

195. Stereoselektive Synthesen von substituierten Tricarbonyl[tris(methylen)methan]eisen(0)-Komplexen

von **Dag Kappes** und **Hans Gerlach***

Laboratorium für Organische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 101251, D-8580 Bayreuth

und **Peter Zbinden** und **Max Dobler**

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

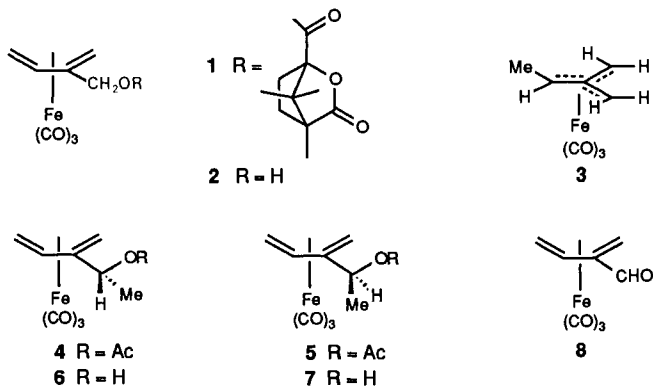
(13.IX.90)

Stereoselective Syntheses of Substituted Tricarbonyl[tris(methylen)methan]iron(0) Complexes

The complexes **3**, **9**, **10**, **22**, and **23** with one, two, and three Me substituents at the tris(methylen)methane moiety have been synthesized from the (acyloxy-1,3-diene)(tricarbonyl)iron(0) complexes **1**, **4**, **5**, **20**, and **21**, respectively, by ionic hydrogenation with BF_3 and Et_3SiH at -78° in CH_2Cl_2 . These reductions are completely stereoselective, and their course can be predicted by assuming a dominant stereoelectronic control of the reaction. Formation of the carbocationic intermediates **11** from **4** and **12** from **5**, e.g., takes place only if the dissociating O–C bond is antiperiplanar to the donor $\text{C}(\beta)\text{--Fe}$ bond. Fast H-transfer then converts the intermediate **11** to **9** and **12** to **10**. The configurations of **17** and **20** can be deduced from the structure of **22** and those of **18** and **21** from that of **23**. An X-ray structure determination of (1*R*,4*S*)-camphanoate (–)-**13** derived from alcohol (–)-**7** confirms the configuration of **5** deduced above. The structures of the complexes **9** and **10**, **22** and **23** were determined by their unique NMR spectra. The diastereoisomeric complexes **6** and **7** have been synthesized from aldehyde **8** with MeMgI , the diastereoisomers **17** and **18** analogously from **16** or from methyl ketone **19** by reduction with LiAlH_4 . Optically active starting materials (+)-**1**, (–)-**13**, (+)-**20**, and (+)-**21** gave, by ionic hydrogenation, the complexes (–)-(3*R*)-**3**, (+)-(2*S*,4*S*)-**10**, (–)-(1*R*,1*S*)-**22**, and (–)-(1*R*,1*R*)-**23**, respectively, with known absolute configurations.

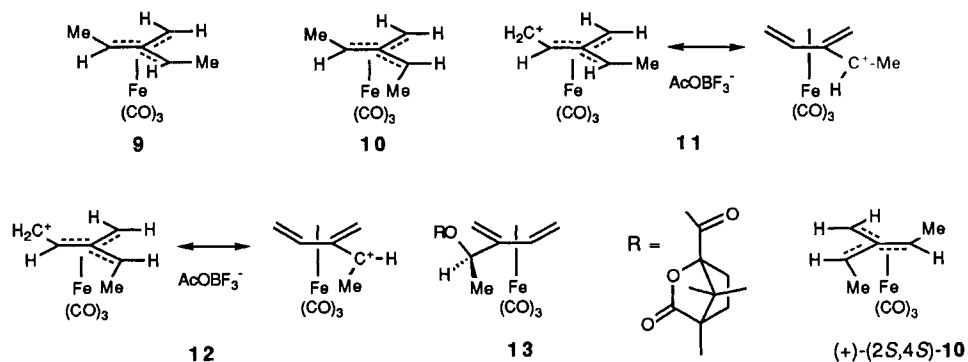
Der Tricarbonyl[tris(methylen)methan]eisen(0)-Komplex und einige seiner Derivate sind zuerst von *Emerson et al.* [1] [2] hergestellt worden. Die Synthese dieser Verbindungen (vgl. [3]) war bisher nur durch Reaktion von Dihalogenoolefinen [1] [2], aus Cyclopropan-Derivaten [4] oder photochemisch aus Allenen und Aldehyden [5] mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ möglich. In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung [6] haben wir gezeigt, dass aus dem Ester (+)-**1** der (1*S*,4*R*)-Camphansäure mit (+)-(2*S*,3*R*)-Tricarbonyl(η^4 -2-methylidenbut-3-en-1-ol)eisen(0) ((+)-**2**), durch Reduktion mit $\text{BF}_3/\text{Et}_3\text{SiH}$ in CH_2Cl_2 bei -78° , das enantiomerenreine (–)-(3*R*)-Tricarbonyl(η^4 -2-methylidenbutan-1,3-diy)l)eisen(0) ((–)-**3**) erhalten wird. Das war das erste Beispiel für die Bildung eines Alkyl-substituierten Tricarbonyl[tris(methylen)methan]eisen(0)-Komplexes durch ionische Hydrierung aus einem [2-(Acyloxymethyl)buta-1,3-dien](tricarbonyl)eisen(0)-Komplex. Solche (1,3-Dien)(tricarbonyl)eisen(0)-Komplexe sind synthetisch leicht zugänglich (vgl. [7]) und eignen sich deshalb gut als Ausgangsmaterialien für die Umwandlungsreaktion.

Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die Anwendung dieser neuartigen Methode zur stereoselektiven Synthese von Alkyl-substituierten Tricarbonyl[tris(methy-



len)methan]eisen(0)-Komplexen. Als Substrate mit einfacher Struktur wurden für die ionische Hydrierung zuerst die beiden Komplexe **4** und **5** mit Tricarbonyl(η^2 -3-methylpent-4-en-2-yl)acetat)eisen(0)-Struktur gewählt. Sie besitzen diastereoisomere Konfigurationen und wurden durch Acetylieren aus den entsprechenden Alkoholen **6** und **7** erhalten. Letztere wurden schon von *Franck-Neumann et al.* [8] aus Aldehyd **8** durch Umsetzung mit MeMgI synthetisiert und liessen sich durch Chromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 4:1) leicht trennen.

Wurde Acetat **4** (aus dem weniger polaren **6** hergestellt) nun mit BF_3 -Gas und Et_3SiH in CH_2Cl_2 bei -78° reduziert, so entstand ausschliesslich der Dimethyl-substituierte Tricarbonyl[tris(methylen)methan]eisen(0)-Komplex **9** mit reflexionssymmetrischer Konfiguration. Die ionische Hydrierung des Acetates **5** (aus dem stärker polaren **7**) ergab dagegen ausschliesslich den unsymmetrischen Komplex **10**. Die Konfigurationen von **9** und **10** liessen sich aus ihren ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ableiten (**9**: nur 1 Me-Signal im ^1H - und ^{13}C -NMR; **10**: 2 Me-Signale; vgl. *Exper. Teil*).



Die Komplexe **9** und **10** werden durch zwei völlig stereoselektive Reaktionen aus **4** und **5** gebildet: Bei der ionischen Hydrierung wird mit BF_3 in einem ersten Schritt durch Dissoziation der (C(2)-O)-Bindung stereoselektiv aus **4** das Carbokation **11** und aus **5** das Carbokation **12** erzeugt, das jeweils in einem zweiten Schritt durch Hydrid-Übertragung aus Et_3SiH auf C(5) zu **9** oder **10** reduziert wird. Voraussetzung für die Dissoziation

ist jeweils eine antiperiplanare Konformation der zu spaltenden (C(2)–O)-Bindung und der (C(3)–Fe)-Bindung (vgl. die Konformationsformeln **4** und **5**). Durch die sehr schnell erfolgende Hydrid-Übertragung auf **11** oder **12** wird die Anordnung der Me-Gruppen in den reduzierten Komplexen **9** und **10** konserviert¹⁾.

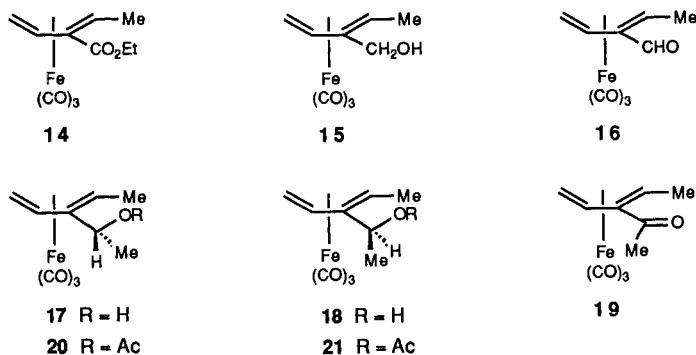
Die schon bei -78° erfolgende ionische Hydrierung mit $\text{BF}_3/\text{Et}_3\text{SiH}$ erlaubt es, aus der Struktur der Produkte **9** und **10** auf die Konfigurationen der Ausgangsmaterialien zu schliessen, wie sie in den Formeln der Acetate **4** und **5** wiedergegeben sind. Für die entsprechenden Alkohole **6** und **7** wurden von *Franck-Neumann et al.* [8] schon Konfigurationen vorgeschlagen, die aber nicht den oben abgeleiteten entsprechen. Um diesen Widerspruch zu klären, wurde eine Röntgenstrukturanalyse des Esters (–)-**13** der (1*R*,4*S*)-Camphansäure [9] mit dem Alkohol (–)-**7** durchgeführt (vgl. unten). Diese ergab, dass der stärker polare Alkohol (–)-**7** in Übereinstimmung mit unserer Ableitung die (2*R*,3*R*,4*S*)-Konfiguration besitzt. Sowohl in der Kristallstruktur des Esters (–)-**13** (vgl. unten) als auch in derjenigen des Esters (+)-**1** (vgl. [6]) befindet sich die Camphanoyloxy-Gruppe in antiperiplanarer Anordnung (Torsionswinkel $\tau = 175$ bzw. 173°) zur (C(β)-Fe)-Bindung. Anscheinend bestimmt der stereoelektronische Effekt in den Komplexen (+)-**1** und (–)-**13** die Konformation der Acyloxy-Gruppen im Grundzustand (vgl. die Diskussion des anomeren Effektes, z. B. in [10]).

Der für die Herstellung des Esters (–)-**13** benötigte Alkohol (–)-**7** wurde aus (–)-(2*R*,3*S*)-**2** über den Aldehyd (–)-(2*R*,3*S*)-**8** durch Umsetzung mit MeMgI synthetisiert. Bei der Addition des *Grignard*-Reagenzes entstand neben 65% des (2*R*,3*R*,4*S*)-konfigurierten (–)-**7** auch 35% des weniger polaren (2*S*,3*R*,4*S*)-Alkohols (–)-**6**. Die $\text{BF}_3/\text{Et}_3\text{SiH}$ -Reduktion (-78° , CH_2Cl_2) von (–)-**13** ergab (+)-**10**, welchem aufgrund der stereoselektiven Entstehungsweise (s. oben) die (2*S*,4*S*)-Konfiguration zugeordnet werden muss. Neben (–)-(3*R*)-**3** (vgl. [6]) ist (+)-(2*S*,4*S*)-**10** der zweite Alkyl-substituierte Tricarbonyl[tris(methylen)methan]eisen(0)-Komplex mit bekannter absoluter Konfiguration.

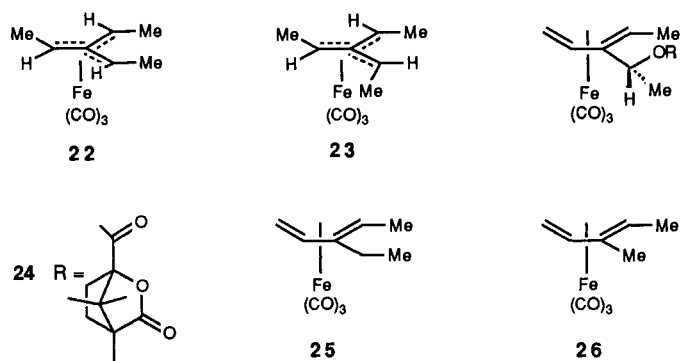
Die Synthesen von **9** und **10** zeigen, dass Alkylgruppen-tragende (Tricarbonyl)-[tris(methylen)methan]eisen(0)-Komplexe durch ionische Hydrierung in regio- und stereoselektiver Weise mit 70–80% Ausbeute aus einfachen Ausgangsmaterialien hergestellt werden können. Es lag nahe, auch diejenigen Komplexe zu synthetisieren, welche drei Me-Gruppen tragen. Zu diesem Zwecke wurde der von *Brion* und *Martina* [11] beschriebene Komplex **14** (hergestellt durch Reaktion von Ethyl-2-ethylbuta-2,3-dienoat und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und anschliessende Umlagerung mit $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ bei -78° mit LiAlH_4 in Et_2O zum Alkohol **15** reduziert. Oxidation nach *Swern* mit $\text{DMSO/Oxalylchlorid}$ (vgl. [8]) (\rightarrow **16**) und Umsetzung mit MeMgI ergaben die trennbaren Alkohole **17** und **18** im Verhältnis 93:7²⁾. Um das Verhältnis zugunsten von **18** zu verändern, wurde **17/18** nach *Swern* oxidiert und Keton **19** mit LiAlH_4 in Et_2O bei -78° wieder reduziert, wobei **17/18** im Verhältnis 65:35 entstanden. Veresterung mit $\text{Ac}_2\text{O/Pyridin}$ ergab daraus die diastereoisomeren Acetate **20** und **21**.

¹⁾ Bei der ionischen Hydrierung von (+)-**1** zu (–)-**3** trat bei -78° keine Racemisierung ein (vgl. [6]). Bei 25° dagegen erfolgte durch interne Rotation um die zentrale Bindung der kurzlebigen Carbokation-Zwischenstufe teilweise Racemisierung.

²⁾ Bei der Addition von MeMgI an Aldehyd **8** wurden die konfigurationsisomeren Alkohole **6** und **7** im Verhältnis 35:65 gebildet (vgl. [8] und *Exper. Teil*). Die zusätzliche Me-Gruppe im Aldehyd **16** führte zu einem Wechsel der Additionsrichtung an die Carbonyl-Gruppe.



Ionische Hydrierung der Acetate **20** und **21** mit $\text{BF}_3/\text{Et}_3\text{SiH}$ in CH_2Cl_2 bei -78° lieferte in stereoselektiven Reaktionen die Trimethyl-substituierten Tricarbonyl[tris(methylen)methan]eisen(0)-Komplexe **22** mit unsymmetrischer Konfiguration bzw. **23** mit dreizähliger Rotationssymmetrie. Die Strukturen von **22** und **23** liessen sich aus ihren ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ableiten (**23**: 1 Me-Signal; **22**: 3 Me-Signale; vgl. *Exper. Teil*). Unter Annahme stereoelektronischer Kontrolle bei der ionischen Hydrierung (vgl. oben) sind damit auch die Konfigurationen der Alkohole **17** und **18** sowie der Acetate **20** und **21** festgelegt.



Die zwei neuen Moleküle **22** und **23** sind chiral. Es war deshalb notwendig, sie in optisch aktiver Form herzustellen, und ihren Chiralitätssinn zu bestimmen. Dazu wurde der Ester (+)-**24** aus (\pm)-**17** und ($-$)-(1*S*,4*R*)-Camphanoyl-chlorid [12] hergestellt und diastereoisomerenrein erhalten (s. *Exper. Teil*). Verseifung von (+)-**24** (\rightarrow -(1'*R*,2*R*,3*S*,4*R*)-Alkohol (+)-**17**), Oxidation nach *Swern* (\rightarrow -(+)-**19**) und Reduktion führten zu (+)-**17** und (+)-**18** und nach Acetylierung zu den enantiomerenreinen Acetaten (+)-**20** und (+)-**21**. Ionische Hydrierung ergab schliesslich den unsymmetrischen Komplex ($-$)-**22** mit (*R,R,S*)-Konfiguration bzw. den C_3 -symmetrischen (*R,R,R*)-Komplex ($-$)-**23**.

Die chiroptischen Eigenschaften von ($-$)-(*R,R,R*)-**23** mit drei Me-Substituenten entsprechen denjenigen der Komplexe ($-$)-(3*R*)-**3** und (+)-(2*S*,4*S*)-**10** mit einem Me- bzw.

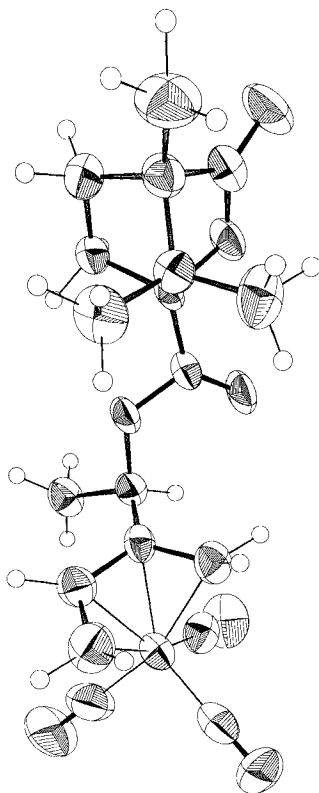
zwei Me-Substituenten. In den Circular dichroismus (CD)-Spektren³⁾ von (–)-**3** (vgl. [6]), (+)-**10** und (–)-**23** beobachtet man bei *ca.* 325, 270 und 210 nm drei Cotton-Effekte (CE) mit alternierendem Vorzeichen. Die CE bei 325 und 210 nm haben das gleiche Vorzeichen wie die optische Drehung bei 589 nm. Es ist noch nicht völlig geklärt, welche elektronischen Übergänge für die CE primär verantwortlich sind. In den UV-Spektren von **3**, **10** und **23** sind neben einer starken Endabsorption bei 200 nm nur Schultern bei *ca.* 240 und 270 nm zu beobachten.

Der Tricarbonyl[tris(methylen)methan]eisen(0)-Komplex **3** mit einem Me-Substituenten liess sich mit 85% H₂SO₄-Lösung völlig zum Tricarbonyl(isopren)eisen(0) isomerisieren (vgl. [6]). Die Komplexe **22** und **23** mit drei Me-Substituenten wurden beide bei 25° in 85% H₂SO₄-Lösung zum Tricarbonyl[η⁴-(3*E*)-3-ethylpenta-1,3-dien]eisen(0) (**25**) umgelagert. Bei den konfigurationsisomeren Komplexen **9** und **10** mit zwei Me-Substituenten beobachtete man dagegen unter diesen Bedingungen ein unterschiedliches Verhalten. Das unsymmetrische **10** lagerte sich leicht zum Tricarbonyl[η⁴-(3*E*)-3-methylpenta-1,3-dien]eisen(0) (**26**) um, während sich das symmetrische **9** zersetzte. Der Grund dürfte darin liegen, dass das durch Protonierung der Methyliden-Gruppe von **9** entstehende Carbokation durch anschliessende Deprotonierung nicht ohne Konformationsänderung den Komplex eines synperiplanaren 1,3-Diens bilden kann.

Röntgenstrukturanalyse von (–)-13. Gelbe Plättchen aus MeOH, Schmp. 109–111°. Einkristall 0,8 × 0,2 × 0,2 mm³; monoklin, Raumgruppe P2₁; *a* = 7,070(5), *b* = 12,144(5), *c* = 11,643(5) Å; β = 91,20(5)°; *V* = 999,4(9) Å³; ρ_{ber.} = 1,39 g·cm⁻³. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; MoK_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, (2θ-ω)-Abtastung mit 2θ ≤ 50°; 2555 unabhängige Reflexe, davon 2436 mit *I* > 3σ(*I*). Strukturlösung: Patterson-Methode zur Lokalisierung von Fe (Programm SHELX76, G. Sheldrick, Göttingen 1976), Verfeinerung mit 'full-matrix-least-squares'-Methode für 309 Parameter (Programm SHELX76), alle Nicht-H-Atome anisotrop und alle H-Atome mit $U_H = 1,2 \cdot (\sum U_{ii})/3$ (U_{ii} Diagonal-Elemente der anisotropen Auslenkungsparameter entsprechender C-Atome) und festem *d*(C–H) = 1,08 Å verfeinert, *R* = 0,045, maximale Rest-Elektronendichte 0,87 e·Å⁻³, minimale Rest-Elektronendichte –0,79 e·Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB–Cambridge CB2 1EW, unter der Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitates angefordert werden. Das ORTEP [13] ist in der Figur abgebildet.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung unterstützt.

³⁾ Aufgenommen mit einem Spektropolarimeter JASCO J 600. Für die Messungen danken wir Prof. Dr. G. Snatzke, Lehrstuhl für Strukturchemie, Ruhr-Universität, Bochum.



Figur. Struktur von (–)-**13** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

Experimenteller Teil

Allgemeines. Et₂O und THF wurden unmittelbar vor Gebrauch unter N₂ über ICN Aluminiumoxid B (Akt. I) filtriert. DC: Fertigplatten Kieselgel 60 F 254 (Merck). Optische Drehung: Perkin-Elmer-Polarimeter 241. Chromatographie: Kieselgel 60 (Merck). Schmelzpunkte: Apparat 510 (Büchi), Pt100-Widerstandsthermometer. UV: Spektrometer DMR 10 (Zeiss); λ_{\max} (ϵ). CD: λ_{\max} ($A_{\epsilon_{\max}}$). IR: Perkin-Elmer-297-Spektrophotometer; Angaben in cm⁻¹. ¹H-NMR (300 MHz) und ¹³C-NMR (75,5 MHz): Spektrometer AC-300-FT (Bruker); chemische Verschiebungen in ppm (TMS = 0 ppm), Kopplungskonstanten *J* in Hz. MS: Spektrometer MAT 312 (Varian-MAT).

Ethyl-2-ethylbuta-2,3-dienoat. Zu einer Lsg. von 91,7 g (0,25 mol) [1-(Ethoxycarbonyl)propyliden]-triphenylphosphoran [14] und 35,0 ml (25,4 g; 0,25 mol) Et₃N in 1 l CH₂Cl₂ tropfte man innerhalb 2 h eine Lsg. von 18,0 ml (0,25 mol) AcCl in 40 ml CH₂Cl₂. Nach Eindampfen wurde der feste Rückstand 3mal mit 300 ml Pentan extrahiert. Die Extrakte wurden eingedampft und der Rückstand i. V. destilliert: 27,2 g (80%). Sdp. 88–92°/20 Torr ([15]; 57–59°/11 Torr). IR (CCl₄): 1970, 1940, 1710. ¹H-NMR (CDCl₃): 0,97 (*t*, *J* = 7,1, 3 H); 0,98 (*t*, *J* = 7,4, 3 H); 2,30 (*m*, 2 H); 4,02 (*q*, *J* = 7,1, 2 H); 4,76 (*t*, *J* = 3,4, 2 H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 12,6 (*q*); 14,3 (*q*); 21,8 (*t*); 60,7 (*t*); 79,0 (*t*); 102,3 (*s*); 166,8 (*s*); 213,7 (*s*).

(±)-Tricarbonyl [η^4 -ethyl-(2*Z*)-2-ethenylbut-2-enoat]eisen(0) ((±)-**14**). Zu einer auf 70° erwärmten Lsg. von 27,2 g (194 mmol) Ethyl-2-ethylbuta-2,3-dienoat in 500 ml Benzol wurden 90,1 g (248 mmol) Diisennonacarbonyl gegeben und 10 min bei 70° gerührt. Darauf wurden 30 ml (33,9 g, 240 mmol) Et₂O · BF₃ zugegeben und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lsg. 2mal mit 100 ml 2*M* KHCO₃-Lsg. gewaschen, dann durch eine 5-cm-Schicht Kieselgel filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand destilliert: 28,9 g (53%) **14**. Gelbes Öl. Sdp. 50°/0,01 Torr, *R_f* (Cyclohexan/AcOEt 19:1) 0,40. IR (CCl₄): 1990, 1980, 1725. ¹H-NMR (C₆D₆):

–0,02 (*d*, *J* = 9,8, 1 H); 0,39 (*q*, *J* = 6,6, 1 H); 0,92 (*t*, *J* = 7,1, 3 H); 1,31 (*d*, *J* = 7,4, 1 H); 1,56 (*d*, *J* = 6,6, 3 H); 3,97 (*q*, *J* = 7,1, 2 H); 5,72 (*m*, 1 H). ¹³C-NMR (C₆D₆): 14,0 (*q*); 17,7 (*q*); 40,3 (*t*); 59,1 (*d*); 61,2 (*t*); 85,9 (*d*); 88,7 (*s*); 168,9 (*s*); 211,0 (*s*). Anal. ber. für C₁₁H₁₂FeO₅ (280,06): C 47,18, H 4,32; gef.: C 47,26, H 4,26.

(+)-(2*S*,3*R*)-Tricarboxyl[η⁴-2-methylidenbut-3-en-1-yl-[(1*S*,4*R*)-camphanoat]]eisen(0) ((+)-**1**). Zu 3,23 g (14,9 mmol) (–)-(1*S*,4*R*)-Camphanoyl-chlorid [11] in 20 ml Pyridin wurden 2,10 g (9,4 mmol) (±)-**2** gegeben und 12 h gerührt. Dann wurde die Mischung in 200 ml 2*N* H₂SO₄ getropft und 2mal mit 200 ml Et₂O extrahiert. Die org. Phase wurde mit 2*N* H₂SO₄ und 2*M* KHCO₃ gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft und der Rückstand (3,5 g, Schmp. 81–101°) aus 90 ml Cyclohexan umkristallisiert: 1,12 g (Schmp. 123–128°). Das Kristallisat wurde aus 40 ml Cyclohexan umkristallisiert: 0,97 g (Schmp. 124,5–128,9°). Eine dritte Umkristallisation aus 30 ml Cyclohexan ergab 0,93 g (25%) diastereoisomerenreines (+)-**1**. Gelbe Kristalle. Schmp. 127,7–129,3°. [α]_D = +17,8 (*c* = 1,03, CHCl₃). ¹³C-NMR (C₆D₆): 9,7 (*q*); 16,5 (*q*); 16,8 (*q*); 28,7 (*t*); 30,9 (*t*); 38,9 (*t*); 41,2 (*t*); 54,0 (*s*); 54,6 (*s*); 67,0 (*t*); 85,1 (*d*); 90,6 (*s*); 99,0 (*s*); 167,2 (*s*); 177,0 (*s*); 210,9 (*s*), Gemisch der diastereoisomeren Ester: u. a. zusätzliche Signale bei 16,6 (*q*), 16,7 (*q*), 41,3 (*t*), 85,3 (*d*) und 98,9 (*s*), die beim Umkristallisieren verschwinden.

Mit den Kristallen von (+)-**1** wurde eine Röntgenstrukturanalyse [6] durchgeführt.

(–)-(2*R*,3*S*)-Tricarboxyl[η⁴-2-methylidenbut-3-en-1-yl-[(1*R*,4*S*)-camphanoat]]eisen(0) ((–)-**1**). Die Mutterlaugen verschiedener Umkristallisationen (s. oben) wurden verseift und 5,40 g (24,1 mmol) (–)-**2** mit 5,86 g (27,0 mmol) (+)-(1*R*,4*S*)-Camphanoyl-chlorid [9] verestert. Fraktioniertes Umkristallisieren aus Cyclohexan analog oben ergab 4,43 g (45%) (–)-**1**. Gelbe Kristalle. Schmp. 127,8–129,2°. [α]_D = –17,9 (*c* = 1,10, CHCl₃).

(+)-(2*S*,3*R*)-Tricarboxyl[η⁴-2-methylidenbut-3-en-1-ol]eisen(0) ((+)-**2**). Eine Lsg. von 717 mg (1,77 mmol) (+)-**1** in 20 ml EtOH und 20 ml 2*N* KOH wurde 30 min gekocht und dann eingedampft. Dann wurde mit 50 ml H₂O versetzt, 2mal mit 50 ml Et₂O extrahiert und die org. Phase mit 2*M* KHCO₃ gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft: 350 mg (88%) (+)-**2**. Gelbes Öl. Sdp. 75–80°/0,01 Torr. [α]_D = +49,0 (*c* = 1,00, CHCl₃). CD (MeCN)²: 363 (–0,50), 308 (+2,0), 242 (–0,25), 220 (+1,3), 194 (–2,7). IR und NMR: entsprechend denjenigen von (±)-**2** [8].

(–)-(2*R*,3*S*)-Tricarboxyl[η⁴-2-methylidenbut-3-en-1-ol]eisen(0) ((–)-**2**). Analog wie (+)-**2** hergestellt aus 2,93 g (7,25 mmol) (–)-**1** mit KOH/EtOH: 1,450 g (83%) (–)-**2**. Gelbes Öl. Sdp. 75–80°/0,01 Torr. [α]_D = –49,1 (*c* = 1,05, CHCl₃).

(+)-(2*S*,3*R*)-Tricarboxyl[η⁴-2-methylidenbut-3-en-1-yl-acetat]eisen(0). Aus (+)-**2** mit Ac₂O in Pyridin. Gelbes Öl. Sdp. ca. 70°/0,01 Torr. [α]_D = +62,2 (*c* = 0,74, CHCl₃). CD (MeCN)³: 364 (–0,67), 311 (+1,93), 254 (–0,22), 236 (+0,2). UV (MeCN) und IR (CCl₄): gleich wie für Racemat [8]. ¹H-NMR (C₆D₆): –0,29 (*dd*, *J* = 9,2, 2,4, 1 H); –0,14 (*m*, 1 H); 1,23 (*dd*, *J* = 7,0, 2,4, 1 H); 1,52 (*m*, 1 H); 1,62 (*s*, 3 H); 4,39 (*d*, *J* = 12,5, 1 H); 4,49 (*d*, *J* = 12,5, 1 H); 4,89 (*m*, 1 H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 20,7 (*q*); 38,8 (*t*); 41,2 (*t*); 66,7 (*t*); 85,8 (*d*); 99,3 (*s*); 170,4 (*s*); 210,6 (*s*).

(–)-(2*R*,3*S*)-Tricarboxyl[η⁴-2-methylidenbut-3-en-1-yl]eisen(0) ((–)-**8**). Zu einer Lsg. von 1,40 ml (2,07 g, 16,3 mmol) Oxalyl-chlorid in 50 ml CH₂Cl₂ wurde unter N₂ bei –78° eine Lsg. von 2,38 ml (2,60 g, 33,5 mmol) DMSO in 10 ml CH₂Cl₂ gegeben und 10 min weitergerührt. Dann wurden bei –78° 1,500 g (6,70 mmol) (–)-**2** in 10 ml CH₂Cl₂ langsam zugegetropft und 15 min weitergerührt. Darauf wurde auf einmal mit 10,0 ml (7,30 g, 72 mmol) Et₃N versetzt und die Kühlung entfernt, bis die Mischung RT. erreicht hatte. Dann wurde 2*N* H₂SO₄ (100 ml) zugegeben, 2mal mit CH₂Cl₂ (100 ml) extrahiert, die org. Phase mit 2*M* KHCO₃ (100 ml) gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Der Rückstand (1,41 g) wurde mit Cyclohexan/AcOEt 4:1 an 100 g Kieselgel chromatographiert: 1,211 g (81%) (–)-**8**. R_f 0,5. Gelbes Öl. Sdp. ca. 40°/0,01 Torr. [α]_D = –310 (*c* = 0,96, CHCl₃); [8]: [α]_D = –322 (CHCl₃). CD (MeCN)³: 390 (+5,60), 334 (–17,6), 267 (+4,9), 239 (–3,1), 204 (+11,0). IR (CCl₄): u. a. 2050, 1990, 1980, 1700. ¹H-NMR (C₆D₆): –0,26 (*m*, 1 H); –0,02 (*dd*, *J* = 9,9, 2,2, 1 H); 1,26 (*dd*, *J* = 7,2, 2,2, 1 H); 2,01 (*m*, 1 H); 4,94 (*m*, 1 H); 9,14 (*s*, 1 H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 38,1 (*t*); 44,6 (*t*); 92,0 (*d*); 92,4 (*s*); 192,4 (*d*); 208,6 (*s*).

(±)-Tricarboxyl[η⁴-(2*Z*)-2-ethenylbut-2-en-1-ol]eisen(0) ((±)-**15**). Eine Lsg. von 3,00 g (10,7 mmol) **14** in 20 ml Et₂O wurde unter Rühren innerhalb von 10 min zu einer unter N₂ auf –78° abgekühlten Suspension von 743 mg (19,6 mmol) LiAlH₄ in 100 ml Et₂O getropft und 3 h bei –78° gehalten. Dann wurden bei –78° 3 ml ges. K₂CO₃-Lsg. tropfenweise zugegeben. Nach Aufwärmen auf RT. wurde die org. Schicht abdekantiert, der Niederschlag mit Et₂O gewaschen, der Extrakt eingedampft und der Rückstand (2,28 g) mit Cyclohexan/AcOEt 2:1 an 100 g Kieselgel chromatographiert: 2,152 g (84%) (±)-**15**. Gelbes Öl. R_f 0,57. Sdp. ca. 80°/0,01 Torr. IR (CCl₄): u. a. 3630, 2050, 1990, 1980. ¹H-NMR (C₆D₆): –0,15 (*dd*, *J* = 9,2, 2,5, 1 H); 0,55 (*q*, *J* = 6,5, 1 H); 1,10 (*d*, *J* = 6,5, 3 H); 1,15 (*dd*, *J* = 6,9, 4,8, 1 H); 1,25 (*dd*, *J* = 7,1, 2,5, 1 H); 3,73 (*dd*, *J* = 12,8, 4,8, 1 H); 4,04 (*dd*, *J* = 12,8, 6,9, 1 H); 4,89 (*m*, 1 H). ¹³C-NMR (C₆D₆): 15,0 (*q*); 37,0 (*t*); 57,9 (*d*); 61,7 (*t*); 80,9 (*d*); 104,2 (*s*); 212,2 (*s*). Anal. ber. für C₉H₁₀FeO₄ (238,03): C 45,42, H 4,23; gef.: C 45,46, H 4,30.

(±)-Tricarbonyl[η⁴-(2Z)-2-ethenylbut-2-en-1-yl]eisen(0) ((±)-16). Wie für (–)-8 beschrieben, mit 0,40 ml (0,59 g, 4,3 mmol) Oxalyl-chlorid in 10 ml CH₂Cl₂, 0,68 ml (0,75 g, 9,6 mmol) DMSO in 2 ml CH₂Cl₂ und 0,980 g (4,12 mmol) (±)-15 in 10 ml CH₂Cl₂. Aufarbeitung mit 2,80 ml (2,03 g, 20 mmol) Et₃N, 50 ml 2N H₂SO₄, 2mal 50 ml CH₂Cl₂ und 50 ml 2M KHCO₃ sowie Chromatographie des Rückstands (0,92 g) wie bei (–)-8: 0,843 g (87%) (±)-16. Gelbes Öl. R_f 0,64. Sdp. ca. 65°/0,01 Torr. IR (CCl₄): u. a. 2050, 1990, 1980, 1715. ¹H-NMR (C₆D₆): 0,08 (dd, J = 10,1, 2,5, 1 H); 0,43 (m, 1 H); 1,29 (dd, J = 7,4, 2,4, 1 H); 1,36 (d, J = 6,8, 3 H); 4,84 (dd, J = 10,1, 7,4, 1 H); 9,38 (d, J = 1,5, 1 H). ¹³C-NMR (C₆D₆): 16,1 (q); 42,8 (t); 59,1 (d); 88,2 (d); 91,2 (s); 192,4 (d); 210,3 (s). Anal. ber. für C₉H₈FeO₄ (236,01): C 45,80, H 3,42; gef.: C 45,94, H 3,46.

(–)-(2S,3R,4S)-Tricarbonyl[η⁴-3-methylidenpent-4-en-2-ol]eisen(0) ((–)-6) und (–)-(2R,3R,4S)-Tricarbonyl[η⁴-3-methylidenpent-4-en-2-ol]eisen(0) ((–)-7). Zu einer Grignard-Lsg., hergestellt aus 1,38 g (9,76 mmol) MeI und 245 mg (10,1 mmol) Mg-Spänen in 50 ml Et₂O, wurde unter N₂ innerhalb von 10 min bei 0° eine Lsg. von 0,990 g (4,46 mmol) (–)-8 in 40 ml Et₂O zutropft. Nach 90 min Rühren bei 0° wurde das Gemisch mit 30 ml ges. NH₄Cl-Lsg. versetzt. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit H₂O gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄), eingedampft und der Rückstand (1,6 g) mit Cyclohexan/AcOEt 4:1 an 160 g Kieselgel chromatographiert: 346 mg (32%) (–)-6. Gelbes Öl. R_f 0,45 ([8]: R_f 0,57 für (±)-6). Sdp. 53–57°/0,01 Torr. [α]_D = –16,6 (c = 1,06, CHCl₃). ¹H-NMR (C₆D₆): –0,21 (dd, J = 9,7, 2,0, 1 H); –0,18 (m, 1 H); 1,18 (d, J = 6,5, 3 H); 1,32 (dd, J = 7,0, 2,0, 1 H); 1,35 (m, 1 H); 3,72 (m, 1 H); 5,23 (m, 1 H). ¹³C-NMR (C₆D₆): 26,1 (q); 38,4 (t); 39,5 (t); 69,5 (d); 80,1 (d); 111,7 (s); 211,7 (s).

Aus den polaren Fraktionen wurden 664 mg (61%) (–)-7 isoliert. R_f 0,34 ([8]: R_f 0,49 für (±)-7). Sdp. 53–57°/0,01 Torr. [α]_D = –103 (c = 1,02, CHCl₃). ¹H-NMR (C₆D₆): –0,24 (dd, J = 9,1, 2,2, 1 H); –0,19 (m, 1 H); 1,10 (d, J = 6,4, 3 H); 1,30 (dd, J = 6,9, 2,3, 1 H); 1,83 (m, 1 H); 3,86 (m, 1 H); 4,75 (m, 1 H). ¹³C-NMR (C₆D₆): 24,6 (q); 38,18 (t); 38,21 (t); 69,5 (d); 82,3 (d); 111,1 (s); 211,7 (s).

(–)-(3R,4S)-Tricarbonyl[η⁴-3-methylidenpent-4-en-2-on]eisen(0). Analog hergestellt und gereinigt wie (–)-8, aus 225 mg (0,94 mmol) (–)-7 in 6 ml CH₂Cl₂ mit 0,10 ml (1,2 mmol) Oxalyl-chlorid, 0,17 ml (2,4 mmol) DMSO und 1,0 ml (7,2 mmol) Et₃N; 175 mg (78%) gelbes Öl. R_f 0,5. Sdp. 65°/0,01 Torr. [α]_D = –80 (c = 0,90, CHCl₃). CD (MeCN)²: 380 (+6,5), 328 (–15,0), 262 (+4,0). IR (CCl₄): u. a. 2050, 1990, 1980, 1700 ([16]: 2060, 1995, 1985, 1690). ¹H-NMR (C₆D₆): –0,30 (m, 1 H); –0,09 (dd, J = 9,9, 2,2, 1 H); 1,34 (dd, J = 7,3, 2,2, 1 H); 1,85 (s, 3 H); 2,07 (m, 1 H); 5,46 (m, 1 H). ¹³C-NMR (C₆D₆): 24,6 (q); 39,3 (t); 43,1 (t); 88,7 (d); 93,1 (s); 198,8 (s); 210,0 (s).

(±)-(2RS,3SR,4RS)-Tricarbonyl[η⁴-3-methylidenpent-4-en-2-yl-acetat]eisen(0) ((±)-4). Aus (±)-6 (hergestellt nach [8]) mit Ac₂O in Pyridin: gelbes Öl. R_f (Cyclohexan/AcOEt 4:1) 0,68. Sdp. ca. 65°/0,005 Torr. ¹H-NMR (C₆D₆): –0,26 (dd, J = 7,0, 2,1, 1 H); –0,24 (m, 1 H); 1,23 (d, J = 6,4, 3 H); 1,31 (dd, J = 7,0, 2,1, 1 H); 1,40 (m, 1 H); 1,66 (s, 3 H); 5,04 (m, 1 H); 5,33 (q, J = 6,4, 1 H). ¹³C-NMR (C₆D₆): 20,3 (q); 22,5 (q); 38,3 (t); 39,1 (t); 20,6 (d); 82,2 (d); 106,7 (s) 168,7 (s); 211,3 (s).

(±)-(2RS,3RS,4SR)-Tricarbonyl[η⁴-3-methylidenpent-4-en-2-yl-acetat]eisen(0) ((±)-5). Aus (±)-7 (hergestellt nach [8]) mit Ac₂O in Pyridin: gelbes Öl. R_f (Cyclohexan/AcOEt 4:1) 0,74. Sdp. ca. 65°/0,005 Torr. ¹H-NMR (C₆D₆): –0,27 (dd, J = 9,0, 2,2, 1 H); –0,20 (m, 1 H); 1,26 (dd, J = 7,0, 2,2, 1 H); 1,28 (d, J = 6,4, 3 H); 1,68 (s, 3 H); 1,84 (m, 1 H); 4,68 (m, 1 H); 5,46 (q, J = 6,4, 1 H). ¹³C-NMR (C₆D₆): 20,5 (q); 21,8 (q); 38,2 (t); 38,5 (t); 71,4 (d); 83,6 (d); 106,4 (s); 169,0 (s); 211,3 (s).

(–)-(2R,3R,4S)-Tricarbonyl[η⁴-3-methylidenpent-4-en-2-yl-[(1R,4S)-camphanoat]]eisen(0) ((–)-13). Analog (+)-I mit 740 mg (3,4 mmol) (+)-(1R,4S)-Camphanoyl-chlorid [9], 5 ml Pyridin, 603 mg (2,53 mmol) (–)-7, 100 ml 2N H₂SO₄ und 100 ml Et₂O. Die org. Phase wurde mit 2N H₂SO₄ gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft: 1,02 g (98%) (–)-13. Gelbe Kristalle aus der 10fachen Menge MeOH: Schmp. 109–111. [α]_D = –71 (c = 0,96, CHCl₃). Mit den Kristallen von (–)-13 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (s. oben).

(±)-(1'RS,2RS,3SR,4RS)-Tricarbonyl[η⁴-(3Z)-3-ethenylpent-3-en-2-ol]eisen(0) ((±)-17). Analog (–)-6 und (–)-7 mit Grignard-Lösung (1,20 ml (2,72 g, 19,2 mmol) MeI in 40 ml Et₂O unter N₂ innerhalb von 20 min zu 460 mg (18,9 mmol) Mg-Spänen in 10 ml Et₂O getropft und noch 30 min gekocht), 1,656 g (7,02 mmol) (±)-16 in 30 ml Et₂O (1 h Rühren) und 50 ml ges. NH₄Cl-Lsg.: 1,408 g (80%) (±)-17. Gelbes Öl. R_f 0,37. Sdp. 80–85°/0,01 Torr. IR (CCl₄): u. a. 3640, 2050, 1990, 1980. ¹H-NMR (C₆D₆): –0,12 (dd, J = 10,6, 2,3, 1 H); 0,45 (q, J = 6,5, 1 H); 1,01 (d, J = 6,5, 3 H); 1,15 (d, J = 6,4, 3 H); 1,32 (m, 1 H); 4,13 (m, 1 H); 5,24 (m, 1 H). ¹³C-NMR (C₆D₆): 14,9 (q); 24,9 (q); 37,3 (t); 56,2 (t); 64,9 (d); 76,1 (d); 110,8 (s); 212,4 (s). Anal. ber. für C₁₀H₁₂FeO₄ (252,05): C 47,65, H 4,80; gef.: C 47,72, H 4,77.

Aus den polaren Fraktionen wurden 118 mg (7%) (±)-18, R_f 0,18, isoliert (spektroskopische Daten vgl. unten).

(–)-(1'R,2R,3S,4R)-Tricarbonyl[η⁴-(3Z)-3-ethenylpent-3-en-2-yl-[(1S,4R)-camphanoat]]eisen(0) ((–)-24). Analog (+)-I mit 6,98 g (32,2 mmol) (–)-(1S,4R)-Camphanoyl-chlorid, 25 ml Pyridin, 6,35 g (26,2 mmol)

(±)-**17**, 300 ml 2N H₂SO₄ und 300 ml Et₂O. Der Rückstand (11,3 g, Schmp. 90–115°) wurde aus 400 ml Hexan umkristallisiert; 4,48 g, Schmp. 143–150°. Das Kristallisat wurde erneut aus 400 ml Hexan umkristallisiert; 2,77 g, Schmp. 150,7–152,5°. Eine dritte Umkristallisation aus 200 ml Hexan ergab 2,10 g (20%) diastereoisomerenreines (–)-**24**. Gelbe Kristalle. Schmp. 151,9–152,8°. [α]_D = –18 (*c* = 0,83, CHCl₃). ¹³C-NMR (C₆D₆): 9,7 (*q*); 15,0 (*q*); 16,6 (*q*); 17,0 (*q*); 23,0 (*q*); 28,8 (*t*); 31,3 (*t*); 37,4 (*t*); 54,0 (*s*); 54,7 (*s*); 55,5 (*d*); 69,0 (*d*); 77,6 (*d*); 90,7 (*s*); 105,7 (*s*); 166,7 (*s*); 177,1 (*s*); 211,6 (*s*).

Das Gemisch der diastereoisomeren Ester zeigt u. a. zwei getrennte Signale bei 69,0 (*t*) und 68,6 (*t*) für C(2).

(+)-(1'R,2R,3S,4R)-Tricarbonsyl[η⁴-(3Z)-3-ethenylpent-3-en-2-ol]eisen(0) ((+)-**17**). Eine Lsg. von 2,00 g (4,63 mmol) (–)-**24** in 15 ml EtOH und 15 ml 2N KOH wurde 30 min gekocht und dann i. V. eingengt. Nach Zugabe von 50 ml H₂O wurde 2mal mit 50 ml Et₂O extrahiert und die org. Phasen mit 2M KHCO₃ gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft; 1,10 g (94%) (+)-**17**. Gelbes Öl. Sdp. 80–85°/0,01 Torr. [α]_D = +19,6 (*c* = 0,85, CHCl₃). CD (MeCN)³: 355 (–0,37), 298 (+4,0), 262 (–0,2). Spektroskopische Daten: analog (±)-**17** (vgl. oben).

(±)-(1'RS,2RS,3SR,4RS)-Tricarbonsyl[η⁴-(3Z)-3-ethenylpent-3-en-2-yl-acetat]eisen(0) ((±)-**20**). Zu 0,5 ml Ac₂O in 7 ml Pyridin wurden 275 mg (1,09 mmol) (±)-**17** gegeben und 5 h gerührt. Dann wurde die Mischung in 100 ml 2N H₂SO₄ getropft und 2mal mit 50 ml Et₂O extrahiert, die org. Phase mit 2N H₂SO₄ und 1N K₂CO₃ gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft und der Rückstand (320 mg) mit Cyclohexan/AcOEt 4:1 an 30 g Kieselgel chromatographiert; 299 mg (94%) (±)-**20**. Gelbes Öl. R_f 0,48. Sdp. ca. 75°/0,01 Torr. ¹H-NMR (C₆D₆): –0,17 (*dd*, *J* = 9,3, 2,3, 1 H); 0,42 (*q*, *J* = 6,5, 1 H); 1,06 (*d*, *J* = 6,5, 3 H); 1,24 (*d*, *J* = 6,5, 3 H); 1,32 (*dd*, *J* = 7,1, 2,3, 1 H); 1,70 (*s*, 3 H); 5,50 (*m*, 1 H); 5,70 (*q*, *J* = 6,5, 1 H). ¹³C-NMR (C₆D₆): 15,1 (*q*); 20,3 (*q*); 22,9 (*q*); 37,0 (*t*); 56,2 (*d*); 66,9 (*d*); 77,6 (*d*); 106,5 (*s*); 168,2 (*s*); 211,9 (*s*).

(+)-(1'R,2R,3S,4R)-Tricarbonsyl[η⁴-(3Z)-3-ethenylpent-3-en-2-yl-acetat]eisen(0) ((+)-**20**). Analog wie (+)-**20** hergestellt aus (+)-**17** mit Ac₂O/Pyridin. [α]_D = +48,1 (*c* = 1,33, CHCl₃). CD (MeCN)³: 358 (–0,29), 301 (+4,2), 260 (–1,3), 228 (+3,0).

(±)-Tricarbonsyl[η⁴-(3Z)-3-ethenylpent-3-en-2-on]eisen(0) ((±)-**19**). Wie für (–)-**8** beschrieben mit 0,90 ml (1,33 g, 10,5 mmol) Oxalyl-chlorid in 25 ml CH₂Cl₂, 1,60 ml (1,76 g, 22,5 mmol) DMSO in 5 ml CH₂Cl₂ und 2,180 g (8,65 mmol) (±)-**17** in 10 ml CH₂Cl₂. Aufarbeitung mit 6,0 ml (4,4 g, 43 mmol) Et₃N, 50 ml H₂O und 2N H₂SO₄, 2mal 100 ml CH₂Cl₂ und 2M KHCO₃ sowie Chromatographie des Rückstands (1,98 g) wie bei (–)-**8**: 1,921 g (89%) (±)-**19**. Gelbes Öl. R_f 0,49. Sdp. ca. 65°/0,01 Torr. IR (CCl₄): u. a. 2050, 1990, 1980, 1695. ¹H-NMR (C₆D₆): 0,01 (*dd*, *J* = 8,4, 2,6, 1 H); 0,35 (*qd*, *J* = 6,7, 0,8, 1 H); 1,26 (*dd*, *J* = 7,3, 2,6, 1 H); 1,49 (*d*, *J* = 6,7, 3 H); 1,93 (*s*, 3 H); 4,84 (*m*, 1 H). ¹³C-NMR (C₆D₆): 17,9 (*q*); 26,5 (*q*); 40,8 (*t*); 59,0 (*d*); 85,8 (*d*); 95,2 (*s*); 200,4 (*s*); 210,9 (*s*). Anal. ber. für C₁₀H₁₀FeO₄ (250,04): C 48,04, H 4,03; gef.: C 48,02, H 3,99.

(+)-(1'R,3S,4R)-Tricarbonsyl[η⁴-(3Z)-3-ethenylpent-3-en-2-on]eisen(0) ((+)-**19**). Analog wie (±)-**19** hergestellt aus 1,10 g (4,55 mmol) (+)-**17**: 1,01 g (88%) (+)-**19**. Gelbes Öl. Sdp. ca. 65°/0,01 Torr. [α]_D = +358 (*c* = 0,89, CHCl₃). CD (MeCN)³: 388 (–2,09), 331 (+15,8), 268 (–4,8), 240 (+3,5), 215 (–0,7).

(±)-(1'RS,2SR,3SR,4RS)-Tricarbonsyl[η⁴-(3Z)-3-ethenylpent-3-en-2-ol]eisen(0) ((±)-**18**). Wie für (±)-**15** beschrieben mit 1,921 g (10,7 mmol) (±)-**19** in 20 ml Et₂O, 1,040 g (27,4 mmol) LiAlH₄ in 50 ml Et₂O (1,5 h) und 6 ml ges. K₂CO₃-Lsg. Der Rückstand (1,5 g) wurde mit Cyclohexan/AcOEt 4:1 an 100 g Kieselgel chromatographiert; 901 mg (47%) (±)-**17**, gelbes Öl. R_f 0,37 (*s*. oben), und 504 mg (26%) (±)-**18**, gelbes Öl, R_f 0,18, Sdp. 80–85°/0,01 Torr. (±)-**18**: IR (CCl₄): u. a. 3610, 2050, 1990, 1980. ¹H-NMR (C₆D₆): –0,12 (*dd*, *J* = 9,1, 2,3, 1 H); 0,54 (*q*, *J* = 6,5, 1 H); 1,17 (*d*, *J* = 6,5, 3 H); 1,25 (*d*, *J* = 6,5, 1 H); 1,27 (*dd*, *J* = 7,2, 2,3, 1 H); 4,27 (*m*, 1 H); 4,74 (*m*, 1 H). ¹³C-NMR (C₆D₆): 15,2 (*q*); 19,8 (*q*); 37,5 (*t*); 58,4 (*d*); 66,1 (*d*); 78,9 (*d*); 106,2 (*s*); 212,2 (*s*). Anal. ber. für C₁₀H₁₂FeO₄ (252,05): C 47,65, H 4,80; gef.: C 47,72, H 4,77.

(+)-(1'R,2S,3S,4R)-Tricarbonsyl[η⁴-(3Z)-3-ethenylpent-3-en-2-ol]eisen(0) ((+)-**18**). Analog wie (±)-**18** hergestellt aus 0,90 g (3,60 mmol) (+)-**19**: 490 mg (+)-**17** (chiroptische Eigenschaften vgl. oben) und 220 mg (+)-**18**. (+)-**18**: R_f 0,18. [α]_D = +49,1 (*c* = 1,16, CHCl₃). CD (MeCN)³: 355 (–0,64), 298 (+4,4), 264 (–0,6), 228 (+3).

(±)-(1'RS,2SR,3SR,4RS)-Tricarbonsyl[η⁴-(3Z)-3-ethenylpent-3-en-2-yl-acetat]eisen(0) ((±)-**21**). Analog wie (±)-**20** hergestellt aus 316 mg (1,24 mmol) (+)-**18** und 0,5 ml Ac₂O in 5 ml Pyridin; 348 mg (94%) (±)-**21**. Gelbes Öl. R_f (Cyclohexan/AcOEt 4:1) 0,41. Sdp. ca. 75°/0,01 Torr. ¹H-NMR (C₆D₆): –0,13 (*dd*, *J* = 9,1, 2,4, 1 H); 0,52 (*q*, *J* = 6,5, 1 H); 1,24 (*dd*, *J* = 7,2, 2,4, 1 H); 1,28 (*d*, *J* = 6,5, 3 H); 1,31 (*d*, *J* = 6,5, 3 H); 1,64 (*s*, 3 H); 4,78 (*m*, 1 H); 5,82 (*q*, *J* = 6,5, 1 H). ¹³C-NMR (C₆D₆): 15,6 (*q*); 17,3 (*q*); 20,4 (*q*); 37,7 (*t*); 58,1 (*d*); 68,6 (*d*); 80,6 (*d*); 103,1 (*s*); 169,2 (*s*); 211,7 (*s*).

(+)-(1'R,2S,3S,4R)-Tricarbonsyl[η⁴-(3Z)-3-ethenylpent-3-en-1-yl-acetat]eisen(0) ((+)-**21**). Analog wie (±)-**21** hergestellt aus 220 mg (0,75 mmol) (+)-**18**: 225 mg (96%) (+)-**21**. [α]_D = +47 (*c* = 1,26, CHCl₃). CD (MeCN)³: 362 (–0,60), 301 (+4,8), 260 (–0,5), 230 (+3).

(2RS,4SR)-Tricarbonyl(η^4 -3-methylidenpentan-2,4-diyl)eisen(0) (**9**). Durch eine auf -78° abgekühlte Lsg. von 506 mg (1,81 mmol) (\pm)-**4** und 1,0 ml (730 mg, 6,3 mmol) Et_3SiH in 20 ml CH_2Cl_2 wurde unter N_2 ca. 5 min BF_3 -Gas geleitet. Nach 20 min Rühren bei -78° wurden 20 ml 2M KHCO_3 -Lsg. zugegeben, die Mischung auf 20° erwärmt und 2mal mit 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die org. Phase wurde mit H_2O gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4), eingedampft und der Rückstand mit Pentan an 40 g Kieselgel chromatographiert: 290 mg (73%) **9**. Gelbes Öl. R_f (Pentan) 0,9. Sdp. ca. $85^\circ/10$ Torr. IR (CCl_4): u.a. 2050, 1990, 1980. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0,98 (*d*, *J* = 6,8, 6 H); 2,27 (*qd*, *J* = 6,8, 2,0, 2 H); 2,37 (*d*, *J* = 2,0, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 14,1 (*q*); 50,5 (*t*); 69,3 (*d*); 103,7 (*s*); 211,5 (*s*); 213,7 (*s*). Anal. ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{FeO}_3$ (222,03): C 48,69, H 4,54; gef.: C 48,77, H 4,58.

(\pm)-(2RS,4RS)-Tricarbonyl(η^4 -3-methylidenpentan-2,4-diyl)eisen(0) ((\pm)-**10**). Analog hergestellt wie **9** aus 470 mg (1,60 mmol) (\pm)-**5** in 20 ml CH_2Cl_2 , 1 ml Et_3SiH und BF_3 -Gas: 205 mg (54%) (\pm)-**10**. Gelbes Öl. R_f (Pentan) 0,9. Sdp. ca. $85^\circ/10$ Torr. IR (CCl_4): u.a. 2050, 1990, 1980. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0,93 (*d*, *J* = 6,9, 3 H); 1,03 (*d*, *J* = 6,8, 3 H); 1,39 (*d*, *J* = 2,4, 1 H); 2,00 (*s*, 1 H); 2,31 (*q*, *J* = 6,9, 1 H); 3,28 (*qd*, *J* = 6,8, 2,4, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 13,7 (*q*); 14,6 (*q*); 48,8 (*t*); 67,8 (*d*); 70,6 (*d*); 103,2 (*s*); 211,1 (*s*); 211,9 (*s*); 212,6 (*s*). Anal. ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{FeO}_3$ (222,03): C 48,69, H 4,54; gef.: C 48,74, H 4,45.

(+)-(2S,4S)-Tricarbonyl(η^4 -3-methylidenpentan-2,4-diyl)eisen(0) ((+)-**10**). Analog hergestellt wie **9** aus 720 mg (1,72 mmol) (–)-**5** in 20 ml CH_2Cl_2 , 1 ml Et_3SiH und BF_3 -Gas: 240 mg (63%) (+)-**10**. Gelbes Öl. Sdp. ca. $85^\circ/10$ Torr. $[\alpha]_D = +68$ (*c* = 0,84, CHCl_3). CD (MeCN) 3 : 328 (+0,69), 268 (–3,6), 241 (+4,1), 210 (+9).

(\pm)-(RS,RS,RS)-Tricarbonyl(η^4 -3-ethylidenpentan-2,4-diyl)eisen(0) ((\pm)-**23**). Analog hergestellt wie **9** aus 220 mg (0,75 mmol) (\pm)-**21**, BF_3 und 1 ml Et_3SiH in CH_2Cl_2 : 123 mg (70%) (\pm)-**23**. Gelbes Öl. R_f (Pentan) 0,81. Sdp. ca. $85^\circ/10$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1,05 (*d*, *J* = 6,9, 9 H); 3,08 (*q*, *J* = 6,9, 3 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 13,7 (*q*); 65,0 (*d*); 102,7 (*s*); 212,3 (*s*). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{FeO}_3$ (236,05): C 50,89, H 5,13; gef.: C 50,98, H 5,00.

(–)-(R,R,R)-Tricarbonyl(η^4 -3-ethylidenpentan-2,4-diyl)eisen(0) ((–)-**23**). Analog hergestellt wie **9** aus 190 mg (0,65 mmol) (+)-**21**, BF_3 und 1 ml Et_3SiH in CH_2Cl_2 : 121 mg (79%) (–)-**23**. Gelbes Öl. Sdp. ca. $85^\circ/10$ Torr. $[\alpha]_D = -102$ (*c* = 0,82, CHCl_3). CD (MeCN) 3 : 326 (–1,27), 272 (+8,6), 236 (–12,0), 214 (–18).

(\pm)-(RS,RS,SR)-Tricarbonyl(η^4 -3-ethylidenpentan-2,4-diyl)eisen(0) ((\pm)-**22**). Analog hergestellt wie **9** aus 590 mg (2,01 mmol) (\pm)-**20**, BF_3 -Gas und 1 ml Et_3SiH in 20 ml CH_2Cl_2 : 365 mg (77%) (\pm)-**22**. Gelbes Öl. R_f 0,8. Sdp. ca. $85^\circ/10$ Torr. IR (CCl_4): u.a. 2050, 1990, 1980, 1380, 1040. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0,93 (*d*, *J* = 6,9, 3 H); 1,36 (*d*, *J* = 7,3, 3 H); 1,41 (*d*, *J* = 7,3, 3 H); 1,76 (*q*, *J* = 6,9, 1 H); 2,30 (*qd*, *J* = 7,3, 2,5, 1 H); 3,40 (*qd*, *J* = 7,3, 2,5, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 13,9 (*q*); 16,0 (*q*); 16,2 (*q*); 63,9 (*q*); 72,5 (*q*); 72,6 (*q*); 100,6 (*q*); 212,3 (*s*); 212,7 (*s*). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{FeO}_3$ (236,05): C 50,89, H 5,13; gef.: C 50,99, H 5,09.

(–)-(R,R,S)-Tricarbonyl(η^4 -3-ethylidenpentan-2,4-diyl)eisen(0) ((–)-**22**). Analog hergestellt wie **9** aus 410 mg (1,39 mmol) (+)-**21**, BF_3 und 1 ml Et_3SiH in CH_2Cl_2 : 206 mg (63%) (–)-**22**. Gelbes Öl. Sdp. ca. $85^\circ/10$ Torr. $[\alpha]_D = -24$ (*c* = 0,79, CHCl_3). CD (MeCN) 3 : 331 (–0,31), 274 (+2,44), 233 (–4,4), 213 (–9).

(–)-(3R)-Tricarbonyl(η^4 -3-methylidenbutan-1,3-diyl)eisen(0) ((–)-**3**). Analog hergestellt wie **9** aus 1,007 g (2,49 mmol) (+)-**1**, BF_3 -Gas, 1 ml Et_3SiH in 30 ml CH_2Cl_2 : 470 mg (90%) (–)-**3**. Gelbes Öl. Sdp. $60^\circ/10$ Torr. $[\alpha]_D = -71$ (*c* = 1,0, CHCl_3). UV (MeCN): 240 (13000, sh), 270 (4000, sh). CD (MeCN) 3 : 320 (–0,95), 265 (+1,38), 206 (–7). ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): vgl. [6].

(\pm)-Tricarbonyl(η^4 -(3E)-3-methylpenta-1,3-dien)eisen(0) ((\pm)-**26**). Eine Lsg. von 195 mg (0,89 mmol) (\pm)-**10** in 5 ml 85% H_2SO_4 -Lsg. wurde 5 min bei 25° reagieren gelassen, dann mit 100 ml H_2O verdünnt, 2mal mit 30 ml Pentan extrahiert und die org. Phase eingedampft: 140 mg (72%) (\pm)-**26**. Gelbes Öl. R_f (Pentan) 0,73. Sdp. ca. $85^\circ/10$ Torr. IR (CCl_4): u.a. 2050, 1990, 1980. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): –0,21 (*dd*, *J* = 8,9, 2,6, 1 H); 0,56 (*q*, *J* = 6,4, 1 H); 1,09 (*d*, *J* = 6,4, 3 H); 1,21 (*dd*, *J* = 6,9, 2,7, 1 H); 1,62 (*s*, 3 H); 4,57 (*m*, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): mit den in [17] angegebenen Daten übereinstimmend.

Beim Versuch, 245 mg (1,11 mmol) (\pm)-**9** unter gleichen Bedingungen umzulagern, wurde beim Eindampfen der org. Phase kein Rückstand erhalten.

(\pm)-Tricarbonyl(η^4 -(3E)-3-ethylpenta-1,3-dien)eisen(0) ((\pm)-**25**). Analog hergestellt wie (\pm)-**26** aus 107 mg (0,45 mmol) (\pm)-**22** oder 110 mg (0,46 mmol) (\pm)-**23** durch 10 min Reagieren in 5 ml 85% H_2SO_4 -Lsg. 66 mg (62%) bzw. 68 mg (64%) (\pm)-**25**. Gelbes Öl. R_f (Pentan) 0,75. Sdp. ca. $85^\circ/10$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): –0,13 (*dd*, *J* = 11,0, 2,3, 1 H); 0,57 (*q*, *J* = 6,4, 1 H); 0,89 (*t*, *J* = 7,5, 3 H); 1,13 (*d*, *J* = 6,4, 3 H); 1,27 (*dd*, *J* = 6,9, 2,3, 1 H); 1,83 (*dq*, *J* = 15, 7,5, 1 H); 2,09 (*dq*, *J* = 15, 7,5, 1 H); 4,58 (*m*, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 14,4 (*q*); 15,2 (*q*); 25,1 (*t*); 37,0 (*t*); 58,3 (*d*); 80,3 (*d*); 108,3 (*s*); 217,7 (*s*). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{FeO}_3$ (236,05): C 50,89, H 5,13; gef.: C 50,99, H 5,09.

Herrn Dr. J. Reiner und Herrn S. Korhammer danken wir für die Ausführung der NMR-Spektren. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium Ilse Beetz, D-8690 Kronach, durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. F. Emerson, K. Ehrlich, W. P. Giering, P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3172.
- [2] K. Ehrlich, G. F. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2464.
- [3] A. Glawisch, in 'Gmelins Handbook of Inorganic Chemistry, Organoniron Compounds B 10', Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1986, Part B, Vol. 10, S. 1–42.
- [4] R. Noyori, T. Nishimura, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 89.
- [5] R. Aumann, H. D. Melchers, H. J. Weidenhaupt, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 17.
- [6] D. Kappes, H. Gerlach, P. Zbinden, M. Dobler, W. A. König, R. Krebber, G. Wenz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1744; *ibid. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1657.
- [7] R. Grée, *Synthesis* **1989**, 341, und die dort zit. Arbeiten.
- [8] M. Franck-Neumann, D. Martina, M. Heitz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, 61.
- [9] H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1815.
- [10] P. Deslongchamps, 'Stereolectronic Effects in Organic Chemistry', Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto, 1983.
- [11] F. Brion, D. Martina, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 861.
- [12] H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 1587; D. Kappes, H. Gerlach, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 581.
- [13] C. K. Johnson, ORTEP-II, Report 5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- [14] M. Kucher, B. Kakac, O. Nemecek, E. Kraus, J. Holubek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1973**, *38*, 447.
- [15] W. Runge, G. Kresze, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1361.
- [16] M. Franck-Neumann, D. Martina, F. Brion, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 900; *ibid. Int. Ed.* **1981**, *20*, 864.
- [17] A. J. Pearson, *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 1679.