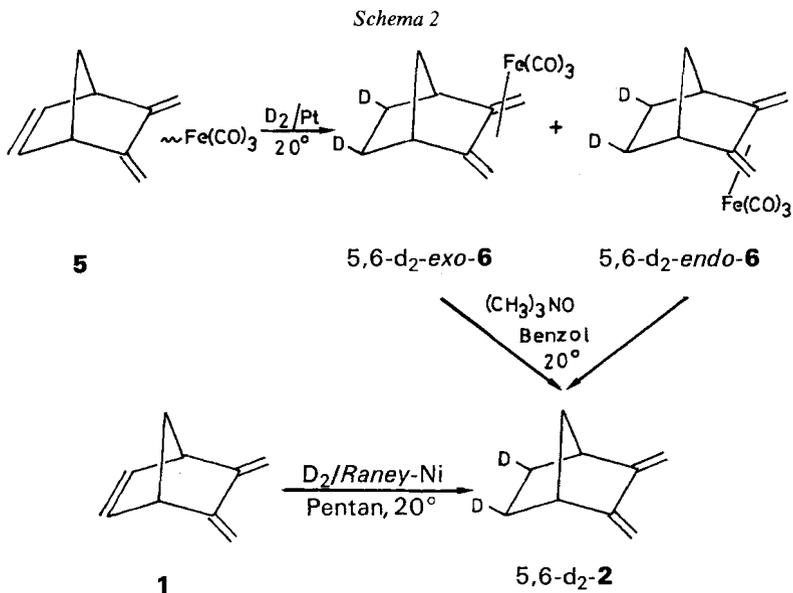
Das Gemisch von *exo*- und *endo-5* wurde durch präparative Gas-Chromatographie aufgetrennt und die stark angereicherten Isomeren durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan gereinigt. Man erhielt so *exo*- (Smp. $61,5-62,0^\circ$) und *endo-5* (Smp. $44,5-45,0^\circ$) in blassgelben Kristallen. Durch Hydrierung in Gegenwart von Platin liessen sich *exo*- und *endo-5* in die entsprechenden «gesättigten» bicyclischen Eisenkomplexe *exo-6* bzw. *endo-6* überführen (vgl. *Schema 1*), die ebenfalls in blassgelben Kristallen (Smp. (*exo-6*) $13,5-14,0^\circ$, Smp. (*endo-6*) $50,5-51,0^\circ$) erhalten wurden.

Die beiden letztgenannten Komplexe wurden als (15:85)-Gemisch in 54% Gesamtausbeute auch durch die Umsetzung von 2,3-Dimethylidenbicyclo[2.2.1]heptan (**2**) mit Dieisenenneacarbonyl in siedendem Hexan hergestellt. Präparative Gas-Chromatographie und fraktionierte Kristallisation des Gemisches lieferte reines *exo*- und *endo-6*.

Die katalytische Hydrierung von *exo*- und *endo-5* zu *exo-6* und *endo-6* erfolgt, wie entsprechende Versuche mit Deuteriumgas zeigen, in beiden Fällen von der *exo*-Seite her (vgl. *Schema 2*): Die Deuterierung eines (37:63)-Gemisches von *exo*- und *endo-5* lieferte nämlich ein entsprechendes Gemisch von 5,6-d₂-*exo*- und -*endo-6*, in welchem sich das Deuterium laut NMR.-Spektren (die H, H-Kopplung $^4J(S_{endo}, \gamma_{syn})$ (Tab. 4) bleibt in beiden Fällen erhalten) der aufgetrennten stereoisomeren Formen ausschliesslich in *exo*-Stellung befand. Durch oxydative Entfernung der Eisentricarbonylgruppe aus dem deuterierten Gemisch (vgl. [28]) erhielt man *exo,exo-5,6*-Dideuterio-2,3-dimethylidenbicyclo[2.2.1]heptan (5,6-d₂-**2**), das sich ebenfalls durch direkte katalytische Deuterierung von **1** in Gegenwart von *Raney*-Ni neben anderen Produkten, die sich gas-chromatographisch entfernen liessen, bildete.

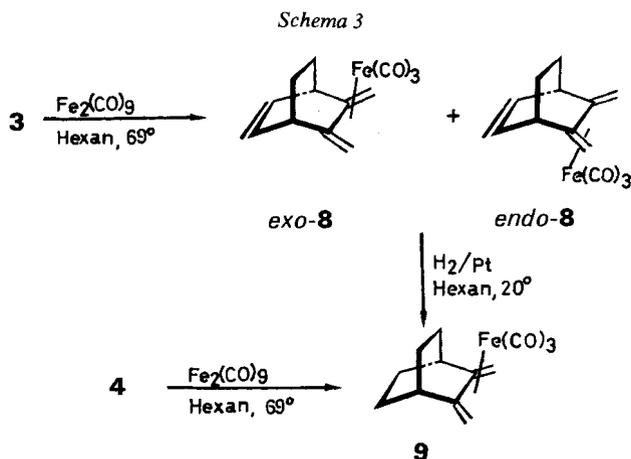
⁷⁾ Das Verhältnis *exo/endo-5* wurde unter den Bestrahlungsbedingungen nicht verändert.

⁸⁾ Bezüglich vergleichbarer Reaktionen siehe [26] [27].



In ähnlicher Weise wie die bicyclischen Olefine **1** und **2** reagierte auch 2,3-Dimethyliden-5-bicyclo[2.2.2]octen (**3**) mit Dieisenenneacarbonyl in siedendem Hexan. Es entstand in 41% Ausbeute ein Gemisch aus 81% *exo*-**8** und 19% *endo*-**8** (Schema 3), das bei der katalytischen Hydrierung quantitativ in den Tricarbonylisenkomplex **9** des 2,3-Dimethylidenbicyclo[2.2.2]octans (**4**) überging. Der Komplex **9** wurde in 69% Ausbeute auch aus **4** und Dieisenenneacarbonyl erhalten (Schema 3).

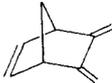
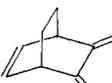
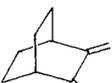
Die Deuterierungsexperimente mit *exo*- und *endo*-**5** zeigen, dass sich die nicht komplexierte endocyclische Doppelbindung in diesen Komplexen bei der katalytischen Reduktion wie diejenige anderer Bicyclo[2.2.1]hepten- und -heptadien-



derivate verhält (vgl. [29]), die keine Substituenten in 7-Stellung besitzen (vgl. [30]); d. h. Wasserstoff (bzw. Deuterium) wird von der *exo*-Seite her angelagert⁹⁾. Gleich verhält sich auch der freie Ligand **1** bei der Deuterierung (vgl. *Schema 2*).

Anders reagieren die 2,3-Dimethylidengruppen bei der Komplexbildung selbst. Bei den bicyclischen Olefinen **1** und **2** wird bevorzugt der *endo*-Komplex gebildet, beim Olefin **3** hingegen der *exo*-Komplex (vgl. Tab. 2). Dies ist erstaunlich, wenn man berücksichtigt, dass die irreversible Hydroborierung von 2-Methylidenbicyclo[2.2.1]heptan zu etwa 85% von der *exo*-Seite her stattfindet (vgl. [32]) und auch die katalytische Hydrierung noch hauptsächlich (73%) zu *endo*-2-Methylbicyclo[2.2.1]heptan führt [32]. Man kann voraussetzen, dass die in Tab. 2 aufgeführten *exo/endo*-

Tabelle 2. *exo- und endo-Anteil bei der Bildung der bicyclischen Tricarbonyleisenkomplexe^{a)}*

Bicyclus	Ausbeute (%) an Komplex	Anteil (%) <i>exo</i> -Komplex	<i>endo</i> -Komplex
 1	16 ^{b)}	34	66
 2	54	15	85
 3	41	81	19
 4	69	-	-

a) Umsetzung der Bicyclen mit Dieisenenneacarbonyl in siedendem Hexan.

b) Vgl. Angaben in Tab. 1.

Anteile kinetisch kontrolliert sind, denn - wie erwähnt - lieferten *exo/endo*-**5**-Gemische beim Erhitzen mit reinem Eisenpentacarbonyl zu 80% *exo*-**5** und zu 20% *endo*-**5**¹⁰⁾. Vorläufer der *exo*- und *endo*-Tricarbonyleisenkomplexe der Olefine **1** bis **3** sind sicher entsprechende *exo*- und *endo*-Tetracarbonyleisenkomplexe¹¹⁾, die durch intramolekulare CO-Substitutionsreaktion in die Tricarbonyleisenkomplexe übergehen (vgl. [33]). Modellbetrachtungen lassen erkennen, dass im Falle des

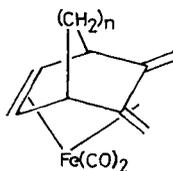
⁹⁾ Eine *endo*-Anlagerung von Deuterium an Bicyclo[2.2.1]heptadien wurde bisher nur mit einem kationischen Rh(I)-Katalysator erreicht [31].

¹⁰⁾ *Exo*- und *endo*-**6** bzw. -**8** konnten durch Kochen in reinem Eisenpentacarbonyl nicht ineinander übergeführt werden.

¹¹⁾ Bei der Umsetzung von **1** mit Dieisenenneacarbonyl in Pentan bei 20° - Reaktionsbedingungen also, die beim Butadien zu Butadien-tetracarbonyleisen und -octacarbonyldieisen führen (vgl. [33]) - bildeten sich ausschliesslich *exo*- und *endo*-**5** (1%, vgl. Tab. 1), was zeigt, dass sich Tetracarbonyleisenkomplexe der Bicyclen offenbar leicht intramolekular in die Tricarbonyleisenkomplexe umlagern bzw. intermolekular mit **1** zu dimeren carbonylierten Komplexen reagieren (vgl. [25]).

bicyclischen Olefins **2** der *endo*-Tetracarbonyleisenkomplex aufgrund stärkerer sterischer Wechselwirkungen der Tetracarbonyleisengruppe mit den *endo*-ständigen H-Atomen an C(5) bzw. C(6) instabiler sein sollte als der entsprechende *exo*-Komplex, bei dem sterische Wechselwirkungen der Tetracarbonyleisengruppe mit dem *syn*-ständigen H-Atom an C(7) auftreten. Der hohe Anteil an *endo*-Komplex (85%), der bei der Umsetzung von **2** mit Dieisenenneacarbonyl auftritt, lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass der sich intermediär bildende *endo*-Tetracarbonyleisenkomplex von **2** rascher die intramolekulare Substitutionsreaktion zum sterisch weniger gehinderten Tricarbonyleisenkomplex *endo*-**6** eingeht als die Dekomplexierungsreaktion (vgl. [33] [34]). Bei der Reaktion des *exo*-Tetracarbonyleisenkomplexes von **2** muss hingegen die Dekomplexierungsreaktion rascher erfolgen als die intramolekulare Substitutionsreaktion zu *exo*-**6**, so dass sich im Endeffekt infolge der Reversibilität der Tetracarbonyleisenkomplex-Bildung bevorzugt *endo*-**6** bildet¹²). Die gleichen Argumente können auch zur Deutung der bei 69° überwiegenden Bildung von *endo*-**5** aus **1** herangezogen werden. Ausserdem weist die starke Temperaturabhängigkeit des *exo/endo*-**5**-Verhältnisses (0,5 bei 69°; 1,9 bei 20°) auf zwei sich konkurrenzierende Reaktionen (Komplexierung und Dekomplexierung) bei der Tricarbonyleisenkomplexbildung hin. Da *exo*-**8** in sterischer Beziehung mit *endo*-**6** verglichen werden kann, wird auch der hohe Anteil (81%) dieses Isomeren bei der Komplexierung des bicyclischen Butadiens **3** verständlich.

3. Konfiguration der Tricarbonyleisenkomplexe. Ein guter Hinweis auf die Konfiguration der *exo*- bzw. *endo*-Tricarbonyleisenkomplexe der bicyclischen Butadiene **1** und **3** ergibt sich aus einem Vergleich ihrer Massenspektren, die intensive Fragmentenipike im Bereich der CO-Abspaltung aufweisen. Wie Tab. 3 zeigt, findet man in den Spektren von *endo*-**5** und *endo*-**8** (hier bei 20 eV) einen starken ($M^+ - CO$)-Pik, der bei den entsprechenden *exo*-Komplexen etwa halb so stark ist und etwa die gleiche relative Intensität erreicht wie bei den «gesättigten» Komplexen *exo*- und *endo*-**6** sowie bei **9**. Da dieser «*endo*-Effekt» nur in den ungesättigten Komplexen **5** und **8** auftritt, machen wir dafür den Übergang der ionisierten *endo*-Komplexe **5** und **8** in Ionen der Dicarbonyleisenkomplexe vom Typ **10** verantwortlich¹³).

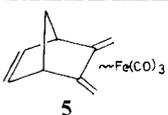
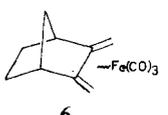
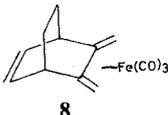
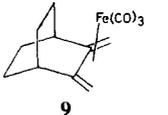


10 ($n = 1, 2$)

¹²) Es sei erwähnt, dass 2-Bicyclo[2.2.1]heptene, die keine Substituenten an C(7) tragen, nahezu ausschliesslich *exo*-Tetracarbonyleisenkomplexe bilden (vgl. [25] [27]).

¹³) Versuche, Komplexe des Typs **10** aus den entsprechenden *endo*-Tricarbonyleisenkomplexen **5** bzw. **8** photochemisch zu erzeugen, scheiterten bisher. Bekannt sind jedoch mit **10** vergleichbare Tricarbonylmetallkomplexe (Chrom, Molybdän und Wolfram) von **1** und **3** [35]. Auch die photochemische Umwandlung von Benzonorbodien-*endo*-tricarbonylchrom in Benzonorbodien-dicarbonylchrom durch intramolekulare CO-Substitution gelang kürzlich [36].

Tabelle 3. Relative Pikintensitäten in den Massenspektren der Tricarbonylisenkomplexe im Bereich der CO-Abspaltungen^{a)}

Komplex	Konfiguration ^{b)}	M^+ (%)	$M^+ - CO$ (%)	$M^+ - 2CO$ (%)	$M^+ - 3CO$ (%) ^{c)}	$M^+ - 2CO - Fe$ (%)
 5	<i>exo</i> (97,5)	0,4	32	61	100	11
	<i>endo</i> (97)	11	69	100	96	11
 6	<i>exo</i> (98,5)	5	45	55	100	55
	<i>endo</i> (100)	9	44	51	100	43
 8	<i>exo</i> (94)	2 0,3 ^{d)}	33 20	50 55	100 100	44 49
	<i>endo</i> (75)	6 1,4 ^{d)}	40 45	67 89	100 100	76 98
 9		10 1 ^{d)}	47 31	83 62	100 82	53 100

a) Massenspektren unter gleichen Bedingungen bei 70 eV aufgenommen.

b) In Klammern ist die gas-chromatographisch bestimmte Diastereomerenreinheit der Komplexe in Prozenten angegeben.

c) Bzw. $M^+ - CO - Fe$.

d) Massenspektren bei 20 eV.

Zur weiteren Absicherung der *exo*- bzw. *endo*-Stellung der Tricarbonylisen-Gruppe in den bicyclischen Butadienkomplexen lassen sich ihre ¹H- und ¹³C-NMR.-Spektren heranziehen. Die Komplexierung führt im Diensystem sowohl für die Protonen als auch für die C-Atome zu Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta (= \delta(\text{Kohlenwasserstoff}) - \delta(\text{Komplex}))$ nach tieferen Frequenzen, im übrigen Gerüst jedoch hauptsächlich zu solchen nach höheren Frequenzen. Diese Verschiebungen im Diensystem sind typisch für Tricarbonylisen-komplexierte 2,3-disubstituierte Butadiensysteme [37]. Ferner sind sowohl die beiden ¹J(C, H)-Kopplungen des terminalen C-Atoms als auch die negative ²J(H, H)-Kopplung zwischen den beiden terminalen Protonen in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Parametern von Butadientricarbonylisen [38] und komplexierten 2,3-disubstituierten *s-cis*-Butadienen [37]. Ein Vergleich der Parameter des Diensystems (chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten, Tab.4 und 5) der vorliegenden Komplexpaare zeigt, dass diese von der *endo*- oder *exo*-Konfiguration der Fe(CO)₃-Gruppe nur wenig beeinflusst werden. Selbst die chemische Verschiebung der Carbonyl-C-Atome der Fe(CO)₃-Gruppe ist, wie auch schon in anderen Systemen beobachtet [1], nicht empfindlich bezüglich der Konfiguration der Tricarbonylisen-Gruppe.

Hingegen sollten die chemischen Verschiebungen der Protonen und des C-Atoms der Methylenbrücke in der Norbornan- und Norbornen-Reihe von der Stellung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe beeinflusst werden, da im *exo*-Fall die Methylenbrücke und die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe eng benachbart sind, was im *endo*-Fall nicht zutrifft. Tatsächlich beobachtet man für je einen der Komplexe **5** und **6** eine viel stärkere Entschirmung von H_{anti} und H_{syn} sowie von C(7) (Tab. 6) als für das andere Isomere, so dass diesen Komplexen die *exo*-Konfiguration zugeordnet werden muss (*exo-5*, *exo-6*). Diese Zuordnung der auch chemisch (Hydrierung) miteinander verknüpften Komplexe ist im Einklang mit der aus den massenspektrometrischen Daten abgeleiteten Konfiguration. Einen weiteren Beweis für den stark entschirmenden Effekt der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe liefert die Tatsache, dass das *syn*-Proton (dessen Zuordnung durch die W-Kopplung ($^4J(\text{H}, \text{H})$) mit $\text{H}-\text{C}(5)$ und $\text{H}-\text{C}(6)$ in **5** und mit $\text{H}_{\text{endo}}-\text{C}(5)$ und $\text{H}_{\text{endo}}-\text{C}(6)$ in **6** gesichert ist; Tab. 4 [39]) viel stärker entschirmt wird (*exo-5*: $\Delta\delta = -1,25$ ppm; *exo-6*: $\Delta\delta = -0,98$ ppm) als das *anti*-Proton (*exo-5*: $\Delta\delta = -0,84$ ppm; *exo-6*: $\Delta\delta = -0,67$ ppm). In den entsprechenden *endo*-Komplexen erfahren H_{anti} und H_{syn} eine bedeutend kleinere Entschirmung.

Bemerkenswert ist, dass sowohl in der Norbornan- als auch in der Norbornen-Reihe der Koordinationsverschiebung von C(7) offensichtlich noch eine andere paramagnetische Verschiebung überlagert ist, ein Effekt, der ebenfalls beim Übergang von Norbornan zum Norbornen ($\Delta\delta = -7,1$ ppm) und vom Norbornen zum Norbornadien ($\Delta\delta = -16,6$ ppm) beobachtet [40] und in diesen Fällen Ladungseffekten (Hyperkonjugation) zugeschrieben wird.

Erwartungsgemäss (ähnliche sterische Verhältnisse für Komplexierung auf der *exo*- und *endo*-Seite) zeigen die Komplexe des Dimethylenbicyclo[2.2.2]octens **3** keine hinreichend grossen Unterschiede in den Koordinationsverschiebungen der $(\text{CH}=\text{CH})$ - bzw. $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$ -Brücken, so dass eine eindeutige Zuordnung nur aufgrund der ^{13}C - und ^1H -Daten nicht möglich ist. Die in den Tab. 4-6 angegebene Zuordnung (*exo-8*, *endo-8*) beruht auf den oben diskutierten massenspektrometrischen Argumenten. Allerdings werden für die $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$ -Brücken des *endo*-Komplexes von 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]hepten (*endo-6*) und des *exo*-Komplexes von 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octen (*exo-8*) ähnliche Koordinationsverschiebungen erwartet, da in beiden Fällen die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe *syn* zur $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$ -Brücke steht. Dies trifft sowohl für die Protonen- (*endo-6*: $\Delta\delta(\text{H}_{\text{endo}}-\text{C}(5), \text{H}_{\text{endo}}-\text{C}(6)) = -0,16$, $\Delta\delta(\text{H}_{\text{exo}}-\text{C}(5), \text{H}_{\text{exo}}-\text{C}(6)) = -0,30$ ppm; *exo-8*: $\Delta\delta(\text{H}_{\text{syn}}-\text{C}(7), \text{H}_{\text{syn}}-\text{C}(8)) = -0,21$, $\Delta\delta(\text{H}_{\text{anti}}-\text{C}(7), \text{H}_{\text{anti}}-\text{C}(8)) = -0,21$ ppm) als auch für die ^{13}C -Koordinationsverschiebungen (*endo-6*: $\Delta\delta(\text{C}(5), \text{C}(6)) = +1,8$ ppm; *exo-8*: $\Delta\delta(\text{C}(7), \text{C}(8)) = +0,5$ ppm) zu. Dieser Befund stützt die aus den Massenspektren erhaltene Konfigurationszuordnung der Komplexe **8**.

Die IR.-Spektren der Tricarbonylisenkomplexe der Bicyclen zeigen im Bereich der CO-Streckschwingungen das gleiche Erscheinungsbild wie die Spektren des Butadien- und 2,3-Dimethylbutadien-tricarbonylisen, was auf die gleiche Struktur aller Komplexe in Lösung, nämlich die einer tetragonalen Pyramide [5] [23a], hinweist. Die Bandenlagen der CO-Streckschwingungen sind zusammen mit einigen Vergleichswerten in Tab. 7 angegeben. Sie liefern nur wenige Anhaltspunkte für die Konfigurationszuordnung der bicyclischen Tricarbonylisenkomplexe. Man er-

Tabelle 4. ^1H chemische Verschiebungen δ [ppm, CDCl_3] und $\text{H}_\alpha, \text{H}_\beta$ -Kopplungskonstanten J [Hz] der Kohlenwasserstoffe 1-4 und der entsprechenden Komplexe 5, 6, 8 und 9

δ	1	2 ^{a)}	3	4 ^{b)}	exo-5	endo-5	exo-6	endo-6	exo-8	endo-8	9 ^{a)}
H-C(1), H-C(4)	3,30	2,81	3,20	2,20	3,53	3,43	2,95	2,76	3,38	3,54	2,52
H _a -C(2), H _a -C(3 ^{c)})	5,17	5,09	5,14	5,33	0,81	0,42	0,36	0,28	0,36	0,41	0,20
H _b -C(2), H _b -C(3 ^{c)})	4,95	4,78	4,75	4,70	2,25	2,01	1,91	1,85	1,99	1,82	1,77
Hexo-C(5), Hexo-C(6)	6,19	1,71	6,26	1,50 ^{c)}	6,69	6,83	2,13	2,01	6,31	6,64	1,78
H _{endo} -C(5), H _{endo} -C(6)	1,78	1,38			2,61	2,29	1,43	1,53	1,49		1,70
H _{anti} -C(7), H _{anti} -C(8)	1,58	1,33	1,52 ^{c)}	1,50 ^{c)}	2,83	2,23	1,99	1,30	1,73 ^{c)}	1,78 ^{c)}	1,70
H _{syn} -C(7), H _{syn} -C(8)	1,58	1,45			2,83	2,23	2,43	1,63			1,99
$^2J(2^a, 2^b)^d)$	0,5	0,5	0,5		-2,6	-2,5	-2,9	-2,3	-2,2	-2,3	-2,1
$^2J(7_{anti}, 7_{syn})$	8,2	9,2			7,5		8,9	8,7			7,7
$^3J(1, 7_{anti})$	1,7				1,5		1,5				
$^3J(1, 7_{syn})$	1,6				1,7		1,8				
$^3J(4, 5)$	2,9		6,1		2,8		-		5,9		
$^3J(5, 6)$	5,9		7,8		5,9		-		7,8		
$^4J(5_{endo}, 7_{syn})$	-	2,4			-		2,6	2,6			
$^4J(5, 7_{syn})$	0,7				0,5		-				

a) Daten aus 360-MHz-Spektrum. b) In C_6D_6 . c) Zentrum des Multipletts. d) Bezüglich negatives Vorzeichen in den Komplexen vgl. [38].

Tabelle 5. ^{13}C chemische Verschiebungen δ [ppm, CDCl_3] und Kopplungskonstanten $^1J(\text{C}, \text{H})$ [Hz] der Kohlenwasserstoffe 1-4 und der entsprechenden Komplexe 5, 6, 8 und 9

δ	1	2	3	4 ^{a)}	exo-5	endo-5	exo-6	endo-6	exo-8	endo-8	9
C(1), C(4)	50,9	45,5	41,9	36,9	48,9	48,1	43,4	41,1	38,5	39,9	33,5
C(2), C(3)	148,9	152,3	147,0	149,7	119,1	118,6	123,9	110,7	108,0	116,4	111,9
C(2), C(3 ^{c)})	101,5	99,4	102,4	103,4	39,3	35,1	33,7	33,6	39,8	36,3	37,6
C(5), C(6)	136,6	28,7	133,0	26,6	142,1	142,3	32,9	26,9	134,2	135,8	26,9
C(7), C(8)	51,6	39,2	25,8	26,6	74,4	66,8	54,8	45,2	25,3	29,5	29,9
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	-	-	-	-	210,8	211,4	211,3	211,5	211,3	211,5	212,3
$^1J(\text{C}(1), \text{H}1)$	149,1	144,5	138,9	136,5	151,0	151,0	147,4	146,6	141,4	142,2	136,5
$^1J(\text{C}(2), \text{H}a)$	158,0	157,1	156,2	155,8	162,2	162,8	161,3	161,5	159,9	161,6	161,3
$^1J(\text{C}(2), \text{H}b)$	158,0	157,1	158,5	157,4	158,1	158,8	157,5	157,3	156,6	157,1	156,0
$^1J(\text{C}(5), \text{H}5)$	172,0	133,5	167,1	130,1	175,9	175,9	134,1	135,5	168,3	171,0	132,3
$^1J(\text{C}(7), \text{H}7)$	133,4	134,4	133,9	130,1	136,7	137,5	133,6	133,1	134,8	134,4	131,3
	137,7						137,2	136,6			

a) In C_6D_6 .

Tabelle 6. 1H und ^{13}C Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta$ [ppm]^{a)}

$\Delta\delta$	1/exo-5	1/endo-5	2/exo-6	2/endo-6	3/exo-8	3/endo-8	4/9
H-C(1), H-C(4)	- 0,23	- 0,13	- 0,14	+ 0,05	- 0,18	- 0,34	- 0,32
H _a -C(2'), H _b -C(3')	+ 4,36	+ 4,75	+ 4,73	+ 4,81	+ 4,78	+ 4,73	+ 5,13
H _b -C(2'), H _b -C(3')	+ 2,70	+ 2,94	+ 2,87	+ 2,93	+ 2,76	+ 2,93	+ 2,93
H _{exo} -C(5), H _{exo} -C(6)	- 0,50	- 0,64	- 0,42	- 0,30	- 0,05	- 0,38	- 0,28
H _{endo} -C(5), H _{endo} -C(6)	- 0,84	- 0,51	- 0,05	- 0,16	- 0,21 ^{b)}	- 0,26 ^{b)}	+ 0,01
H _{anti} -C(7), H _{anti} -C(8)	- 1,25	- 0,65	- 0,98	- 0,18	- 0,21 ^{b)}	- 0,26 ^{b)}	- 0,20
H _{syn} -C(7), H _{syn} -C(8)	+ 2,1	+ 2,8	+ 2,1	+ 4,4	+ 3,4	+ 2,0	- 0,49
C(1), C(4)	+ 29,8	+ 30,3	+ 28,4	+ 41,6	+ 39,0	+ 30,5	+ 3,4
C(2), C(3)	+ 62,1	+ 66,3	+ 65,7	+ 65,8	+ 62,6	+ 66,1	+ 37,8
C(2'), C(3')	- 5,6	- 5,7	- 4,2	+ 1,8	- 1,2	- 2,8	+ 65,8
C(5), C(6)	- 22,9	- 15,3	- 15,6	- 6,1	+ 0,5	- 3,8	- 0,3
C(7), C(8)							- 3,3

a) $\Delta\delta = \delta$ (Kohlenwasserstoff) - δ (Komplex).

b) Mittlerer $\Delta\delta$ -Wert beider Protonen.

Tabelle 7. IR.-Bandenlagen im Carbonylbereich von 2,3-disubstituierten Butadien-tricarbonyleisen-Komplexen^{a)}

Ligand	Stellung Fe(CO) ₃	Bandenlage A'(1)	(cm ⁻¹) ^{b)}		Literatur
			A'(2)	A''	
	-	2055,7	1989,9	1979,9	[41]
	-	2049,7	1984,4	1972,0	[5]
	-	2048,9	1983,4	1970,2	[42]
	1	<i>exo</i>	2048,2	1981,8	c)
		<i>endo</i>	2046,7	1983,5	
	2	<i>exo</i>	2043,4	1979,5	c)
		<i>endo</i>	2048,4	1981,8	
	3	<i>exo</i>	2048,4	1982,4	c)
		<i>endo</i>	2046,8	1982,1	
	4	-	2048,1	1982,1	c)

a) Spektren in Hexan oder Pentan.

b) Betreffend der Symbole vgl. [41].

c) Diese Arbeit; Spektren in Pentan; als Kalibrierungssubstanz für den Spektrometer diente der Butadien-tricarbonyleisen-Komplex [41].

kennt, dass Alkylsubstitution an C(2) und C(3) des Butadiensystems die CO-Wellenzahlen der Tricarbonyleisengruppe im Vergleich zum Butadien-tricarbonyleisen um *ca.* 6–8 cm⁻¹ herabsetzt (vgl. hierzu [5] [41]). Den gleichen Effekt beobachtet man beim 1,2-Dimethylidencyclopentan-tricarbonyleisen [42] und noch etwas ausgeprägter bei den Komplexen der bicyclischen Olefine, was andeutet, dass die Rückbindung vom Eisen zum Dien bei den bicyclischen Olefinkomplexen etwas schwächer wird. Zwischen den *exo*- und *endo*-Komplexen der Olefine **1** und **3** findet man in der A'(1)-Bande eine gleichsinnige Differenz von *ca.* 1,5 cm⁻¹, was die massenspektrometrisch und NMR.-spektroskopisch getroffene Strukturzuordnung unterstützt. Auch die Lage der A'(1)-Bande vom *endo*-Komplex des Olefins **2**, vom *exo*-Komplex des Olefins **3** und vom Olefin **4** (vergleichbare sterische Wechselwirkungen) stimmt recht gut überein. Abweichend ist nur die Lage der A'(1)-Bande des *exo*-Komplexes von **2**, da sie deutlich tiefer liegt als die der anderen Komplexe.

Die UV.-Spektren (Hexan) der bicyclischen Tricarbonyleisenkomplexe (siehe exper. Teil) zeigen ebenfalls keine charakteristischen Differenzen in den entsprechenden *exo/endo*-Paaren. Alle Komplexe weisen die für Butadien-tricarbonyleisen-Komplexe (vgl. [3b] [7] [43] [44]) typische «Carbonyleisenbande» im Bereich

von 290–304 nm (ϵ 2000–4000) und «Butadieneisenbanden» im Bereich von 210 nm ($\epsilon \approx 20\,000$)¹⁴⁾ auf.

Wir danken der analytischen Abteilung, Leitung *H. Frohofer*, des organisch-chemischen Institutes der Universität Zürich für Elementaranalysen, Herrn Prof. *K. Grob*, *EA WAG* Dübendorf (ZH), für Glaskapillarkolonnen und Herrn Dipl.-Chem. *U. Richli*, Universität Fribourg, für Massenspektren. Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. – Die ¹H-NMR.-Spektren wurden auf einem *Varian* HA-100, beziehungsweise auf einem *Bruker* HXS-360 Spektrometer, die ¹³C-Spektren auf einem *Varian* XL-100-12 Gerät (25,2 MHz) gemessen. Die protonengekoppelten ¹³C-NMR.-Spektren wurden bei einer spektralen Breite von 2500 Hz mit einer Messzeit von 1,6 s aufgenommen, entsprechend 1,6 Datenpunkten pro Hz im *Fourier*-transformierten Spektrum. Die Reproduzierbarkeit der C,H-Kopplungskonstanten, die unter diesen Bedingungen gemessen und aus verschiedenen äquivalenten Linienabständen gemittelt wurden, ist besser als $\pm 0,2$ Hz. Die Analyse der ¹H-NMR.-Spektren erfolgte nach erster Ordnung mit Ausnahme der *AA'XX'*-Teilsysteme der Olefin- und Brückenkopfprotonen in den *Bicyclo*[2.2.1]hepten- und *Bicyclo*[2.2.2]octen-Verbindungen. Als Lösungsmittel wurde mit Ausnahme von **4** (C₆D₆) in allen Fällen CDCl₃, als interner Standard Tetramethylsilan verwendet. – IR.-Spektren, wenn nicht anders angegeben in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Pentan, wurden mit einem *Perkin-Elmer* 457 Gerät gemessen. Als Eichsubstanz für den Bereich um 2000 cm⁻¹ diente Butadienetricarbonylisen [41]; Angaben in cm⁻¹. – UV.-Spektren in Hexan; Angaben von λ_{\max} in nm; in Klammern $\log \epsilon$; S= Schulter.-Massenspektren (MS.) an einem *DuPont* 21 – 491 Gerät bei 70 eV; Angaben der Pike in *m/e* (%). – Smp. mit dem Schmelzpunktapparat *Büchi* SMP 20. – Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer (RV.) bei 20–30°/12 Torr oder im Hochvakuum (0,03 Torr) bei 0°. Analytische Dünnschichtchromatographie (DC.) an Kieselgel 60F/254 (*Merck*); präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel HF 254 (*Fluka*); Säulenchromatographie (SC.) an Kieselgel (*Woelm*, 70–230 mesh) und an *Alox Neutral* (*Woelm*). Alle verwendeten Lösungsmittel wurden, wenn nicht anders vermerkt, in analysenreiner Qualität eingesetzt. – Analytische Gas-Chromatogramme (GC.) an einem *C. Erba*-Gerät, Modell *Fractovap* GI (FID), auf Kapillarkolonne (KGC.) nach *Grob* [46] (*Emulphor*, 25 m × 0,4 mm), Trägergas: Wasserstoff; die quantitative Auswertung der GC. erfolgte mit einem elektronischen Integrator der Firma *Infotronics*, Modell CRS-208. Präparative Gas-Chromatographie (präp. GC.) erfolgte an einem *Varian* Aerograph Modell 90-P (HWD) auf Pyrexkolonne (3 m × 7 mm) beladen mit 10% *Apiezon* L auf *Chromosorb* W (NAW, 60–80 mesh) oder 16% 1,2,3,4,5,6-Hexakis(2-cyanoäthoxy)hexan (HCAH) auf *Chromosorb* W (NAW, 60–80 mesh).

1. Herstellung der Liganden. – 1.1. *5,6-Dimethyliden-2-bicyclo*[2.2.1]hepten (**1**) [18]¹⁵⁾. Das Butadien **1** wurde aus 5,6-Bis(chlormethyl)-2-bicyclo[2.2.1]hepten durch Eliminierung von HCl mittels KOH in Dimethylsulfoxid bei 160° erhalten. Die Ausbeuten an **1** betragen nach Destillation bei 38°/15 Torr ca. 80%. – IR. (Film): 3090, 3000, 2950 (CH); 1780, 890 (R₂C=CH₂); 1665, 1650 (C=C); 1460, 1435, 1325 (CH₂). – MS.: 118 (M⁺, 70), 117 (100), 103 (9), 91 (18), 78 (3), 66 (36). – UV.: 241 (3,96), 228 (3,90), 203 (3,98); min. 230, 216. – NMR.: Siehe Tab. 4, 5.

1.2. *2,3-Dimethylidenbicyclo*[2.2.1]heptan (**2**). 1.2.1. *Durch Pyrolyse aus 2,3-Bis(acetoxymethyl)bicyclo*[2.2.1]heptan [19]: *Diels-Alder*-Reaktion von Maleinsäuredimethylester und Cyclopentadien führte zum 5,6-Dimethoxycarbonyl-2-bicyclo[2.2.1]hepten. Katalytische Reduktion mit H₂ in Gegenwart von *Raney*-Nickel bei 100 Atm. und 20° ergab Dimethoxycarbonyl-bicyclo[2.2.1]heptan. Reduktion mit LiAlH₄ und Veresterung des gebildeten Dialkohols mit Essigsäureanhydrid führte zum entsprechenden Diacetat, dessen Pyrolyse bei 500° in einem Quarzrohr (Länge 30 cm, \varnothing 3 cm; gefüllt mit *Raschig*ringen) **2** in einer Gesamtausbeute von 8% lieferte. Die nachfolgende präp. GC. an *Apiezon* L bei 78° führte zu 99% reinem **2**. – IR. (CCl₄): 3070, 2960, 2870 (CH); 1770, 885 (R₂C=CH₂); 1630 (C=C); 1450, 1420, 1315 (CH₂). – MS.: 120 (M⁺, 100), 105 (44), 92 (48), 91 (100), 79 (11), 78 (5), 77 (8), 65 (6). – UV.: 256 (3,82), 249 (3,99), 241 (3,95) S; min. 211. – NMR.: Siehe Tab. 4, 5.

¹⁴⁾ UV.-Spektren der freien Liganden vgl. exper. Teil sowie [18–22] [45].

1.2.2. *Durch Hydrierung von 5,6-Dimethyliden-2-bicyclo[2.2.1]hepten (1)¹⁵*. 2,36 g (20 mmol) **1** wurden in 30 ml Pentan gelöst und in Gegenwart von 120 mg Raney-Nickel mit einem Moläqu. Wasserstoff bei Normaldruck und 20° hydriert. Die Ausbeute betrug nach präp. GC. an HCAH bei 60° 43%. Die Substanz war spektroskopisch identisch mit **2**, welches durch Pyrolyse des Diacetats erhalten wurde.

1.2.3. *Durch Ligandfreisetzung aus 2,3-Dimethylidenbicyclo[2.2.1]heptan-endo/exo-tricarboneisen (endo/exo-6)*. 25,8 mg (0,1 mmol) *endo/exo-6* wurden in 2 ml Benzol gelöst und mit 55 mg (0,8 mmol) Trimethylaminoxid versetzt (vgl. [28]). Nach 1 Std. bei 80° war alles *endo/exo-6* umgesetzt. Das Produkt war im GC. identisch mit **2**, welches durch Pyrolyse des Diacetats erhalten worden war.

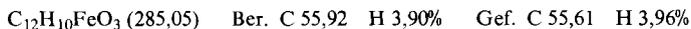
1.3. *exo,exo-5,6-Dideuterio-2,3-dimethylidenbicyclo[2.2.1]heptan(5,6-d₂-2)*. 1.3.1. *Durch Deuterierung von 5,6-Dimethyliden-2-bicyclo[2.2.1]hepten (1)¹⁵*. 2,36 g (20 mmol) **1** wurden in 30 ml Pentan über 120 mg Raney-Nickel bei 20° und Normaldruck mit 1 Moläqu. Deuterium deuteriert. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, mit Na₂SO₄ getrocknet und im RV. eingedampft. Nach präp. GC. an HCAH bei 60° wurde 5,6-d₂-**2** in 95% reiner Form (GC.) isoliert, Ausbeute 43%. - MS.: 122 (M⁺, 46), 160 (24), 91 (100).

1.3.2. *Durch Ligandfreisetzung aus exo,exo-5,6-Dideuterio-2,3-dimethylidenbicyclo[2.2.1]heptan-endo/exo-tricarboneisen(5,6-d₂-endo/exo-6)*. 470 mg (1,8 mmol) 5,6-d₂-**6** bestehend aus 68% 5,6-d₂-*endo-6* und 32% 5,6-d₂-*exo-6* wurden in 10 ml Benzol mit 1,0 g (13 mmol) Trimethylaminoxid 1,5 Std. unter Rückfluss gekocht (vgl. [28]). Nach Aufarbeitung und präp. GC. an HCAH bei 60° wurde 5,6-d₂-**2** in 98% reiner Form und 38% Ausbeute erhalten. Dieses Produkt war spektroskopisch identisch mit der nach 1.3.1 erhaltenen Verbindung.

1.4. *5,6-Dimethyliden-2-bicyclo[2.2.2]octen (3)* [20]¹⁵. Cycloaddition von 1,3-Cyclohexadien und Maleinsäureanhydrid und anschliessende LiAlH₄-Reduktion des *Diels-Alder*-Adduktes führte zu 5,6-Bis-(hydroxymethyl)-2-bicyclo[2.2.2]octen, das zum Di-*p*-toluolsulfonat umgesetzt wurde. Abspaltung von *p*-Toluolsulfonsäure mit KOH in Dimethylsulfoxid lieferte das Dien in einer Totalausbeute von 9% (bezogen auf 1,3-Cyclohexadien). - IR. (Hexan): 3090, 3060, 2840 (CH); 1770, 885 (R₂C=CH); 1620 (C=C). - MS.: 132 (M⁺, 68), 117 (9), 115 (10), 104 (100), 91 (20), 78 (22). - UV.: 251 (3,93), 244 (3,92), 226 (3,62), 219 (3,56), 198 (3,73); min. 247, 221, 210. - NMR.: Siehe Tab. 4, 5.

1.5. *2,3-Dimethylidenbicyclo[2.2.2]octan (4)* [21]. *Diels-Alder*-Reaktion von 1,3-Cyclohexadien mit Maleinsäureanhydrid und Veresterung des Adduktes mittels Äthanol mit nachfolgender Hydrierung der Doppelbindung des Diesters in Gegenwart von Raney-Nickel bei 70 Atm. und Reduktion der Estergruppen mit LiAlH₄ führte zum 2,3-Bis(hydroxymethyl)bicyclo[2.2.2]octan. Veresterung des Dialkohols mit Essigsäureanhydrid und Pyrolyse des Diacetats bei 500° (vgl. 1.2.1) ergab das Dien in einer Totalausbeute von 12%. - IR. (Film): 3080, 2940, 2860 (CH); 1770, 885 (R₂C=CH₂); 1610 (C=C); 1470, 1450 (CH₂). - MS.: 134 (M⁺, 100), 119 (29), 105 (42), 91 (62). - UV.: 250 (3,91) S, 244 (3,92), 196 (3,55); min. 212. - NMR.: Siehe Tab. 4, 5.

2. Herstellung der Tricarboneisenkomplexe. - 2.1. *5,6-Dimethyliden-2-bicyclo[2.2.1]heptan-endo/exo-tricarboneisen (endo/exo-5)¹⁵*. 2.1.1. *Mit Dieisenenneacarbonyl in siedendem Hexan*. 5,9 g (0,05 mol) des Liganden **1** wurden unter Stickstoff in 400 ml destillierter Hexanfraktion gelöst. Man erwärmte die Lösung zum Sieden und gab 13,3 g (0,0375 mol) Dieisenenneacarbonyl [47] zu. Nach 20 Min. wurde das Gemisch über Kieselgur filtriert und im RV. eingedampft, wobei ca. 15% nicht reagiertes **1** mit abdestilliert wurden. Der Rückstand wurde mit Pentan behandelt, wobei höher molekulare Tricarboneisenkomplexe [25] aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit grösstenteils abgetrennt wurden. Die Pentanlösung wurde eingedampft und der gelbbraune, ölige Rückstand (3,1 g = 24%) durch SC. (200 g Alox, Aktivitätsstufe II, Elutionsmittel Hexan) von Resten von **1**, Fe(CO)₅ und höher molekularen Komplexen befreit. Nach dem Eindampfen der Lösung i. HV. erhielt man 2,0 g (15,5%) *endo/exo-5* als gelbes Öl, das bei ca. 80°/0,03 Torr destilliert wurde. Das Gemisch bestand laut GC. und NMR. aus 66% *endo*- und 34% *exo-5*. - IR. (Film): 3080, 3050, 3000, 2950, 2880 (CH); 2030, 2000-1940 (CO); 1490, 1480, 1455, 1445, 1315, 1305, 1240, 840, 755, 670, 635, 610. - IR. (CCl₄): 3070, 3050, 2990, 2940, 2880 (CH); 2030, 2000-1920 (CO); 1650, 1635 (C=C); 1470, 1440 (CH₂); 1305, 1300, 1235, 885, 660, 630, 600.



¹⁵) Im exper. Teil werden für **1** und **3** die korrekten Bezeichnungen verwendet; vgl. hierzu auch Fussnote 5).

Die Diastereomeren wurden durch präp. GC. bei 120° an Apiezon L aufgetrennt und nachfolgend aus Pentan fraktioniert umkristallisiert. Zur Smp.-Bestimmung wurden Proben mehrmals aus Pentan umkristallisiert. *endo-5* (mit 3% *exo-5* (GC.) verunreinigt): Smp. einer 99% (GC.) reinen Probe 44,5–45°, KGC. (100°): Retentionszeit 149 s. - IR. (Pentan): Siehe Tab.7. - MS. (vgl. auch Tab.3): 258 (M^+ , 11), 230 ($M^+ - CO$, 69), 202 ($M^+ - 2CO$, 100), 174 ($M^+ - 3CO$, 96), 172 (90), 148 (31), 146 (11), 134 (10), 56 (Fe, 17). - UV.: 296 (3,35), 221 (4,35), 205 (4,33); min. 285, 210. - NMR.: Siehe Tab.4 und 5.

exo-5 (mit 2,5% *endo-5* (GC.) verunreinigt): Smp. einer 99,5% (GC.) reinen Probe 61,5–62°; KGC. (100°): Retentionszeit 157 s. - IR. (Pentan): Siehe Tab.7. - MS. (vgl. auch Tab.3): 258 (M^+ , 0,4), 230 ($M^+ - CO$, 32), 202 ($M^+ - 2CO$, 61), 174 ($M^+ - 3CO$, 100), 172 (25), 148 (36), 146 (11), 134 (13), 56 (Fe, 18). - UV.: 290 (3,28), 208 (4,39); min. 275. - NMR.: Siehe Tab.4, 5.

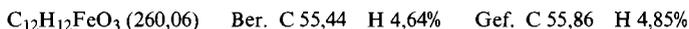
2.1.2. Mit *Diesenenneacarbonyl* in Pentan bei 20°. 1,2 g (0,01 mol) des Liganden **1**, 50 ml Pentan und 3,6 g (0,01 mol) *Diesenenneacarbonyl* wurden 6 Std. unter Rühren bei 20° gehalten. Nach dem Aufarbeiten wurden (neben viel nicht umgesetztem **1**) 30 mg (1,2%) *endo/exo-5* der Zusammensetzung 35% *endo-5* und 65% *exo-5* erhalten.

2.1.3. In siedendem *Eisenpentacarbonyl*. 2,36 g (0,02 mol) des Liganden **1** und 39,2 g (0,2 mol) *Eisenpentacarbonyl* wurden 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung wurden 0,64 g (1,2%) *endo/exo-5* der Zusammensetzung 20% *endo-5* und 80% *exo-5* erhalten.

2.1.4. Durch Bestrahlung in Gegenwart von *Eisenpentacarbonyl* bei -35°. 3,54 g (30 mmol) des Diens **1** und 20 ml (150 mmol) *Eisenpentacarbonyl* wurden in 200 ml Pentan bei -35° mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrexfilter 4 Std. bestrahlt. Es wurden neben nicht umgesetztem **1** 2,05 g (26%) *endo/exo-5* der Zusammensetzung 60% *endo-5* und 40% *exo-5* isoliert.

2.1.5. Durch Bestrahlung in Gegenwart von *Eisenpentacarbonyl* bei -70°. Gleicher Ansatz und gleiche Bedingungen wie bei 2.1.4., aber bei -70°: neben nicht umgesetztem **1** 1,8 g (23%) *endo/exo-5* der Zusammensetzung 40% *endo-5* und 60% *exo-5*.

2.2. 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan-endo/exo-tricarbonylisen (*endo/exo-6*). 2.2.1. Durch Hydrierung von *endo/exo-5*. 1,5 g (5,82 mmol) *endo/exo-5*, bestehend aus 68% *endo-5* und 32% *exo-5*, wurden in 30 ml Hexan und 0,5 ml Äthanol in Gegenwart von 0,1 g vorhydriertem PtO₂ 24 Std. bei 20° und Normaldruck hydriert. Nach Filtration, Trocknen über Natriumsulfat und Einengen (RV.) ergab 1,45 g (96%) *endo/exo-6* der Zusammensetzung 68% *endo-6* und 32% *exo-6*. Das Isomerengemisch war im DC. und im GC. rein. - IR. (CCl₄): 3060, 2980, 2940, 2880, 2030, 2000-1930, 1655, 1480, 1450, 1440, 1320, 1290, 1250, 1120, 1095, 950, 685, 645, 610.



Durch SC. (100 g Alox, Hexan als Elutionsmittel) wurde eine Anreicherung von *endo-6* auf 74% (GC.) und *exo-6* auf 64% erreicht. Fraktionierte Kristallisation ergab *endo-6* in 99,8% (GC.) und *exo-6* in 81% (GC.) Reinheit. Nach präp. GC. an Apiezon L bei 120° betrug die Reinheit von *exo-6* 98,5% (GC.). *endo-6* (0,2% *exo-6* (GC.) enthaltend): Smp. 50,5–51°; KGC. (100°): Retentionszeit 136 s. - IR. (Pentan): Siehe Tab.7. - MS. (vgl. auch Tab.3): 260 (M^+ , 9), 232 ($M^+ - CO$, 44), 204 ($M^+ - 2CO$, 51), 176 ($M^+ - 3CO$, 100), 160 (8), 148 (43), 184 (18), 91 (5), 56 (Fe, 12). - UV.: 288 (3,35), 219 (4,28), 201 (4,31); min. 273, 213. - NMR.: Siehe Tab.4, 5.

exo-6 (1,5% *endo-6* (GC.) enthaltend): Smp. 13,5–14°, KGC. (100°): Retentionszeit 191 s. - IR. (Pentan): Siehe Tab.7. - MS. (vgl. auch Tab.3): 260 (M^+ , 5), 232 ($M^+ - CO$, 45), 204 ($M^+ - 2CO$, 55), 176 ($M^+ - 3CO$, 100), 160 (9), 148 (55), 134 (18), 91 (7), 56 (Fe, 10). - UV.: 304 (3,27), 220 (4,30), 201 (4,46); min. 282. - NMR.: Siehe Tab.4, 5.

Es wurde durch GC.-Analyse gezeigt, dass bei der Hydrierung aus *endo-5* kein *exo-6* gebildet wird. Wurde jedoch eine Probe von *endo/exo-5*, bestehend aus 65% *endo-5* und 35% *exo-5*, in einem 10fachen molaren Überschuss von Fe(CO)₅ gekocht, so stellte sich nach 1 Std. das Gleichgewichtsverhältnis *endo-5/exo-5* 1:4 ein.

2.2.2. Aus 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan (**2**) und *Diesenenneacarbonyl*. 0,12 g (1,0 mmol) des Diens **2** und 0,6 g (1,65 mmol) *Diesenenneacarbonyl* wurden in 10 ml Hexan 20 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Aufarbeiten gemäss 2.1.1 wurden 0,14 g (54%) *endo/exo-6* mit einer Zusammensetzung von 85% *endo-6* und 15% *exo-6* isoliert, welche mit den nach 2.2.1 erhaltenen Komplexen übereinstimmen.

2.3. *exo,exo-5,6-Dideuterio-2,3-dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan-endo/exo-tricarbonylisen* (5,6-d₂-endo/exo-6). 200 mg (0,78 mmol) *endo/exo-5*, bestehend aus 63% *endo-5* und 37% *exo-5*, wurden in 30 ml Hexan und 1 ml Äthanol in Gegenwart von 20 mg vordeuteriertem PtO₂ bei 20° und Normaldruck

18 Std. deuteriert. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, über Natriumsulfat getrocknet, im RV. eingedampft und das Produkt durch präp. DC. mit Pentan als Laufmittel gereinigt. Die Ausbeute an [5,6-²H₂]-endo/exo-6 (endo 63%, exo 37%) betrug 92%. - MS.: 262 (M⁺, 5), 234 (M⁺-CO, 36) 206 (M⁺-2CO, 44), 178 (M⁺-3CO, 100), 150 (2), 149 (34), 148 (27), 135 (14), 91 (11), 56 (Fe, 30).

Mehrmaliges fraktioniertes Umkristallisieren aus Pentan ergab 5,6-d₂-endo-6 in 96% und 5,6-d₂-exo-6 in 74% Reinheit. Die GC.-Retentionszeiten von [²H₂]-endo- und -exo-6 stimmten mit denjenigen von endo- und exo-6 überein.

2.4. 5,6-Dimethyliden-2-bicyclo[2.2.2]octen-endo/exo-tricarbonylisen (endo-/exo-8). 0,5 g (3,8 mmol) des Liganden 3 wurden mit 1,5 g (4,1 mmol) Dieiseneeneacarbonyl in 30 ml Hexan 20 Min. gekocht. Nach dem Filtrieren, Einengen im RV. und Reinigung an einer kurzen Alloxsäule (Elutionsmittel Hexan) wurden 0,42 g (41%) endo/exo-8 (kristallin, gelbbraun) mit einer Zusammensetzung von 81% exo-8 und 19% endo-8 (GC.) erhalten. - IR. (CCl₄): 3060, 2960, 2910, 2870 (CH); 2030, 1980-1940 (CO); 1630 (C=C); 1475, 1460, 1445, 1355, 1340 (CH₂); 1295, 1230, 1215, 1160, 1140, 930, 845, 700, 640, 620.

C₁₃H₁₂FeO₃ (272,07) Ber. C 57,41 H 4,44% Gef. C 56,96 H 4,52%

Die Isomeren wurden durch SC. (50 g Alox, Hexan) und nachfolgende fraktionierte Kristallisation aus Pentan voneinander getrennt. exo-8 (mit 6% endo-8 (GC.) verunreinigt): Smp. 52,0-52,5°. - IR. (Pentan): Siehe Tab.7. - MS. (vgl. auch Tab.3): 272 (M⁺, 2), 244 (M⁺-CO, 33), 216 (M⁺-2CO, 50), 188 (M⁺-3CO, 100), 160 (44), 134 (14), 132 (11), 56 (Fe, 18). - UV.: 295 (3,36), 213 (4,29); min. 273. - NMR.: Siehe Tab.4, 5.

endo-8 (mit 23% exo-8 (GC.) verunreinigt): Smp. 6-8°. - IR. (Pentan): Siehe Tab.7. - MS. (vgl. auch Tab.3): 272 (M⁺, 6), 244 (M⁺-CO, 40), 216 (M⁺-2CO, 67), 188 (M⁺-3CO, 100), 160 (76), 134 (19), 132 (17), 91 (10), 56 (36). - UV.: 293 (3,63) S, 221 (4,29). - NMR.: Siehe Tab.4, 5.

2.5. 2,3-Dimethylidenbicyclo[2.2.2]octan-tricarbonylisen (9). 2.5.1. Aus 2,3-Dimethylidenbicyclo[2.2.2]octan (4). 0,8 g (6 mmol) Ligand 4 wurden mit 4,8 g (13,2 mmol) Dieiseneeneacarbonyl in 100 ml Hexan 20 Min. gekocht. Es wurde über Kieselgur filtriert, im RV. eingedampft und durch SC. (50 g Alox, Hexan) gereinigt. Nach Umkristallisation aus Pentan wurden 1,15 g gelbes, kristallines 9 (69%) erhalten, Smp. 58,0-58,5°. - IR. (CCl₄): 3040, 2940, 2840 (CH); 2030, 1980-1930 (CO); 1470, 1450, 1360, 1330 (CH₂); 1225, 1145, 1045, 930, 640, 620, 600. - IR. (Pentan): Siehe Tab.7. - MS. (vgl. auch Tab.3): 274 (M⁺, 10), 246 (M⁺-CO, 47), 218 (M⁺-2CO, 83), 190 (M⁺-3CO, 100), 162 (53), 134 (8), 91 (7), 56 (Fe, 22). - UV.: 294 (3,34), 222 (4,27), 210 (4,21) S; min. 275. - NMR.: Siehe Tab.4, 5.

C₁₃H₁₄FeO₃ (274,09) Ber. C 56,97 H 5,15% Gef. C 57,14 H 5,25%

2.5.2. Durch Hydrierung von endo/exo-8. Ein endo/exo-8-Gemisch (77% exo/23% endo) wurde in Hexan in Gegenwart von vorhydriertem PtO₂ bei 20° quantitativ (GC.) zum «gesättigten» Komplex 9 hydriert. - IR. und GC.-Retentionszeit stimmten mit den Werten des nach 2.5.1 erhaltenen Produktes überein.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Bachmann, W. v. Philipsborn, Ch. Amith & D. Ginsburg, *Helv.* 60, 400 (1977).
- [2] R. Pettit, G. Emerson & J. Mahler, *J. chem. Educ.* 40, 175 (1963); R. Pettit & G. F. Emerson, *Adv. organomet. Chemistry* 1, 1 (1964).
- [3] a) H. Reihlen, A. Gruhl, G. v. Hessling & O. Pfrengle, *Liebigs Ann. Chem.* 482, 161 (1930); b) B. F. Hallam & P. L. Pauson, *J. chem. Soc.* 1958, 642; c) G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Kochhar & R. Pettit, *J. org. Chemistry* 29, 3620 (1964); d) M. Cais & N. Maoz, *J. organomet. Chemistry* 5, 370 (1966).
- [4] R. N. Greene, C. H. DePuy & T. E. Schroer, *J. chem. Soc. (C)* 1971, 3115.
- [5] M. Anderson Busch & R. J. Clark, *Inorg. Chemistry* 14, 219 (1975).
- [6] R. B. King, T. A. Manuel & F. G. A. Stone, *J. inorg. nucl. Chemistry* 16, 233 (1961); A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White & S. B. Wild, *J. chem. Soc. (A)* 1968, 332.
- [7] H. A. Brune, G. Horlbeck & W. Schwab, *Tetrahedron* 28, 2593 (1972).
- [8] J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, P. L. Josty & J. Lewis, *J. organomet. Chemistry* 39, 329 (1972); D. H. R. Barton, A. A. L. Gunatilaka, T. Nakanishi, H. Patin, D. A. Widdowson & B. R. Worth, *J. chem. Soc. Perkin I*, 1976, 821.

- [9] a) *E. Koerner v. Gustorf & F.-W. Grevels*, Fortschr. chem. Forschung 13, 366 (1969); b) *W. Strohmeier* in 'Houben-Weyl', 'Photochemie II', Bd. 4/5b, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1975, S. 1415.
- [10] a) *T. A. Manuel*, Inorg. Chemistry 3, 510 (1964); b) *W. R. Roth & J. D. Meier*, Tetrahedron Letters 1967, 2053; *B. F. G. Johnson, J. Lewis & D. J. Thompson*, *ibid.* 1974, 3789; c) *B. R. Bonazza & C. P. Lilly*, J. Amer. chem. Soc. 96, 2298 (1974); d) *D. H. R. Barton & H. Patin*, J. chem. Soc. Perkin I, 1976, 829.
- [11] *H. A. Brune & W. Schwab*, Tetrahedron 26, 1357 (1970).
- [12] *W. Hübel & E. H. Braye*, J. inorg. nucl. Chemistry 10, 250 (1959); *G. N. Schrauzer*, J. Amer. chem. Soc. 81, 5307 (1959).
- [13] *H. A. Brune, G. Horlbeck & W. Schwab*, Tetrahedron 28, 4455 (1972).
- [14] *R. B. King & C. A. Harmon*, J. Amer. chem. Soc. 98, 2409 (1976).
- [15] *J. Sauer*, Angew. Chem. 79, 76 (1967); *R. Huisgen, R. Grashey & J. Sauer*, in S. Patai's 'The Chemistry of Alkenes', Interscience Publ., London 1964, S. 739; *H. Wollweber*, Diels-Alder-Reaktion, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1972.
- [16] *S. D. Turk & R. L. Cobb*, in J. Hamer's '1,4-Cycloaddition', Academic Press, Inc., New York 1967, S. 13; *N. S. Isaacs & A. A. R. Laila*, J. chem. Res. (S) 1977, 10.
- [17] *J. Sauer, D. Lang & A. Mielert*, Angew. Chem. 74, 352 (1962).
- [18] *T. Toda, T. Ohya & T. Mukai*, Bull. chem. Soc. Japan 45, 1561 (1972).
- [19] *W. J. Bailey & W. B. Lawson*, J. Amer. chem. Soc. 77, 1606 (1955).
- [20] *P. Asmus & M. Klessinger*, Tetrahedron 30, 2477 (1974).
- [21] *W. J. Bailey & W. B. Lawson*, J. Amer. chem. Soc. 79, 1444 (1957).
- [22] *D. N. Butler & R. A. Snow*, Canad. J. Chemistry 50, 795 (1972).
- [23] a) *F. A. Cotton, V. W. Day, B. A. Frenz, K. I. Hardcastle & J. M. Troup*, J. Amer. chem. Soc. 95, 4522 (1973); b) *W. Slegeir, R. Case, J. S. McKennis & R. Pettit*, *ibid.* 96, 287 (1974).
- [24] *D. Ginsburg*, 'Propellanes', Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim 1975.
- [25] *U. Steiner & H.-J. Hansen*, Helv. 60, 191 (1977).
- [26] *J. Mantzaris & E. Weissberger*, J. Amer. chem. Soc. 96, 1873, 1880 (1974); *J. Grandjean, P. Laszlo & A. Stockis*, *ibid.* 96, 1622 (1974); *A. Speert, J. Gelan, M. Anteonis, A. P. Marchand & P. Laszlo*, Tetrahedron Letters 1973, 2271.
- [27] *E. Weissberger & P. Laszlo*, Accounts chem. Res. 9, 209 (1976).
- [28] *Y. Shvo & E. Hazum*, Chem. Commun. 1974, 336; vgl. auch *Y. Shvo & E. Hazum*, *ibid.* 1975, 829.
- [29] *D. R. Arnold, D. J. Trecker & E. B. Whipple*, J. Amer. chem. Soc. 87, 2596 (1965); *C. J. Collins & B. M. Benjamin*, *ibid.* 89, 1652 (1967); *B. Franzus, W. C. Baird, jr. & J. H. Surridge*, J. org. Chemistry 33, 1288 (1968); *J. Korvala*, Suom. Kemistilehti B 46, 350 (1973).
- [30] *W. C. Baird, jr. & J. H. Surridge*, J. org. Chemistry 37, 304 (1972).
- [31] *R. R. Schrock & J. A. Osborn*, J. Amer. chem. Soc. 98, 4450 (1976).
- [32] *H. C. Brown & J. H. Kawakami*, J. Amer. chem. Soc. 92, 1990 (1970).
- [33] *H. D. Murdoch & E. Weiss*, Helv. 45, 1156 (1962); *idem*, Helv. 46, 1588 (1963).
- [34] *E. Koerner von Gustorf & J. G. Hogan*, Tetrahedron Letters 1968, 3191.
- [35] *R. B. King & F. G. A. Stone*, J. Amer. chem. Soc. 83, 2590 (1961); *B. F. Anderson, G. B. Robertson & D. N. Butler*, Canad. J. Chemistry 54, 1958 (1976).
- [36] *B. A. Howell & W. S. Trahanovsky*, J. Amer. chem. Soc. 97, 2136 (1975).
- [37] *K. Bachmann*, Dissertation Universität Zürich, 1977, in Vorbereitung.
- [38] *K. Bachmann & W. v. Philipsborn*, Org. magn. Reson. 8, 648 (1976).
- [39] *J. C. Davis, Jr. & T. V. Van Auken*, J. Amer. chem. Soc. 87, 3900 (1965).
- [40] *E. Lippmaa, T. Pehk, J. Paasivirta, N. Belinkova & A. Plate*, Org. magn. Res. 2, 581 (1970).
- [41] *J. D. Warren & R. J. Clark*, Inorg. Chemistry 9, 373 (1970).
- [42] *P. Belser*, Diplomarbeit, Fribourg 1976.
- [43] *R. T. Lundquist & M. Cais*, J. org. Chemistry 27, 1167 (1962).
- [44] *G. N. Schrauzer & G. Kratel*, J. organomet. Chemistry 2, 336 (1964).
- [45] *A. Florey & P. Vogel*, Helv. 58, 1488 (1975); *V. Gergely, Z. Akhavian & P. Vogel*, *ibid.* 58, 871 (1975); *P. Vogel & A. Florey*, *ibid.* 57, 200 (1974).
- [46] *K. Grob*, Helv. 48, 1362 (1965); *idem*, 51, 718 (1968).
- [47] *E. H. Braye & W. Hübel*, Inorg. Synth. 8, 178 (1966).