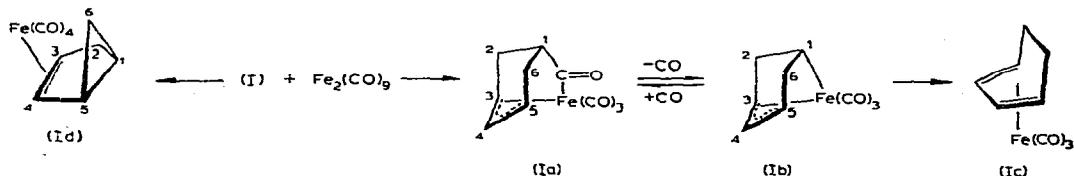




Es wird nunmehr über vergleichende Untersuchungen an bicyclischen Vinylcyclopropan-Systemen, dem Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (I)<sup>10</sup> sowie dem Bicyclo[4.1.0]hept-2-en (II)<sup>11</sup> berichtet.

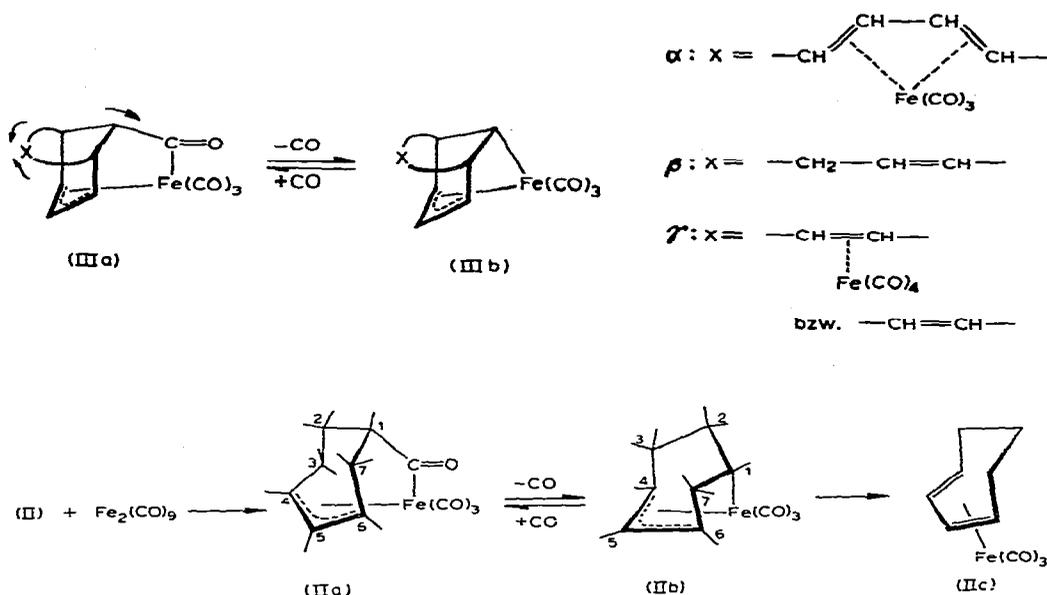


(I) gibt bei der Umsetzung mit überschüssigem  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Äther ( $30^\circ$ ; 40 Stdn.) zwei gelbe, isomere Verbindungen (Ia) und (Id) (10/1; Gesamtausbeute 85%) der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FeO}_4$  ( $m/e$  248), die sich säulenchromatographisch (Kieselgel/Benzol) trennen lassen. Durch Sublimation ( $40^\circ$ ; 0.01 mm) und Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1/20) kann (Ia) in Form 2–3 cm langer, blassgelber Kristalle (Fp.  $99\text{--}101^\circ$ ) analysenrein erhalten werden. IR: endständige Carbonylgruppen (in Hexan)  $2063, 2005\text{ cm}^{-1}$ ; Brückencarbonylgruppe (in KBr)  $1670\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$ ★:  $\tau 5.57$  ( $\text{H}^4$ ),  $5.98$  ( $\text{H}^{3,5}$ ),  $7.89$  ( $\text{H}^1$ ),  $8.97$  ( $\text{H}^{2a,2b}$ ;  $\text{H}^{6a,6b}$ ). Verbindungen mit den für (Ia) charakteristischen Strukturelementen wurden auch vom Isobullvalengerüst<sup>3</sup> (Kristallstruktur<sup>6</sup>) und von substituierten Bicyclo[3.1.0]hex-2-enen<sup>7</sup> abgeleitet. Die bei der Reaktion von (I) mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in geringer Menge entstehende Verbindung (Id) lässt sich als gelbes, luftempfindliches Öl isolieren.  $^1\text{H-NMR}$ ★:  $\tau 6.38$  ( $\text{H}^4$ ),  $7.18$  ( $\text{H}^3$ ),  $7.90$  ( $\text{H}^{2a,2b}$ ),  $8.52$  ( $\text{H}^1$ ),  $9.16$  ( $\text{H}^5$ ),  $9.38$  ( $\text{H}^6\text{exo}$ ),  $10.25$  ( $\text{H}^6\text{endo}$ ). Die Stellung des  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Restes (*exo* bzw. *endo*) konnte durch physikalische Messungen nicht bestimmt werden. Da bei der thermischen Zersetzung von (Id) ( $t_{1/2}$  bei  $30^\circ$  ca. 2 Tage) in überwiegendem Mass (I) und nur spurenweise (Ia) gebildet werden, ist anzunehmen, dass es sich um die *endo*-Verbindung handelt.

(Ia) zerfällt in *n*-Decanlösung bei  $130^\circ$  ( $t_{1/2}$  ca. 4 Stdn.) unter Abscheidung eines Äquivalents Kohlenmonoxid und Protonenwanderung ( $\text{C}^2 \rightarrow \text{C}^1$  oder  $\text{C}^2 \rightarrow \text{C}^5$ ) zu (Ic) (identifiziert durch Vergleich der physikalischen Daten mit authentischem Material<sup>8</sup>), vermutlich über (Ib). Die Reversibilität der Reaktion (1) konnte eindeutig an Systemen (III) demonstriert werden, in denen  $\text{C}^2$  und  $\text{C}^6$  des ursprünglichen Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-Systems durch vier- und dreigliedrige Kohlenstoffketten miteinander verknüpft sind<sup>3b</sup>

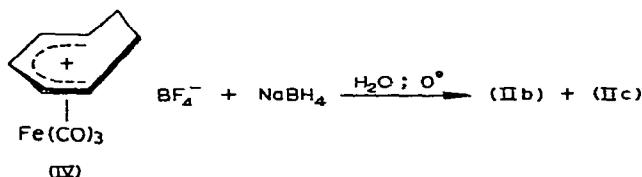
Die geringfügigen, durch Variation der Kettenlänge erreichbaren Konformationsänderungen des Sechsringsystems sind hinreichend dafür, dass (IIIa $\alpha$ ) und (IIIa $\beta$ ) bereits in siedendem Hexan unter Abspaltung eines Äquivalents Kohlenmonoxid quantitativ zu (IIIb $\alpha$ ) bzw. (IIIb $\beta$ ) zerfallen. Die Rückreaktion erfolgt bei  $25^\circ$ , 1 Atm. Kohlenmonoxid. (IIIa $\gamma$ ) hingegen zerfällt unter Normaldruck von CO spontan zu (IIIb $\gamma$ ) und  $\text{CO}$ <sup>3b</sup>.

★ 10%ige  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Lösung; 100 MHz;  $30^\circ$ ; int.TMS; Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente.



Der Einfluss der Ringkonformation auf die Gleichgewichtslage der Reaktion (1) wird beim Vergleich der Systeme (I) mit (II) deutlich. (II) gibt bei Umsetzung mit überschüssigem  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Äther ( $30^\circ$ ; 40 Std.) in 75% Ausbeute eine gelbe, leichtflüchtige Verbindung (IIb) der Zusammenetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FeO}_3$  ( $m/e$  234), die durch Säulenchromatographie (Pentan/Kieselgel), Sublimation ( $30^\circ$ ; 0.01 mm) und Umkristallisieren aus Methanol ( $-60^\circ$ ) analysenrein erhalten wurde (Fp.:  $61\text{--}63^\circ$ ). IR: endständige Carbonylgruppen (in Hexan)  $2048, 1996, 1988\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$ \*:  $\tau$  5.45 ( $\text{H}^4$ ), 6.25 ( $\text{H}^{5,6}$ ), 7.45 ( $\text{H}^{7a}$  pseudoäquatorial), 7.9–8.3 sowie 8.75 ( $\text{H}^{2a,2b}$ ;  $\text{H}^{3a,3b}$ ;  $\text{H}^{7b}$ ), 8.96 ( $\text{H}^1$ ).

Überraschenderweise lässt sich (IIb) in 10–30 g Mengen durch portionsweises Eintragen von (IV) in eine mit Äther überschichtete 10%ige  $\text{NaBH}_4$ -Lösung ( $0^\circ$ ) als Hauptprodukt (66%) neben (IIc) (33%; Gesamtausbeute ca. 90%) gewinnen, sodass diese interessante Verbindung zum Studium chemischer Reaktionen nunmehr bequem zugänglich ist<sup>12</sup>. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu Untersuchungen anderer Autoren<sup>9</sup>, die bei dieser Umsetzung scheinbar ausschliesslich (IIc) erhielten.



\* 10%ige  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Lösung; 100 MHz;  $30^\circ$ ; int. TMS; Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente.

Lässt man auf eine 20%ige Pentanlösung von (IIb) Kohlenmonoxid (100 Atm., 20°; 6 Tage) einwirken, so scheiden sich 2–4 cm lange, blassgelbe Kristalle der Verbindung (IIa)  $C_{11}H_{10}FeO_4$  ( $m/e$  262) ab. Die Kristalle sind bei  $-15^\circ$  unter Stickstoffatmosphäre monatelang beständig, sie zerfallen jedoch ab  $20^\circ$  im Vakuum (12 mm), ab  $30^\circ$  in Lösung unter Normaldruck zu der leichtflüchtigen Verbindung (IIb) und Kohlenmonoxid. (IIb) zeigt dementsprechend keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erwärmen ab  $60^\circ$  allmählich. IR: endständige Carbonylgruppen (in mit CO gesättigter Hexanlösung) 2063, 2003  $cm^{-1}$ ; Brückencarbonylgruppe (KBr) 1635  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR-Spektrum (10%ige  $C_6H_6$ -Lösung; 100 MHz;  $6^\circ$ ; int.TMS; Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente)  $\tau$  5.41 ( $H^4$ ), 5.93 ( $H^5$ ), 6.15 ( $H^6$ ), 7.9–8.4 sowie 8.75 ( $H^1$ ;  $H^{2a,2b}$ ;  $H^{3b}$ ;  $H^{7a,7b}$ ), 9.49 ( $H^{3a}$  pseudoaxial)\*.

Ähnlich wie (Ib) isomerisiert auch (IIb) beim Erwärmen unter Wanderung eines H-Atoms ( $C^7 \rightarrow C^1$  oder  $C^3 \rightarrow C^1$  oder  $C^7 \rightarrow C^4$ ) zum Dienkomplex (IIc) ( $t_{1/2}$  in  $C_6H_6$ -Lösung bei  $120^\circ$  ca. 15 Stdn.)

## LITERATUR

- 1 R. Aumann und B. Lohmann, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) C51.
- 2 R. Aumann, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 175; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 10 (1971) 188
- 3 (a) R. Aumann, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 176, 177; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 10 (1971) 189, 190  
(b) R. Aumann, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 583; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 11 (1972) 522
- 4 R.M. Moriarty, C.-L. Yeh und K.C. Ramey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6709, sowie R.M. Moriarty, persönliche Mitteilung.
- 5 A. Eisenstadt, *Tetrahedron Letters*, (1972) 2005.
- 6 A.H.-J. Wang, J.C. Paul und R. Aumann, in Vorbereitung
- 7 R. Aumann und K. Fröhlich, unveröffentlicht
- 8 R. Burton, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 594
- 9 M.A. Hashmi, J.D. Munro, P.L. Pauson und J.M. Williamson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 240
- 10 P.K. Freeman, M.F. Grostic und F.A. Raymond, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 771
- 11 W. Wittig und F. Winkler, *Chem. Ber.*, 97 (1969) 2146
- 12 R. Aumann, unveröffentlicht

\* Aus Modellbetrachtungen geht hervor, dass der Einbau von Kohlenmonoxid in die Fe–C<sup>1</sup>-Bindung ein "Umklappen" des Ringsystems (wie dies im Formelbild angedeutet ist) zur Folge hat, wobei H<sup>3a</sup> in unmittelbare Metallnähe gelangt und dadurch entsprechend stark abgeschirmt wird.