

143. Eisenpentacarbonyl-induzierte Reaktionen von Norbornadien und substituierten Olefinen

von Hans Schmid[†], Paul Naab und Kenji Hayakawa

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

(7.III.78)

Iron Pentacarbonyl Induced Reactions of Norbornadiene and Substituted Olefins

Summary

The photochemical reaction of norbornadiene and α,β -unsaturated nitriles, esters and amides in the presence of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ was studied. Nitriles furnished the dinorbornenyl ketones **2a-c** (*Scheme 1*). Esters led to an addition of a norbornene moiety to the double bond giving the substituted α,β -unsaturated esters **10a** and **10b** (*Scheme 5*). Methacrylamide and methyl β -aminocrotonate gave the cyclopentanone derivatives **14** and **17**, respectively (*Schemes 7 and 8*). The reaction was in all cases highly stereoselective with general *exo*-substitution on the norbornadiene. The attack on the unsymmetric olefins occurred regioselectively at that point of the double bond which was furthest away from the functional group. A plausible mechanism for these reactions is suggested in *Schemes 10 and 11*.

Eisencarbonyl-induzierte Kupplungs- und Carbonylierungsreaktionen von Olefinen besitzen aufgrund ihres stereospezifischen Verlaufs grosses Interesse. Die Umsetzung von gespannten bicyclischen Systemen vom Norbornen- bzw. Norbornadientyp führte dabei zu symmetrischen Cyclopentanonen in teilweise ausgezeichneten präparativen Ausbeuten [1]. In der vorliegenden Arbeit wird über die «gemischte» Reaktion von Norbornadien mit einfachen, nicht gespannten Olefinen in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl berichtet (vgl. auch [2]): Die Umsetzung zweier strukturell verschiedener Olefine wurde untersucht, da es von Interesse war zu wissen, welches der vielen möglichen Kupplungsprodukte entsteht. Insbesondere galt es, die Frage zu beantworten, ob die Reaktion auch unter diesen Voraussetzungen zu Cyclopentanonen führt. Ausserdem erhoffte man, so eine grössere strukturelle Vielfalt bei den Produkten zu erreichen.

Als ein Reaktionspartner bot sich Norbornadien an, da zum einen Derivate dieses Bicyclus häufig wertvolle Ausgangsprodukte für Synthesen darstellen, zum andern die Ringspannung dieses Olefins einen positiven Einfluss auf die Bildung von Kupplungsprodukten haben sollte¹⁾. Einfache, nicht gespannte Olefine wurden

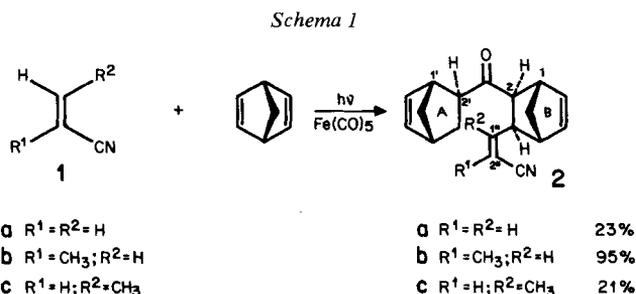
¹⁾ Weissberger *et al.* [1a] berichten, dass nur die Verwendung von gespannten cyclischen Olefinen bei der Eisenpentacarbonyl-induzierten Kupplung zu guten Ausbeuten an organischem Material führt.

als zweiter Reaktionspartner gewählt, weil sie Aufschluss über den Effekt von Substituenten an der Doppelbindung geben sollten. Ausserdem sollten unsymmetrisch substituierte Olefine das Ausmass der Stereo- und der Regioselektivität der Kupplungsreaktion erkennen lassen, und der Vergleich von möglichen mit beobachteten Strukturen der Produkte versprach einen tieferen Einblick in den Reaktionsverlauf zu geben.

1. Eisenpentacarbonyl-induzierte Reaktionen von Norbornadien mit einfachen Olefinen. - 1.1. *Reaktionen mit α,β -ungesättigten Nitrilen.* Bestrahlungen von *ca.* $(2-3) \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Lösungen von Eisenpentacarbonyl in Diäthyläther in Gegenwart eines 2-16fachen Überschusses der α,β -ungesättigten Nitrile **1a-c** und eines 3-10fachen Überschusses an Norbornadien führen in Ausbeuten von 21-95%²⁾ zu den Dinorbornenylketonen **2a-c** (*Schema 1*)³⁾. Generell erfolgen dabei die Carbonylinsertion und der Einbau der α,β -ungesättigten Seitenkette *exo*-ständig bezüglich der Bicyclen.

Die Konfiguration an der Doppelbindung der Seitenkette ist so, dass Bicyclus und Cyanogruppe stets *cis*-ständig zueinander angeordnet sind. Daraus folgt für die Umsetzung von **1c** mit Norbornadien eine Umkehrung der Konfiguration der cyanosubstituierten Doppelbindung.

Struktur und Konfiguration der Ketone **2a-c** ergeben sich aus den spektralen Daten: Im IR.-Spektrum⁵⁾ zeigen Banden um 2220, 1700 und 1610 die Cyanogruppe, die Carbonylfunktion bzw. die unsymmetrisch substituierte Doppelbindung an. Die Massenspektren weisen neben dem Molekularionenpek (M^+) intensive Fragment-Ionenpeke bei $M^+ - C_5H_6$ und $M^+ - 2(C_5H_6)$ auf. Die UV.-Spektrn bestätigen das Vorhandensein eines konjugierten Chromophors⁶⁾, dessen Aufbau durch die



2) Bezogen auf Eisenpentacarbonyl.

3) Als Nebenprodukt wird bei allen Reaktionen das symmetrische Kupplungsprodukt des Norbornadiens, nämlich 1 β ,4 β ,5 α ,8 α -Dimethano-1,4,4 $\alpha\alpha$,4 $\beta\beta$,5,8,8 $\alpha\beta$,9 $\alpha\alpha$ -octahydrofluoren-9-on [3] gefunden.

4) Im folgenden werden Verbindungen vom Typ **2** der Einfachheit halber als Ketone benannt, z.B. [3*exo*-(1''Z)-2''-cyanovinyl]-5-norbornen-2 α -yl]-5'-norbornen-2' α -yl]-keton (**2a**). Der systematische Name von **2a** lautet: (2Z)-3-(3'*exo*-(5''-Norbornen-2' α -yl)carbonyl-5'-norbornen-2' α -yl)-acrylonitril. Die Methylgruppen der Seitenkette werden in **2b** und **2c** als C(3'') bezeichnet, unabhängig von ihrer Lage an der Doppelbindung.

5) IR.-Spektrn: Angabe der Wellenzahl in cm^{-1} .

6) $\lambda_{max} = 220-224 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9917-11920$).

jeweiligen $^1\text{H-NMR.}$ -⁷⁾ bzw. $^{13}\text{C-NMR.}$ -Spektren⁸⁾ gesichert wird: Das olefinische Proton an C(2'') in **2a** bei 5,27 ppm zeigt aufgrund der H,H-Kopplungskonstanten $^3J(2'',1'')$ von 11 Hz die *cis*-Stellung der Cyanogruppe und des Ringes B bezüglich der Doppelbindung der Seitenkette an⁹⁾. Das gleiche gilt auch für **2b** und **2c**, wie aus deren $^{13}\text{C-NMR.}$ -Spektren hervorgeht. In **2c** beträgt in der Seitenkette die C,H-Kopplungskonstante $^3J(3'',2'')$ 5,9 Hz, was eindeutig für die *cis*-Lage von H-C(2'') und H₃C(3'')-C(1'') spricht, d.h. auch der Bicyclus an C(1'') und die Cyanogruppe an C(2'') müssen eine *cis*-Anordnung zueinander einnehmen¹⁰⁾. In **2b** schliesslich ergibt sich die Konfiguration der Seitenkette aus der abgeschätzten $^3J(\text{C,H})$ -Kopplungskonstante zwischen dem C-Atom der Cyanogruppe und H-C(1'') von $14,5 \pm 1$ Hz¹¹⁾. Der Vergleich mit anderen Werten¹²⁾ zeigt, dass dies für eine *trans*-Anordnung der Cyanogruppe und H-C(1'') und damit für die *cis*-Anordnung von Bicyclus und Cyanogruppe in der Seitenkette spricht. Dies wird auch durch die chemische Verschiebung von CH₃ an C(2'') im $^{13}\text{C-NMR.}$ -Spektrum bestätigt: Dreifach substituierte α,β -ungesättigte Nitrile der vorliegenden Art sollten bei *trans*-Stellung des bicyclischen Substituenten R und der Cyanogruppe (und damit *cis*-Stellung von R und CH₃-Gruppe) Absorptionen für das CH₃ bei 12-13 ppm zeigen (um 7-8 ppm geringer als der Wert von 20,7 im Methacrylonitril [7]; γ -Effekt¹³⁾). Der beobachtete Wert von 20,0 ppm für das Signal von H₃C(3'')-C(2'') in **2b** steht daher nur mit der umgekehrten Konfiguration im Einklang. Die relative Konfiguration der Radikalstellen an den Bicyclen schliesslich folgt aus den $^1\text{H-NMR.}$ -Spektren (360 MHz): Aufgrund der chemischen Verschiebung und der noch zu beschreibenden Hydrierungsversuche müssen im $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum von **2c**¹⁴⁾ die Absorptionen bei 2,51 ppm H-C(2') und bei 3,25 und 3,13 ppm H-C(2) bzw. H-C(3) zugeordnet werden¹⁵⁾. Das Signal von H-C(2') erscheint als $d \times d$ mit einer *endo,endo*-Kopplung von 8,3 Hz zu *endo*-C(3') und einer *endo,exo*-Kopplung von 3,9 Hz zu *Hexo*-C(3'), so dass aus der Multiplizität und aus der Grösse der auftretenden Kopplungen geschlossen werden darf, dass H-C(2') *endo*-ständig und damit die Carbonylgruppe *exo*-ständig bezüglich Ring A ist¹⁶⁾. Die Signale von H-C(3) und -C(2) erscheinen jeweils als $d \times d$ ($J=9,8$ und $1,5$ Hz). Da sich die kleine Kopplungskonstante im Signal jenes Brückenkopffprotons an C(7) wiederfindet, das in bezug auf die beiden Substituenten an C(3) und C(2) eine *anti*-Stellung einnimmt, darf geschlossen werden, dass es sich hierbei um eine für Norbornene typische W-Kopplung mit *endo*-ständigen Wasserstoffatomen handelt [10]. Das heisst, auch im Ring B müssen die Substituenten an C(3) und C(2) eine *exo*-Lage besitzen¹⁷⁾. Die grosse Kopplungskonstante

7) $^1\text{H-NMR.}$ -Spektren (CDCl_3): Angabe der chemischen Verschiebung in ppm bezogen auf internes TMS (=0 ppm); Kopplungskonstanten J in Hz; s =Singulett, d =Dublett, t =Triplett, qa =Quadruplett und m =Multiplet.

8) $^{13}\text{C-NMR.}$ -Spektren in CDCl_3 bei 25,2 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen der protonen-entkoppelten Signale in ppm bezogen auf internes TMS (=0 ppm).

9) Die entsprechenden $^3J(\text{H,H})$ -Kopplungskonstanten betragen bei Isocrotononitril 11 und bei Crotononitril 16 Hz [4].

10) Die entsprechenden $^3J(\text{C,H})$ -Kopplungskonstanten betragen bei Isocrotononitril 6,3 und bei Crotononitril 9,4 Hz [5].

11) Dieser Wert wird über die Beziehung $^3J_o(\text{CN,H}) = ^3J_r(\text{CN,H}) \cdot \Delta\nu/\nu\text{H}_2$ erhalten mit $^3J_r(\text{CN,H}) = 4,5$ (exper. bestimmt) und $\Delta\nu/\nu\text{H}_2 = 3,23$, wobei $\Delta\nu/\nu\text{H}_2 = ^1J_o/^1J_r$ mit $^1J_o = 160$ (als vernünftiger Mittelwert für olefinische C,H-Kopplungen angenommen) und $^1J_r = 49,6$ (exper. bestimmt), siehe z.B. [6].

12) Die entsprechenden $^3J(\text{C,H})$ -Kopplungskonstanten betragen bei Isocrotononitril 15,5 und bei Crotononitril 8,5 Hz [7]; weitere Beispiele [5].

13) Vgl. z.B. [8].

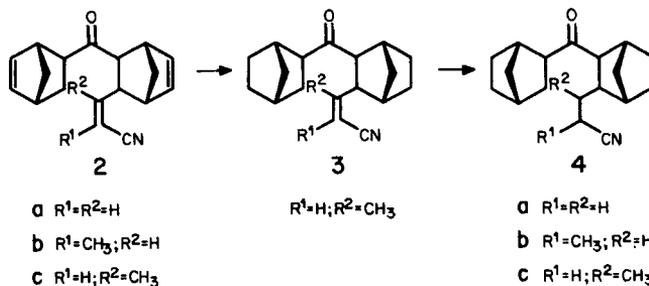
14) Da die $^1\text{H-NMR.}$ -, $^{13}\text{C-NMR.}$ -, IR.- und Massenspektren von **2a-c** sehr ähnlich sind, darf die für **2c** geführte Argumentation auch auf **2a** und **2b** übertragen werden.

15) Ob das Signal bei 3,25 ppm H-C(3) oder H-C(2) zugeordnet werden muss, kann nicht entschieden werden; für die folgende Argumentation ist dies jedoch belanglos.

16) Ein *exo*-ständiges H-C(2') müsste aufgrund einer weiteren 3J -Kopplung mit H-C(1') als $d \times t$ oder als $d \times d \times d$ mit drei Kopplungskonstanten > 1 erscheinen [9].

17) Dies wird auch durch Aufnahme der $^1\text{H-NMR.}$ -Spektren von **2a-c** in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (Europium(III)-tris(1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octadecan) bestätigt: In keinem Fall verändert sich die Lage der olefinischen Protonen in den Bicyclen bei Zugabe von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (bis zu einem Molverhältnis von 0,3). Nach Molekelmodellen ist dies nur mit einer *exo*-Anordnung aller Substituenten in beiden Ringen vereinbar.

Schema 2



von 9,8 Hz zwischen H-C(3) und H-C(2) beweist ebenfalls die *cis*-Stellung der Substituenten an C(3) und C(2) zueinander. Ob allerdings die CO-Funktion am einfach substituierten Bicyclus A mit C(2') oder mit C(3') verknüpft ist, lässt sich anhand des vorhandenen spektroskopischen Materials nicht mit letzter Sicherheit sagen. Aufgrund des relativ grossen Unterschieds der chemischen Verschiebung von *Hexo*-C(3') (1,88 ppm) und *Hendo*-C(3') (1,13 ppm) glauben wir jedoch, dass die in *Schema 1* angegebene Struktur mit C(2')-Substitution wahrscheinlicher ist, denn Molekelmodelle zeigen, dass nur bei einer solchen Verknüpfung ein stark unterschiedlicher Anisotropie-Effekt der beiden funktionellen Gruppierungen an C(3) und C(2) vom Bicyclus B auf *Hexo*-C(3') und *Hendo*-C(3') zu erwarten ist.

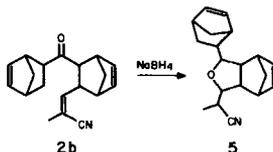
Zur weiteren Struktursicherung haben wir die Photolyseprodukte **2a-c** hydriert, wobei es bei **2c** gelingt, selektiv die Doppelbindungen in den beiden Bicyclen mit Wasserstoff unter Bildung von **3** abzusättigen (*Schema 2*). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz) von **3** bleibt dabei sowohl das bei **2c** für den zweifach substituierten Bicyclus charakteristische dublettierte *AB*-System¹⁸⁾ der Wasserstoffatome an C(3) und C(2) erhalten (H_A bei 3,25 und H_B bei 3,13 für **2c**, bei 3,3 bzw. 3,14 für **3**) als auch das $d \times d$ des zur Carbonylgruppe α -ständigen Wasserstoffatoms (H-C(2')) im einfach substituierten Bicyclus A. Hydrierung aller C,C-Doppelbindungen ergibt **4**, wobei das dublettierte *AB*-System von **2c** bzw. **3** in ein $d \times d$ mit gleichen Kopplungskonstanten übergeht, wie sie vorher in den Teilspektren gefunden wurden¹⁸⁾. Die früher getroffene Zuordnung von H-C(2), -C(2') und -C(3) wird damit bestätigt. Weiterhin zeigen die $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Massenspektren von **4a-c** grosse Ähnlichkeit, was als zusätzlicher Beweis für die analoge Konstitution der Hydrierungsprodukte und damit auch der Photolyseprodukte **2a-c** gewertet werden darf.

Der Versuch, die Carbonylfunktion der Dinorbornenylketone **2a** und **2b** zu reduzieren, führt zu einem überraschenden Ergebnis. Beim Verwenden von L-Selectrid¹⁹⁾20) ergeben sich zwar alkoholische Produkte (im IR.-Spektrum Banden um 3490 cm^{-1} , im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gegen Deuterium austauschbare Wasserstoffatome) mit entsprechenden korrekten Analysenwerten und den erwarteten

¹⁸⁾ Im 100-MHz-Spektrum von **2c** erscheinen die Wasserstoffatome an C(3) und C(2) nicht wie im 360-MHz-Spektrum als zwei $d \times d$, sondern als dublettiertes *AB*-System.

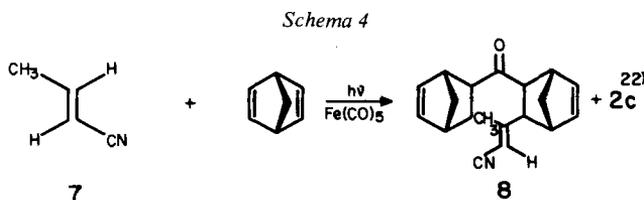
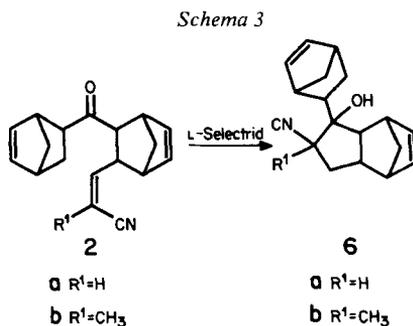
¹⁹⁾ Lithium-tri(*s*-butyl)borhydrid.

²⁰⁾ Reduktion von **2b** mit Natriumborhydrid ergibt ein Gemisch von vier Produkten, deren genaue Struktur nicht abgeklärt wurde. Die spektralen Daten (siehe exper. Teil) legen jedoch nahe, dass es sich hierbei um isomere cyclische Äther der allgemeinen Form **5** handelt.



Molekularionenpiken. Da jedoch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die olefinischen Protonen der cyano-substituierten Doppelbindung nicht mehr vorhanden sind und auch keine neuen Absorptionen im Bereich von 4 ppm erscheinen, kann kein direkter Angriff des Borhydrids auf die CO-Gruppe stattgefunden haben. Es muss vielmehr angenommen werden, dass ein Hydrid-Ion in der Art einer *Michael*-Reaktion auf C(1'') der Seitenkette übertragen wird. Anschliessend findet dann eine intramolekulare Verknüpfung von C(2'') der Seitenkette mit dem Carbonylkohlenstoffatom unter Bildung von **6** statt (*Schema 3*). Dies wird durch die Verschiebung des Signals der Methylgruppe in **2b** (als *d* erscheinend) von 1,88 nach 1,27 bzw. 1,36 ppm²¹⁾ (als *s* erscheinend!) bestätigt, und auch die übrigen spektralen Daten stehen damit im Einklang.

Bei der Umsetzung von Crotononitril (**7**) mit Norbornadien und Eisenpentacarbonyl unter den Reaktionsbedingungen von **1c** zeigt sich eine stark verminderte Tendenz zur Bildung des entsprechenden (1''*E*)-konfigurierten Dinorbornenylketons **8** (*Schema 4*). Die Struktur der in 0,7% Ausbeute isolierten Verbindung **8** lässt sich aus den spektralen Daten²³⁾ (siehe exper. Teil) und durch die Überführung in das mit **2c** gemeinsame Hydrierungsprodukt **4c** ableiten. Durch Bestrahlen von **8** in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl unter den üblichen Photolysebedingungen wird gezeigt, dass **8** photochemisch stabil ist. Die geringe Ausbeute an **8** muss daher andere Gründe haben. Weiterhin zeigt die Umsetzung



²¹⁾ Bei der Reduktion von **2b** entstehen zwei isomere Alkohole **A** und **B**.

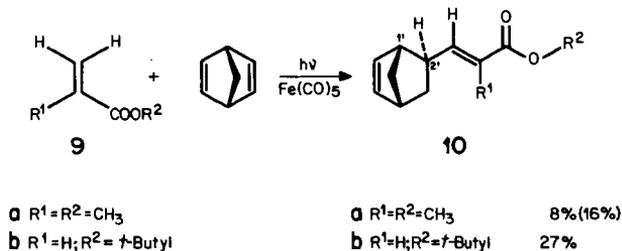
²²⁾ Da das im Überschuss eingesetzte Crotononitril (**7**) noch ca. 2% Isocrotononitril (**1c**) enthält, muss zumindest ein Teil des in 0,2% Ausbeute isolierten **2c** aus **1c** und Norbornadien entstanden sein.

²³⁾ Das IR.-Spektrum von **8** ist z. B. bis auf Veränderungen um 1610 und im Bereich von 700-900 cm⁻¹ deckungsgleich mit dem der isomeren Verbindung **2c**.

eines (3:2)-Gemisches der beiden isomeren Nitrile **1c** und **7** mit Norbornadien in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl, dass letzteres offensichtlich substrat-selektiv wirkt. Das Nitrilmisch gibt die gleichen Ausbeuten an **2c** wie die Reaktion mit dem reinen Isocrotononitril (**1c**).

1.2. *Reaktion mit α,β -ungesättigten Carbonsäureestern und Essigsäure-isopropenylester.* - $(2-3) \cdot 10^{-2} M$ Lösungen von Eisenpentacarbonyl in Diäthyläther ergeben bei der Bestrahlung in Gegenwart eines 10-15fachen Überschusses der α,β -ungesättigten Ester **9a** und **9b** und eines 4-7fachen Überschusses an Norbornadien die β -norbornenyl-substituierten α,β -ungesättigten Ester **10a** [11] und **10b** in 8 bzw. 27% Ausbeute (*Schema 5*). Wieder wird *exo*-Addition an das Norbornadien beobachtet. An der Doppelbindung der Seitenkette sind jedoch diesmal funktionelle Gruppe und Norbornenyleinheit *trans*-ständig angeordnet.

Schema 5



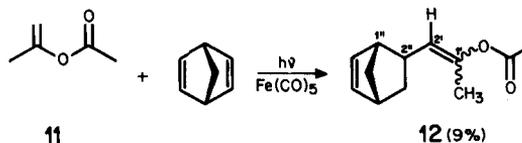
Die *trans*-Anordnung von funktioneller Gruppe und Bicyclus an der Doppelbindung wird in **10b** durch die H,H-Kopplungskonstante ($^3J=15$ Hz) der olefinischen Protonen belegt. In **10a** ergibt sie sich durch die 1H -NMR.-Spektren in Gegenwart von $Eu(fod)_3$. Das olefinische Proton an C(3) erfährt dabei die gleiche Verschiebung (um $2,6 \text{ ppm}^{24}$) wie die Methylgruppe des Esters. Die Methylgruppe an der Doppelbindung zeigt dagegen eine um $0,8 \text{ ppm}^{24}$ geringere Verschiebung, was nur durch *cis*-Stellung von Estergruppe und olefinischem Proton und damit *trans*-Konfiguration von Estergruppe und Bicyclus erklärbar ist. 1H -NMR.-Spektren in Gegenwart von Verschiebungsreagentien zeigen auch die *exo*-Konfiguration der α,β -ungesättigten Estergruppierung bezüglich der Norborneneinheit sowohl in **10a** als auch in **10b** an. In beiden Fällen tritt hierbei keine Verschiebung der olefinischen Protonen der Doppelbindung im Bicyclus auf, obwohl z. B. in **10a** H-C(1') um $0,6 \text{ ppm}$ verschoben wird²⁴). Nach Molekelmodellen ist dies nur mit *exo*-Konfiguration der α,β -ungesättigten Esterseitenkette vereinbar.

Wird der Ester **9a** mit Eisenpentacarbonyl und Norbornadien in Benzol unter thermischen Bedingungen umgesetzt, so entsteht **10a** in 16% Ausbeute. Wird bei der Photolyse des Esters **9b** $Fe(CO)_5$ durch $[P(C_6H_5)_3]_2Fe(CO)_3$ ersetzt, so ergibt dies eine Ausbeutesteigerung von 27 auf 51% an **10b**.

Die Bestrahlung von Eisenpentacarbonyl, Essigsäure-isopropenylester (**11**) und Norbornadien unter den üblichen Bedingungen führt in 9% Ausbeute zur Addition von **11** an Norbornadien (*Schema 6*). Die spektralen Daten des Produkts (Isomeren-gemisch) stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur **12** (s. exper. Teil).

²⁴) Bei 27 mol-% $Eu(fod)_3$.

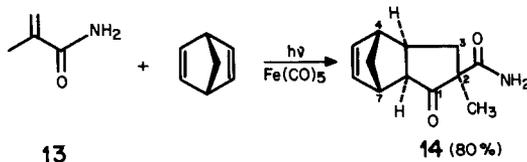
Schema 6



Aufgrund der spektroskopischen Daten von **12** kann nicht eindeutig entschieden werden, ob sich das sehr säureempfindliche Isomerengemisch in der Konfiguration (*E* oder *Z*) der Seitenketten-doppelbindung oder in der Konfiguration (*exo* oder *endo*) an C(2') der Norborneneinheit unterscheidet. Wir geben jedoch wegen des relativ grossen Unterschieds der chemischen Verschiebung des jeweiligen olefinischen Wasserstoffatoms ($d \times qa$) an C(2') (0.2 ppm) der ersten Annahme den Vorzug.

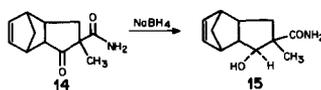
1.3. *Reaktion mit Methacrylsäureamid (13) und β -Aminocrotonsäure-methylester (16)*. Bei der Photolyse von Eisenpentacarbonyl in Gegenwart von Methacrylsäureamid (**13**) und Norbornadien wird in einer Ausbeute von 80% die Cyclopentanon-Verbindung **14** erhalten (Schema 7). An der Ringverknüpfung zum Bicyclus sind wiederum *exo*-Bindungen beteiligt. Die Amidfunktion am Fünfring und die Methylenbrücke der Norborneneinheit sind *cis*-ständig zueinander angeordnet. Alle analytischen und spektroskopischen Daten bestätigen die angegebene Struktur.

Schema 7



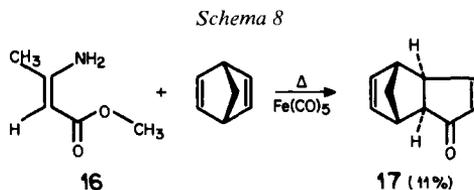
Die Anordnung des Cyclopentanonringes folgt vor allem aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (360 MHz, CDCl_3): Da H-C(7a) nur als *d* bei 2,51 ppm mit einer Kopplung von 8,3 Hz erscheint, d.h. weitere Kopplungen > 1 Hz nicht vorhanden sind, müssen Bicyclus und Cyclopentanonring *cis*-verknüpft und letzterer ausserdem *exo*-ständig bezüglich der Norborneneinheit sein. Weiterhin erscheinen im Bereich von 2,0–2,5 ppm die beiden H-C(3) mit einer geminalen Kopplung von 14,3 Hz und jeweils einer weiteren *cis*- bzw. *trans*-Kopplung von 9,8 bzw. 6,8 Hz mit H-C(3a). Dies zeigt aber, dass das quaternäre C-Atom des Cyclopentanonringes in *a*-Stellung zur Carbonylgruppe gelegen sein muss. Letzteres ergibt sich auch aus der Lage des Signals von C(2) bei 60,3 ppm im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum. Diese relativ grosse Verschiebung steht nur mit der direkten Nachbarschaft einer CO- und einer Amidgruppe im Einklang.

Schliesslich wird die Struktur von **14** auch noch chemisch belegt. Selektive Reduktion der Carbonylgruppe von **14** mit NaBH_4 ergibt zwei isomere Cyclopentanoole **15**, welche im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach H/D-Austausch in der Hydroxylgruppe für H-C(1) bei etwa 4 ppm nur ein *d* zeigen, was ausschliesslich mit der Struktur **15** vereinbar ist.



Die Konfiguration am quaternären C(2) von **14** ergibt sich aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (100 MHz, CDCl_3) in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{fod})_3$. Hierbei erfahren die H-Atome der Methanobrücke ($\text{H}_2\text{C}(8)$), die ohne $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als *AB*-System mit Feinstruktur erscheinen, eine Veränderung des Aufspaltungsmusters, wie es für *AB*-Systeme bei Variation des Quotienten $\Delta\nu/J$ beobachtet wird: Bei Zugabe steigender Mengen $\text{Eu}(\text{fod})_3$ geht das *AB*-System in ein *A*-artiges Signal über, um danach wieder als deutliches *AB*-System mit vertauschtem *A*- und *B*-Teil zu erscheinen, was bedeutet, dass sich die chemische Verschiebung des ursprünglich bei höherem Feld erscheinenden Wasserstoffatoms ($\text{H}_{\text{syn}}-\text{C}(8)$) wesentlich stärker ändert als die des anderen ($\text{H}_{\text{anti}}-\text{C}(8)$). Ein solches Phänomen ist aber aufgrund von Molekelmodellen nur erklärbar, wenn die Methylenbrücke des Bicyclus auf der gleichen Seite des Cyclopentanonringes gelegen ist wie die Amidfunktion.

Die thermische Umsetzung von Eisenpentacarbonyl, Norbornadien und β -Aminocrotonsäure-methylester (**16**) führt unter formalem Verlust von Glycinmethylester in 11% Ausbeute zu der schon von *Pauson et al.* [12] beschriebenen Verbindung **17**. Auch hier liegt wieder *exo*-Konfiguration des Cyclopentanonringes bezüglich der Norborneneinheit vor.



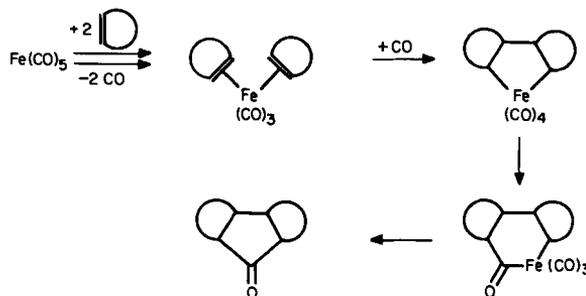
2. Diskussion. – Die voranstehend geschilderten Experimente lassen sich wie folgt zusammenfassen: Norbornadien und einfache Olefine gehen in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl unter Bestrahlung und teilweise auch rein thermisch Kupplungsreaktionen ein, denen allen gemeinsam ist, dass C,C-Verknüpfungen zum Norbornadien stets von der *exo*-Seite her erfolgen. Starke Abhängigkeit von der funktionellen Gruppe am einfachen Olefin wird aber bei der Produktbildung beobachtet: α,β -ungesättigte Nitrile ergeben unter CO-Insertion cyanovinyl-substituierte Dinorbornenylketone **2**. Mit Acrylsäureester-Abkömmlingen und Essigsäure-isopropenylester (**11**) wird C,C-Verknüpfung ohne CO-Insertion unter Bildung von β -Norbornenyl-acrylestern **10** bzw. Essigsäure-[1'-methyl-2'-norbornenylvinyl]ester **12** beobachtet. Bei der Reaktion mit Methacrylamid (**13**) oder β -Aminocrotonsäuremethylester (**16**) schliesslich tritt unter CO-Insertion die Bildung von Cyclopentanonderivaten **14** bzw. **17** ein.

In Anlehnung an das von *Laszlo & Weissberger* [13] [14] (vgl. auch [15] [1e]) vorgeschlagene Reaktionsschema (*Schema 9*) glauben wir, die Bildung der unterschiedlichen Produkte auf folgende Art und Weise erklären zu können (*Schema 10*): Primär soll sich durch sukzessiven Ersatz zweier Carbonylgruppen des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch die zwei Olefinliganden ein gemischter Bisolefinkomplex **18** bilden, der sich dann unter der Einwirkung von CO zum Ferracyclopentan **19** umsetzt.

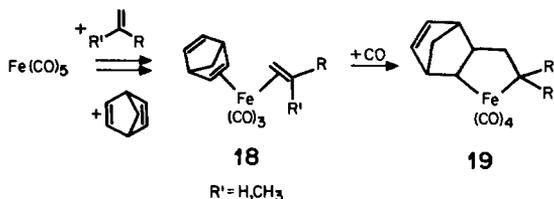
Die Art des Substituenten R und seine Wirkung auf die Eisen-Kohlenstoffbindung in **19** scheint dann den weiteren Verlauf der Reaktion zu bestimmen²⁵⁾

²⁵⁾ Möglicherweise fällt dem steigenden(-I)-Effekt des Substituenten R die reaktionsbestimmende Rolle zu.

Schema 9



Schema 10



(Schema 11): Ist $R = COOR'$, dann könnte Ringöffnung und H-Verschiebung zur Ausbildung des α, β -ungesättigten Systems und nach Abspaltung des anorganischen Restes zum beobachteten Photolyseprodukt führen. $R = CONH_2$ hätte CO-Insertion unter Bildung des Ferracyclohexanons **21** und Kupplung zum Cyclopentanon zur Folge. Cyanosubstitution in **19** schliesslich soll primär zu einem weiteren Einbau einer Norbornadieneinheit in die Koordinationssphäre des Übergangsmetallatoms unter Bildung von **22** führen. Nach CO-Insertion analog dem Amidfall, H-Verschiebung analog der Esterphotolyse und Norbornenyleinschub ergäben sich dann nach Abspaltung der Eiseneinheit die beobachteten Dinorbornenylketone.

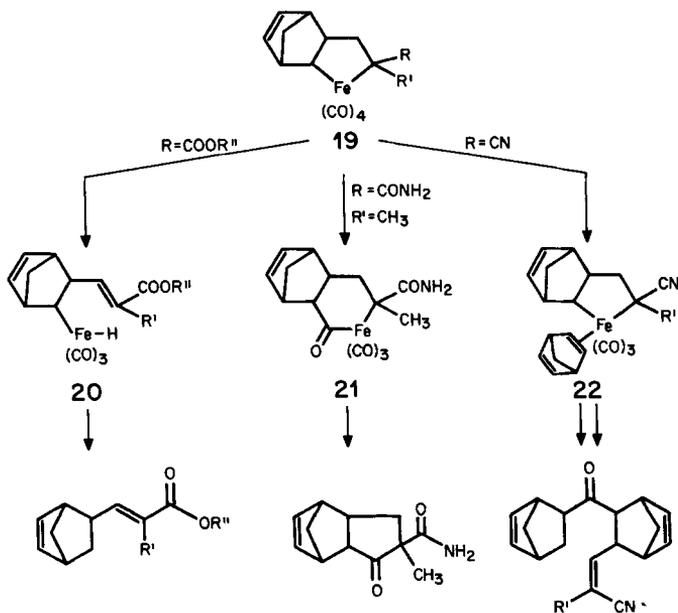
Die Reaktionen sind in allen Fällen hoch stereoselektiv. Es wird wie erwähnt generell eine *exo*-Addition an Norbornadien beobachtet. Die Konfiguration an der Doppelbindung der Seitenkette ist aber von der funktionellen Gruppe im Olefin abhängig. Zur Erklärung nehmen wir an, dass die Bildung des Ferracyclopentans **19** stereospezifisch erfolgt. Dies ist zum einen möglich durch eine *exo*-Komplexierung des Norbornadiens²⁶⁾ in **18** und zum anderen - zumindest bei den Acrylestern und -amiden - durch koordinative Hilfestellung der CO-Doppelbindung der funktionellen Gruppe R ²⁷⁾ beim Übergang vom Bisolefinkomplex **18** zum Ferracyclopentan **19** und schliesslich durch diejenige Anordnung der Liganden, die die geringste sterische Wechselwirkung hervorruft (Schema 12).

CO-Insertion (\rightarrow **21**) und Kupplung ergäben so ein Cyclopentanonderivat, in dem die Methylenebrücke des Bicyclus und die funktionelle Gruppe *cis*-ständig bezüglich des Cyclopentanonringes angeordnet sind. Die H-Übertragung auf das

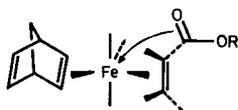
²⁶⁾ Vgl. z. B. [13] und dort angegebene Lit.

²⁷⁾ Analoge Wechselwirkung zwischen Zentralatom und CO-Doppelbindung eines Liganden wurden schon von Lewis [16] und Koerner von Gustorf [15b] beobachtet.

Schema 11



Schema 12



Eisenatom (\rightarrow **20**) führt beim Durchlaufen eines Übergangszustandes, der gemäss Molekelmodellen die geringste sterische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Gruppen aufweist, zu einer *trans*-Anordnung von Bicyclus und Estergruppe an der Doppelbindung der Seitenkette.

Warum in der Nitrilreihe die bzgl. **10** umgekehrte Seitenkettenkonfiguration eintritt, d. h. *cis*-Anordnung von Bicyclus und Cyanogruppe vorliegt, ist schwierig zu erklären. Die stereospezifische Umkehrung der Konfiguration an der cyanosubstituierten Doppelbindung bei der Umsetzung von **1c** bzw. **7** zeigt jedoch an, dass die Ausbildung der α, β -ungesättigten Seitenkette wahrscheinlich durch eine konzertierte Wasserstoffübertragung erfolgt (vgl. hierzu auch Pd(II)-katalysierte Substitutionsreaktionen an Olefinen [17]).

Die C,C-Verknüpfung von Norbornadien und einfachen Olefinen schliesslich erfolgt in allen Fällen regiospezifisch in β -Stellung zur funktionellen Gruppe R des Olefins.

Den Herren Prof. Dr. H.-J. Hansen, Université de Fribourg, Dr. W. Kläui, Universität Zürich, und Dr. J. Zsindely, Givaudan, Dübendorf, danken wir für anregende Diskussion. Ferner danken wir den Herren Diplomchemikern W. Schwotzer und U. Vögeli für sorgfältige NMR.-Messungen und Diskussion. Die vorliegende Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in dankenswerter Weise unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen (vgl. [2]). Photolysen wurden in einem halbzyklindrischen Quarzgefäß [18] bei Raumtemperatur (RT.) in der Regel unter Stickstoff durchgeführt, wobei eine 150-W-Quecksilber-Hochdrucklampe (TQ-150, *Quarzlampengesellschaft m.b.H.*, Hanau) mit Pyrexfilter benutzt wurde. Es wurde keine Dunkelreaktion festgestellt.

1. Umsetzung von Norbornadien mit α,β -ungesättigten Nitrilen. - 1.1. *Umsetzung mit Acrylonitril (1a).* Eine Lösung von 2,0 g (21,7 mmol) Norbornadien, 300 mg (5,66 mmol) **1a** und 500 mg (2,55 mmol) Eisenpentacarbonyl in 80 ml Diäthyläther wurde 2,5 Std. bestrahlt. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel i.V. abdestilliert und der braune Rückstand an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Es ergaben sich 155 mg (23%)²⁾ **2a** und 370 mg (68%)²⁾ **1 β , 4 β , 5a, 8a-Dimethano-1,4,4aa,4b β ,5,8,8a β ,9aa**-octahydrofluoren-9-on (**23**) [3] (NMR.-spektroskopisch identifiziert). [*3exo-(1''Z)-2''-Cyanovinyl*]-5-norbornen-2-exo-yl]-[5'-norbornen-2'-exo-yl]-keton (**2a**), farblose Nadeln vom Smp. 55-56,5°. - UV.: 222 (11920). - IR. (CS₂): 3062, 2975, 2940, 2220 (CN), 1703 (CO), 1616, 1357, 1332, 1120, 1090, 905, 738, 713. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 100 MHz): 6,47-6,10 (*m*, H-C(5), H-C(6), H-C(5'), H-C(6') und H-C(1'')); 5,27 (*d*, *J* = 11, H-C(2'')); 3,13-2,84 und 2,70 (*2 m*, H-C(1), H-C(4), H-C(1'), H-C(4'), H-C(2) und H-C(3)); 2,34 (*d* × *d*, *J* = 8,5 und 4,5, H-C(2'')); 2,06-1,26 (*m*, 5 H); 1,11 (*d* × *d* mit Feinstruktur, *J* = 10,5 und 8,5, H-C(3')). - Entkopplungsexperimente: 6,25 → 5,27 (*s*); 5,27 → 6,47-6,10 Veränderung; 2,34 → 1,11 (*d*, *J* = 10,5). - MS.: 265 (*M*⁺, 3,5), 199 (39), 134 (35), 133 (26), 106 (15), 93 (10), 91 (8), 79 (22), 78 (9), 66 (100).

C₁₈H₁₉NO (265,34) Ber. C 81,47 H 7,22 N 5,28% Gef. C 81,62 H 7,33 N 5,18%

1.1.1. *Hydrierung von 2a.* Eine Lösung von 153 mg (0,58 mmol) **2a** in 30 ml Äthanol wurde über 30 mg Ioproz. Pd/C bis zur Aufnahme von 3 Mol-Äquiv. Wasserstoff hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung führte die Destillation (140-145°/2 · 10⁻³ Torr) zu 148 mg (95%) **4a** als farbloses Öl. - UV.: keine Absorption oberhalb 200 nm. - IR. (Film): 2950, 2870, 2243 (CN), 1703 (CO), 1455, 1375, 1363, 1310, 1295, 1095. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 60 MHz): 2,83 (*d* × *d*, *J* = 9,2 und 1,5, 1H); 2,55-0,83 (*m*, 24 H). - MS.: 271 (*M*⁺, 5), 204 (15), 176 (16), 149 (9), 148 (22), 123 (23), 96 (9), 95 (100), 79 (13), 67 (30).

C₁₈H₂₅NO (271,39) Ber. C 79,66 H 9,29 N 5,16% Ger. C 79,78 H 9,44 N 4,89%

1.1.2. *Reduktion von 2a mit L-Selectrid¹⁹.* Zu einer Lösung von 230 mg (0,87 mmol) **2a** in 5 ml THF wurden 2 ml (20 mmol) 10M L-Selectrid in THF gegeben und das Gemisch 30 Min. bei 0° gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung ergab Chromatographie an Kieselgel mit Benzol 165 mg (71%) **6a** als farblose Prismen vom Smp. 177-178° (aus Äthanol). - UV.: 212 (546). - IR. (KBr): 3482 (OH), 3068, 2973, 2955, 2930, 2242 (CN), 1336, 1328, 1292, 1072, 1030, 1018, 737, 718, 695, 667. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 60 MHz): 6,30-5,94 (*m*, 4 H); 2,95-1,14 (*m*, teilweise überlappend, 17 H); 1,28 (*s*, austauschbar mit D₂O, OH). - MS.: 267 (*M*⁺, 8), 202 (3,5), 201 (6), 183 (3), 137 (8), 136 (9,5), 135 (4,5), 91 (10), 80 (9), 79 (7), 77 (8,5), 67 (10,5), 66 (100).

C₁₈H₂₁NO (267,36) Ber. C 80,86 H 7,92 N 5,24% Gef. C 81,06 H 7,83 N 5,23%

1.2. *Umsetzung mit Methacrylonitril (1b).* 1,5 g (16,3 mmol) Norbornadien, 1,64 g (24,5 mmol) **1b** und 300 mg (1,5 mmol) Eisenpentacarbonyl wurden in 80 ml Diäthyläther gelöst und 2 Std. bestrahlt. Aufarbeitung wie unter 1.1 ergab 406 mg (95%) **2b** und 135 mg **23**²⁸⁾ (NMR.-spektroskopisch identifiziert, Rf **23** < Rf **2b**). [*3exo-(1''Z)-2''-Cyano-1''-propenyl*]-5-norbornen-2-exo-yl]-[5'-norbornen-2'-exo-yl]-keton (**2b**), farblose Prismen aus Hexan, Smp. 67-68°. - UV.: 220 (5820). - IR. (KBr): 3060, 2985, 2945, 2920, 2215 (CN), 1703 (CO), 1640, 1370, 1330, 1156, 1127, 1097, 1090, 1020, 915, 906, 722, 708. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 360 MHz): 6,33-6,23 und 6,19-6,08 (*2 m*, H-C(5), H-C(6), H-C(5') und H-C(6')); 5,93 (*d* × *qa*, *J* = 6,8, 1,4, H-C(1'')); 3,0-2,8 und 2,65-2,61 (*2 m*, H-C(1), H-C(4), H-C(1'), H-C(4'), H-C(2) und H-C(3)); 2,53 (*d* × *d*, *J* = 8,3, 4, H-C(2'')); 1,93 (*d*, *J* = 9, H-C(7)); 1,88 (*d*, *J* = 1,4, H₃C-C(2'')); 1,83 (*d* × *t*, *J* = 11,3 und 4, H-C(3'')); 1,48 (*d* × *t*, *J* = 9 und 1,5, H-C(7)); 1,39 und 1,27

²⁸⁾ Es ist zu vermuten, dass der eisencarbonylhaltige Rückstand (z.B. Fe₂(CO)₉) die weitere Bildung von **20** nicht, jedoch von **2b** ermöglicht.

(2 *d*, *J*=9, H₂C(7'')); 1,04 (*d*×*d*×*d*, *J*=11,3, 8,3 und 2,3, H-C(3')). - ¹³C-NMR.: 213,7 (*s*), 149,6 (*d*), 138,2 (*d*), 138,1 (*d*), 137,5 (*d*), 135,5 (*d*), 117,4 (*d*), 109,5 (*s*), 54,3 (*d*), 52,5 (*d*), 48,3 (*d*), 46,0 (*d*), 45,1 (*d*), 45,1 (*t*), 44,2 (*d*), 44,1 (*t*), 41,6 (*d*), 28,6 (*t*), 20,0 (*qa*). - MS.: 279 (*M*⁺, 3), 213 (30), 148 (50,5), 147 (24), 120 (11), 93 (9), 91 (10), 79 (20), 77 (12), 66 (100).

C₁₉H₂₁NO (279,37) Ber. C 81,68 H 7,58 N 5,01% Gef. C 81,69 H 7,74 N 5,07%

1.2.1. *Hydrierung von 2b*. 1,03 mmol **2b** in 30 ml Äthanol wurden wie in 1.1.1 über 60 mg 10proz. Pd/C hydriert. Die Destillation bei 135–140°/3·10⁻³ Torr ergab 284 mg (96%) **4b** als farbloses Öl. - UV.: keine Absorption oberhalb 200. - IR. (Film): 2950, 2870, 2238 (CN), 1702 (CO), 1453, 1373. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 60 MHz): 2,86 (*d*×*d*, *J*=9,0 und 1,8, 1H); 2,55–0,84 (*m*, teilweise überlappend mit *d*, 26 H); 1,26 (*d*, *J*=7,0, 3 H). - MS.: 285 (*M*⁺, 8), 218 (18), 190 (21), 163 (14), 162 (25), 123 (19), 96 (11), 95 (100), 79 (18), 77 (11), 67 (41), 66 (13).

C₁₉H₂₇NO (285,41) Ber. C 79,95 H 9,54 N 4,31% Gef. C 80,24 H 9,48 N 4,59%

1.2.2. *Reduktion von 2b mit L-Selectrid*¹⁹⁾. 248 mg (0,89 mmol) **2b** wurden in 5 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) gelöst und bei 0° mit 0,6 ml (6 mmol) 10M L-Selectrid in THF versetzt. Anschliessend wurde auf RT. erwärmt und noch 5 Std. gerührt. Danach wurde das Gemisch in Wasser gegossen und 3mal mit je 15 ml Diäthyläther extrahiert. Trocknen über Magnesiumsulfat, Abdampfen des Lösungsmittels i.V. und präp. DC. an Kieselgel/Benzol ergaben 66 mg (26%) Isomeres **A** und 135 mg (54%) Isomeres **B** (Rf(**A**)>Rf(**B**)). **A**: farblose Nadeln vom Smp. 157–158° (aus Äthanol). - UV.: 211 (690). - IR. (KBr): 3525 (OH), 3058, 2985, 2238 (CN), 1470, 1380, 1335, 1325, 1288, 1275, 1230, 1102, 1052, 1010, 720, 695. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 100 MHz): 6,32–6,00 (*m*, 4 H); 3,04–2,88 (*m*, 2 H); 2,77 (*m*, 1H); 2,61 (*m*, 1H); 2,49–1,32 (*m*, teilweise überlappend, 14 H); 1,36 (*s*, CH₃); 1,29 (*s*, austauschbar mit D₂O, OH). - MS.: 281 (*M*⁺, 1), 215 (7), 150 (7), 149 (18,5), 148 (12), 122 (17), 94 (21), 91 (9), 79 (8), 77 (9), 67 (12,5), 66 (100).

C₁₉H₂₃NO (281,38) Ber. C 81,10 H 8,24 N 4,98% Gef. C 80,96 H 8,12 N 5,15%

B: farblose Nadeln vom Smp. 184–184,5° (aus Äthanol). - UV.: 210 (715). - IR. (KBr): 3490 (OH), 3065, 2900, 2955, 2930, 2242 (CN), 1470, 1455, 1333, 1325, 1090, 1023, 737, 720, 690. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 100 MHz): 6,26–5,98 (*m*, 4 H); 2,99–2,76 (*m*, 3 H); 2,55 (*m*, 1H); 2,30–1,18 (*m*, teilweise überlappend mit den 2 *s*, 15 H); 1,68 (*s*, austauschbar mit D₂O, OH); 1,27 (*s*, CH₃). - MS.: 281 (*M*⁺, 2,5), 216 (10), 215 (19,5), 150 (21,5), 149 (35), 148 (25), 122 (44), 107 (22), 106 (11), 95 (11,5), 94 (37), 91 (16), 79 (13), 77 (13), 67 (15), 66 (100).

C₁₉H₂₃NO (281,38) Ber. C 81,10 H 8,24 N 4,98% Gef. C 81,23 H 8,38 N 5,02%

1.2.3. *Reduktion von 2b mit NaBH₄*. Unter Eiskühlung wurden portionsweise 230 mg (6,08 mmol) NaBH₄ zu einer Lösung von 480 mg (1,72 mmol) **2b** in 15 ml Äthanol gegeben und die Mischung 20 Std. bei RT. gerührt. Danach wurde das Gemisch in Wasser gegossen, mit Chloroform extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.V. der erhaltene Rückstand an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Es ergaben sich 375 mg (78%) farbloses, DC.-einheitliches Öl vom Sdp. 130–140°/8·10⁻³ Torr, das nach gas-chromatographischer Analyse ein Gemisch von 4 Substanzen darstellte (Verhältnis: 1:1,2:2,3:2,5). - IR. (Film): 3060, 2960, 2875, 2245 (CN), 1460, 1335, 1095, 1050, 1020, 897, 757, 712. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 60 MHz): 6,33–6,0 (2 *m*, 4 H); 3,70–3,23 (*m*, 2 H); 3,0–2,47 (*m*, 5 H); 2,33–2,03 (*m*, 2 H); 1,90–1,06 (*m*, teilweise überlappend mit *d*, 10 H); 1,32 (*d*, *J*=7,5, CH₃). - MS.: 281 (*M*⁺, 16), 216 (5), 214 (11), 150 (12), 148 (25), 122 (12), 95 (15), 91 (14), 77 (13), 67 (15), 66 (100).

1.3. *Umsetzung mit Isocrotononitril (1c)*. 414 mg (4,5 mmol) Norbornadien, 604 mg (9 mmol) **1c**²⁹⁾ und 300 mg (1,5 mmol) Eisenpentacarbonyl wurden in 80 ml Diäthyläther nach Entgasen 2 Std. unter Argon bestrahlt. Nach Filtration, Eindampfen der Lösung und Absorption des Rückstandes an 2 g Kieselgel wurde an weiteren 13 g Kieselgel mit Pentan (60 ml) und Benzol (600 ml) chromatographiert. Die Benzolfraktion ergab nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. RV. und präp. DC. an Kieselgel mit

²⁹⁾ Durch präp. GC. aus einem Gemisch von Crotono- und Isocrotononitril (*purum*, *Fluka*) erhalten.

Benzol/Pentan 9:1 88 mg (21%) **2c**³⁰) und 34 mg (11%) **23** (NMR.-spektroskopisch identifiziert, Rf **23** < Rf **2c**). [*3*-exo-(1''Z)-2''-Cyano-1''-methylvinyl]-5-norbornen-2-exo-yl]-(*5'*-norbornen-2'-exo-yl)-keton (**2c**), farbloses Öl vom Sdp. 145-150°/10⁻⁴ Torr. - UV.: 224 (9917). - IR. (CHCl₃): 3060, 2975, 2935, 2215 (CN), 1695 (CO), 1608, 1440, 1362, 1330, 1122, 1088, 1018, 905. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 360 MHz): 6,35-6,23 und 6,18-6,10 (2 m, H-C(5), H-C(6), H-C(5') und H-C(6')); 5,14 (qa, J = 1,5, H-C(2'')); 3,25 und 3,13 (2 d × d, J = 9,8 und 1,5, H-C(2) und H-C(3)); 2,98, 2,95, 2,91 und 2,83 (4 br. s, H-C(1), H-C(4), H-C(1') und H-C(4')); 2,51 (d × d, J = 8,3 und 3,9, H-C(2')); 2,08 (br. d, J = 9, H-C(7)); 1,91 (s, H₃C-C(1'')); 1,88 (d × t, J = 12, 3,9, Hexo-C(3')); 1,52 (d × t, J = 9 und 1,5, H-C(7)); 1,40, 1,28 (2 br. d, J = 8,3, H₂C(7')); 1,13 (d × d × d, J = 12, 8,3 und 2,4, Hendo-C(3')). - ¹³C-NMR.: 213,96 (s), 167,18 (s), 139,09 (d), 138,13 (d), 137,73 (d), 135,54 (d), 116,73 (s), 97,84 (d), 54,85 (d), 52,40 (d), 47,68 (d), 46,24 (d), 45,51 (d), 45,4 (d), 45,4 (2 t, überlagert), 41,64 (d), 28,93 (t), 21,47 (qa). - MS.: 279 (M⁺, 3), 213 (25), 148 (30), 147 (35), 110 (13), 91 (22), 77 (18), 66 (100).

C₁₉H₂₁NO (279,37) Ber. C 81,68 H 7,58 N 5,01% Gef. C 81,42 H 7,86 N 5,20%

1.3.1. *Hydrierung von 2c*. 1 mmol **2c** wurde wie in 1.2.1 bis zur Aufnahme von 2 Mol.-Äquiv. Wasserstoff hydriert. Destillation bei 130-135°/0,01 Torr ergab 269 mg (95%) **3** als farbloses Öl. - UV.: 221 (8550). - IR. (Film): 2950, 2870, 2212 (CN), 1702 (CO), 1610, 1452, 1370, 1295, 1092. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 100 MHz): 5,01 (m, 1H); 3,30 und 3,14 (AB × d, J(A, B) = 10, J = 1,5, 2 H); 2,46 (d × d, J = 9,0 und 5,5, 1H); 2,42-2,15 (m, 4 H); 2,06-0,90 (m, teilweise überlappend mit d, 17 H); 1,82 (d, J = 1,0, 3 H). - MS.: 283 (M⁺, 6), 216 (8), 185 (16), 160 (11), 132 (10), 95 (84), 91 (21), 79 (29), 77 (31), 68 (28), 67 (100), 66 (31), 65 (32).

C₁₉H₂₅NO (283,40) Ber. C 80,52 H 8,89% Gef. C 80,79 H 8,60%

1.3.2. *Hydrierung von 3*. - 0,53 mmol wurden wie in 1.1.1 bis zur Sättigung mit Wasserstoff hydriert. Destillation bei 135-140°/3 · 10⁻³ Torr und Umkristallisation aus Hexan ergaben 140 mg (92%) **4c** als farblose Nadeln vom Smp. 67-68°. - UV.: keine Absorption oberhalb 200 nm. - IR. (Film): 2950, 2865, 2240 (CN), 1695 (CO), 1452, 1362, 1308, 1090, 1058, 990, 870. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 60 MHz): 2,85 (d mit Feinstruktur, J = 9,0, 1 H); 2,68-0,88 (m, 23 H); 0,75 (d, J = 6, 3 H). - MS.: 285 (M⁺, 6), 217 (9), 189 (12), 161 (15), 123 (16), 95 (87), 67 (100).

C₁₉H₂₇NO (285,41) Ber. C 79,95 H 9,54% Gef. C 79,66 H 9,47%

1.4. *Umsetzung mit Crotononitril (7)*. Eine Lösung von 414 mg (4,5 mmol) Norbornadien, 604 mg (9 mmol) **7**²⁹) (2% (Z)-Isomeres enthaltend) und 300 mg (1,5 mmol) Eisenpentacarbonyl in 80 ml Diäthyläther wurden in zwei Küvetten gegeben und 2 Std. unter Argon bestrahlt. Dann wurde die Lösung filtriert, i.V. eingengt und nach Hinzufügen von 2 g Kieselgel das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Gemisch wurde auf einer Säule mit 13 g Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan (60 ml) wurde zuerst eine gelbe Zone ausgewaschen, und mit 600 ml Benzol wurde eine Fraktion erhalten, deren Rückstand mittels präp. DC. aufgetrennt wurde in 1,7 mg (0,2%) Isocrotononitriladdukt **2c**²²) (IR.-spektroskopisch identifiziert), 88 mg (14%) **23** (NMR.-spektroskopisch identifiziert) und 6 mg (0,7%) [*3*-exo-(1''E)-2''-Cyano-1''-methylvinyl]-5-norbornen-2-exo-yl]-(*5'*-norbornen-2'-exo-yl)-keton (**8**)³¹). - IR. (CHCl₃): 3060, 2935, 2215 (CN), 1698 (CO), 1625, 1612, 1460, 1440, 1362, 1330, 1122, 1088, 1018, 910, 823, 708. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 100 MHz): 6,35-6,0 (m, 4 H); 5,22 (qa, J = 1,2, 1 H); 3,13-2,72 (AB × d bei 3,01 mit J = 8 und 2, m, 6 H); 2,48-2,35 (m, 1 H); 2,06-1,0 (m, teilweise überlappend mit d, 9 H); 1,92 (d, J = 1,2, CH₃). - MS.: 213 (3), 147 (62), 117 (26), 91 (27), 66 (100).

1.4.1. *Hydrierung von 8*. Eine Lösung von 4 mg (0,014 mmol) **8** in 10 ml Äthanol wurde über 10 mg 10proz. Pd/C 3 Std. bei RT. hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators ergaben GC.- und

³⁰) Das (1''E)-Isomere **8** liess sich nur in Spuren nachweisen (DC.-Evidenz).

³¹) In einem anderen Versuch wurde bei sonst gleichen Bedingungen in eine Küvette Crotononitril und in die andere Isocrotononitril gegeben und der Reaktionsverlauf durch DC. (Benzol/Pentan 9:1) verfolgt. Danach reagierte Crotononitril wesentlich langsamer als Isocrotononitril.

DC.-Analyse, dass das erhaltene Produkt identisch war mit dem durch Hydrierung von **2c** erhaltenen (GC.: Retentionszeit 786 s bei 160°/XE 60. DC.: Rf 0,25 auf Kieselgel mit Benzol).

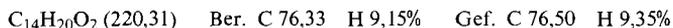
1.4.2. *Kontrollversuch zur photochemischen Stabilität von 8*. 5 mg (0,018 mmol) **8** wurden mit 5 ml einer Lösung von 300 mg (1,5 mmol) Eisenpentacarbonyl in 80 ml Diäthyläther versetzt und 2 Std. wie üblich bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde i.R.V. abdestilliert und der Rückstand über 100 mg Kieselgel mit Äther filtriert, wobei 4,3 mg (86%) **8** erhalten wurden (DC.-Evidenz, Benzol/Pentan 9:1; Überführung in das Hydrierungsprodukt **4c**).

2. Umsetzung von Norbornadien mit α,β -ungesättigten Ester und Essigsäure-isopropenylester (**11**). -

2.1. *Reaktion von Methacrylsäure-methylester (9a)*. 1,0 g (10,8 mmol) Norbornadien, 2,1 g (21 mmol) **9a** und 300 mg (1,5 mmol) Eisenpentacarbonyl wurden unter Argon 2 Std. bestrahlt. Übliche Aufarbeitung (s. 1.1) und Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Pentan 7:3 ergaben 23 mg (8%) (2E)-3-(5'-Norbornen-2'-exo-yl)-methacrylsäure-methylester (**10a**) [11] als farbloses Öl. - UV.: 228 (6250). - IR. (CHCl₃): 3060, 2970, 2945, 2870, 1705, 1640, 1435, 1311, 1275, 1255, 1122, 1100, 992, 900. - ¹H-NMR. (CCl₄, 60 MHz): 6,63 (*d* × *qa*, *J* = 10 und 1,9, H-C(3)); 6,13-6,0 (*t*-artiges *m*, H-C(5') und -C(6')); 3,63 (*s*, COOCH₃); 2,96-2,73 und 2,66-2,50 (2 *m*, H-C(1'), H-C(4')); 2,46-2,00 (*m*, H-C(2')); 1,76 (*d*, *J* = 1,9, H₃C-C(2)); 1,50-1,16 (*m*, 2 H-C(7') und H-C(3')). - ¹H-NMR. (36,2 mg Eu(fod)₃ zu 24,6 mg **10a**; CDCl₃, 100 MHz): 9,20 (*d* × *qa*, *J* = 10 und 1,9, H-C(3)); 6,1-6,2 (*m*, H-C(2') und H-C(3')); 6,30 (*s*, COOCH₃); 3,55 (*d*, *J* = 1,9, H₃C-C(2)); 2,8-3,0 und 3,0-3,2 (2 *m*, H-C(1') und H-C(4')). - MS.: 192 (*M*⁺, 4), 127 (37), 95 (10), 91 (7), 66 (100).

2.1.1. *Thermische Umsetzung von 9a*. Eine Lösung von 368 mg (4 mmol) Norbornadien, 800 mg (8 mmol) **9a** und 300 mg (1,5 mmol) Eisenpentacarbonyl in 5 ml Benzol wurden in einem 25-ml-Bombenrohr nach Entgasen 21 Std. auf 125° erhitzt. Nach Herauslösen des Gemisches und Abdestillieren des Lösungsmittels i.V. wurde der Rückstand an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Es ergaben sich nach Abtrennen einer gelben Fraktion 46 mg (16%) **10a** als farbloses Öl.

2.2. *Reaktion von Acrylsäure-(t-butyl)ester (9b)*. - 2.2.1. Eine Lösung von 1 g (10,8 mmol) Norbornadien, 3,2 g (25 mmol) **9b** und 500 mg (2,6 mmol) Eisenpentacarbonyl in 80 ml Diäthyläther wurde wie üblich bestrahlt und aufgearbeitet. Anschliessende Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Pentan 7:3 lieferte nach Abtrennen einer gelben Fraktion 143 mg (25%) **10b** und 148 mg (27%) **23**. (2E)-3-(5'-Norbornen-2'-exo-yl)-acrylsäure-(t-butyl)ester (**10b**), farbloses Öl. - IR. (CHCl₃): 3060, 2975, 2940, 2865, 1700, 1645, 1392, 1368, 1300, 980, 845, 805. - ¹H-NMR. (CCl₄, 100 MHz): 6,76 (*d* × *d*, *J* = 15 und 8,2, H-C(3)); 6,16-6,03 (*t*-artiges *m*, H-C(5') und H-C(6')); 5,63 (*d* × *d*, *J* = 15 und 1,1, H-C(2)); 3,0-2,81 und 2,79-2,63 (2 *m*, H-C(1') und H-C(4')); 2,40-1,90 (*m*, H-C(2')); 1,61-1,26 (*m*, 2 H-C(7') und H-C(3')); 1,46 (*s*, (CH₃)₃C). Nach Zugabe von 31,3 mg Eu(fod)₃ zu 23,2 mg **10b** (Molverhältnis 0,29) keine Veränderung der Lage von H-C(5') und -C(6'). - MS.: 220 (*M*⁺, 1), 164 (20), 147 (5), 136 (12), 119 (17), 99 (16), 91 (16), 66 (60), 57 (100).



2.2.2. *Umsetzung von 9b in Gegenwart von Fe[(C₆H₅)₃P]₂(CO)₃*. 1,282 g (10 mmol) **9b**, 460 mg (5 mmol) Norbornadien und 333 mg (0,5 mmol) des Tricarbonyleisenkomplexes wurden in 80 ml Benzol nach Entgasen bestrahlt. Nach 2,5 Std. wurde das Lösungsmittel i.V. abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Pentan 7:3 chromatographiert. Aus der ersten (gelben) Fraktion wurden nach Umkristallisation 10 mg Tricarbonyleisenkomplex (IR.-Evidenz) zurückgewonnen. Als weitere Fraktionen wurden isoliert (nach sinkendem Rf-Wert) 55 mg (51%) **10b** (NMR.-spektroskopisch identifiziert) und 12 mg (12%) **23** (IR.-Evidenz).

2.3. *Reaktion von Essigsäure-isopropenylester (11)*. 300 mg (1,5 mmol) Eisenpentacarbonyl, 1,0 g (10,8 mmol) Norbornadien und 2,0 g (20 mmol) **11** wurden wie üblich in 80 ml Diäthyläther bestrahlt und aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Pentan 9:1 ergab neben 172 mg (54%) **23**, 26 mg (9%) (*E/Z*)-Gemisch (Verhältnis 1:2,3) des Essigsäure-[1'-methyl-2'-(5'-norbornen-2'-yl)vinyl]esters (**12**). - UV.: 208 (3408). - IR. (CHCl₃): 3060, 2962, 2885, 1740, 1690, 1370, 1332, 1220, 1158, 1131, 1010, 865, 704. - ¹H-NMR. (CCl₄, 100 MHz): 6,13-5,96 (*t*-artiges *m*, H-C(5'') und H-C(6'')); 4,83, 4,66 (*d* × *qa* mit *J* = 9 und 15 bzw. *d* × *qa* mit *J* = 4 und 1,5, Intensitätsverhältnis 2,3:1, H-C(2'')); 2,96-2,70 und 2,63-2,43 (2 *m*, H-C(1'') und H-C(4'')); 2,33-1,73 (*m*, H-C(2'')); 2,05 (*s*, CH₃CO); 1,83 (*d*, *J* = 1,5, H₃C-C(1'')); 1,43-1,13 (*m*, 2 H-C(7'') und H-C(3'')). - MS.: 192 (*M*⁺, 2), 132 (5), 126 (18), 91 (13), 84 (100), 69 (34), 66 (61).

3. Umsetzung von Norbornadien mit Methacrylsäureamid (13) und β -Aminocrotonsäure-methylester (16). - 3.1. *Umsetzung mit Methacrylsäureamid (13)*. 1,02 g (12 mmol) **13** wurden in 90 ml Diäthyläther/Methanol 99:1 gelöst und die filtrierte Lösung in Gegenwart von 552 mg (6,0 mmol) Norbornadien und 300 mg (1,5 mmol) Eisenpentacarbonyl 2 Std. bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde i.V. abgedampft und der Rückstand mit Benzol und dann mit Pentan/Aceton 7:3 chromatographiert. Mit letzterem wurden 246 mg (80%) *2 α -Methyl-1-oxo-4 β ,7 β -methano-3 $\alpha\alpha$,4,7,7 $\alpha\alpha$ -tetrahydroindan-2- β -carbonsäureamid (14)* eluiert, farblose Prismen vom Smp. 125-126°. - UV.: 217 (1511). - IR. (KBr): 3390, 3215, 3062, 2968, 2880, 1735, 1672, 1624, 1475, 1405, 1328, 1316, 1230, 1060, 885, 845, 787, 730. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 360 MHz): 7,34-7,23 und 5,95-5,79 (2 m, H₂N); 6,27-6,16 (m, H-C(5), H-C(6)); 3,14 und 2,79 (2 br. s, H-C(4), H-C(7)); 2,51 (d, J=8,3, H-C(7a)); 2,34 (br. qa, J=8,3, H-C(3a)); 2,25 (d \times d, J=14,3 und 9,7, H-C(3)); 2,06 (d \times d, J=14,3 und 6,8 H-C(3)); 1,47 (s, H₃C-C(2)); 1,42 (d \times t, J=9,7 und 1,5 H-C(8)); 1,14 (d, J=9,7, H-C(8)). - ¹H-NMR. (25,3 mg **14**; CDCl₃, 100 MHz): 6,0-7,22 (2 m, H₂N); 1,46 (s, H₃C-C(2)); 1,03, 1,40 (AB mit Feinstruktur, J_{AB}=10, H_A-C(8), H_B-C(8)). - Bei 3,5 mol-% Eu(fod)₃: 6,22, 7,46 (2 m, H₂N); 1,62 (s, H₃C-C(2)); 1,21 und 1,45 (AB mit Feinstruktur, J_{AB}=10, H_A-C(8), H_B-C(8)). - Bei 7,4 mol-% Eu(fod)₃: 1,33 und 1,49 (AB mit Feinstruktur, J_{AB}=10, H_A-C(8), H_B-C(8)). - Bei 18 mol-% Eu(fod)₃: 1,62, 1,52 (AB mit Feinstruktur, J_{AB}=10, H_A-C(8), H_B-C(8)). - Bei 21 mol-% Eu(fod)₃: 1,79 und 1,59 (AB mit Feinstruktur, J_{AB}=10, H_A-C(8), H_B-C(8)). - Bei 29 mol-% Eu(fod)₃: 9,20 und 9,80 (2 m, H₂N); 3,06 (s, H₃C-C(2)); 2,00 und 1,64 (AB mit Feinstruktur, J_{AB}=10, H_A-C(8), H_B-C(8)). - ¹³C-NMR.: 219,05 (s, C(1)); 174,58 (s, CONH₂); 138,56, 136,89 (2 d, C(5), C(6)); 60,32 (s, C(2)); 53,90, 48,20, 46,10, 37,05 (4 d, C(3a), C(4), C(7), C(7a)); 43,97, 37,23 (2 t, C(3), C(8)); 26,34 (qa, CH₃C(2)). - MS.: 205 (M⁺, 5), 140 (100), 123 (61), 110 (15), 96 (7), 95 (36), 91 (18), 67 (20), 66 (25), 65 (16).

C₁₂H₁₅NO₂ (205,13) Ber. C 70,22 H 7,37 N 6,82% Gef. C 69,92 H 7,28 N 6,74%

3.1.1. *Reduktion von 14*. 109 mg (0,53 mmol) **14** in 10 ml 2-Propanol wurden unter Eiskühlung innerhalb von 5 Min. mit 189 mg (5,0 mmol) festem NaBH₄ versetzt. Nach 60 Min. Rühren bei dieser Temp. wurde mit 10 ml Aceton, dem 500 mg (27,7 mmol) Wasser beigegeben worden waren, aufgearbeitet. Filtration der so erhaltenen Lösung durch 2 g Kieselgel, das mit 25 ml Aceton nachgewaschen wurde, und Abziehen des Lösungsmittels ergab nach präp. DC. an Kieselgel mit Pentan/Aceton 7:3 als Laufmittel zwei isomere Alkohole **15 (C und D)**. **C**: 65 mg (59%) farblose Nadeln vom Smp. 158°. - UV.: 209 (1603). - IR. (CHCl₃): 3550-3100, 3055, 2960, 1665, 1585, 1468, 1458, 1388, 1322, 1205, 1082, 895, 700. - ¹H-NMR. (C₅D₅N/CDCl₃ 6:1, 60 MHz): 7,66-7,43 (m, 1H); 6,26-6,06 (t-artiges m, 2H); 4,95-4,53 (m, 2H); 4,21 (m, 1H); bei Zugabe von D₂O: d, J=6,2; ¹H-NMR. (CD₃OD): 3,76 (d, J=6,2, 1H); 3,00-2,81 (m, 1H); 2,56-1,66 (m, 5H); 1,26 (s, 3H); 1,56-1,16 (m, 2H). - MS.: 207 (M⁺, 5), 145 (15), 142 (12), 124 (71), 114 (16), 110 (22), 86 (27), 81 (62), 66 (100).

C₁₂H₁₇NO₂ (207,27) Ber. C 69,54 H 8,27% Gef. C 69,80 H 8,33%

D: 25 mg (23%) farblose Kristalle vom Smp. 145°. - IR. (CHCl₃): 3650-3100, 3060, 2965, 1665, 1589, 1390, 1325, 1078. - ¹H-NMR. (C₅D₅N/CDCl₃ 6:1, 60 MHz): 7,80-7,30 (m, 2H); 6,13-5,96 (t-artiges m, 2H); 5,06-4,66 (m, 1H); 4,18 (m, bei Zugabe von D₂O d mit J=6, 1H). ¹H-NMR. (CD₃OD): 3,96 (d, J=6, 1H); 2,90-2,66 (m, 1H); 2,53-1,80 (m, 5H); 1,55 (s, 3H); 1,76-1,23 (m, 2H). - MS.: 207 (M⁺, 5), 142 (10), 124 (29), 114 (20), 97 (22), 91 (15), 86 (30), 81 (66), 66 (100).

C₁₂H₁₇NO₂ (207,27) Ber. C 69,54 H 8,27% Gef. C 69,70 H 8,49%

3.2. *Umsetzung mit β -Aminocrotonsäure-methylester (16)*. Eine Lösung von 368 mg (4 mmol) Norbornadien, 921 mg (8 mmol) **16** (aus Diäthyläther umkristallisiert) und 300 mg (1,5 mmol) Eisenpentacarbonyl in 5 ml Benzol wurden in einem 25-ml-Bombenrohr nach Entgasen und Abschmelzen 21 Std. auf 145° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit 20 ml Chloroform herausgelöst, heiss filtriert und das Lösungsmittel i.V. abdestilliert. Der Rückstand wurde in einem Kugelrohr bis 130°/15 Torr destilliert und das übergelassene Gemisch in Pentan gelöst und abgekühlt. Nach einigen Std. wurde auskristallisiertes **16** (491 mg, NMR.-spektroskopisch identifiziert) abgesaugt und die Mutterlauge nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.V. an Kieselgel mit Pentan/Äther 9:1 chromatographiert. Nach Abtrennen einer gelben Fraktion wurden 25 mg (11%) **17** als farbloses Öl erhal-

ten. - IR. (CCl₄): 3070, 2980, 1715 (CO), 1588, 1462, 1344, 1329, 1182, 1090, 712. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 100 MHz): identisch mit Angaben in [12]. - ¹³C-NMR.: 209,76 (s), 165,50 (d), 138,11 (2 d), 136,97 (d), 51,89 (d), 50,39 (d), 43,53 (d), 42,69 (d), 41,08 (t). - MS.: 146 (M⁺, 13), 145 (28), 118 (15), 117 (100), 91 (10), 66 (30).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *J. Mantzaris & E. Weissberger*, J. Amer. chem. Soc. 96, 1873 (1974); b) *A. Speert, J. Gelan, M. Anteunis, A.P. Marchand & P. Laszlo*, Tetrahedron Letters 1973, 2271; *P. Laszlo & A. Stockis*, J. organometal. Chemistry 117, C41 (1976); c) *A.R.L. Bursics, E. Bursics-Szekeres, M. Murray & F.G.A. Stone*, J. Fluorine Chemistry 7, 619 (1976); d) *J. Grandjean, P. Laszlo & A. Stockis*, J. Amer. chem. Soc. 96, 1622 (1974); *E. Weissberger & G. Page*, ibid. 99, 147 (1977); e) *U. Steiner & H.-J. Hansen*, Helv. 60, 191 (1977).
- [2] *K. Hayakawa & H. Schmid*, Helv. 60, 2160 (1977).
- [3] *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).
- [4] *G.S. Reddy, J.H. Goldstein & L. Mandell*, J. Amer. chem. Soc. 83, 1300 (1961).
- [5] *U. Vögeli & W. von Philipsborn*, Org. magn. Resonance 7, 617 (1976).
- [6] *F.W. Wehrli & T. Wirthlin*, 'Interpretation of Carbon-¹³NMR. Spectra', Heyden & Son Ltd., London 1976.
- [7] *U. Vögeli*, Diss. Universität Zürich 1978.
- [8] *W.R. Woolfenden & D.M. Grant*, J. Amer. chem. Soc. 88, 1496 (1966); *D.M. Grant & B.V. Cheney*, ibid. 89, 5315; 5319 (1967).
- [9] *L. Lombardo, D. Wege & S.P. Wilkinson*, Austral. J. Chemistry 27, 143 (1974); *M. Green & E.A.C. Lucken*, Helv. 45, 1870 (1962).
- [10] *J.C. Davis, Jr. & T.V. Van Aucken*, J. Amer. chem. Soc. 87, 3900 (1965).
- [11] *C.L. Osborn & D.J. Trecker*, (Union Carbide Corp.), DBP 2.003.132; Chem. Abstr. 73/P 78082e.
- [12] *I.U. Khand, G.R. Knox, P.L. Pauson, W.E. Watts & M.I. Foreman*, J. chem. Soc. Perkin I 1973, 977.
- [13] *E. Weissberger & P. Laszlo*, Accounts chem. Res. 9, 209 (1976).
- [14] *J. Mantzaris & E. Weissberger*, J. Amer. chem. Soc. 96, 1880 (1974).
- [15] a) *E. Koerner von Gustorf & F.-W. Grevels*, Fortschr. chem. Forsch. 13, 366 (1969); b) *F.-W. Grevels, D. Schulz & E. Koerner von Gustorf*, Angew. Chem. 86, 558 (1974).
- [16] *J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson, P.L. Josty & J. Lewis*, J. organometal. Chemistry 39, 329 (1972).
- [17] *R.F. Heck*, J. Amer. chem. Soc. 91, 6707 (1969).
- [18] *P. Cerutti & H. Schmid*, Helv. 45, 1922 (1962).