

## 4,5-Homotropilidene durch intramolekulare Cyclopropanierung von (Cycloheptatrienylmethyl)carbenchrom- oder -wolfram-Komplexen

Rudolf Aumann\* und Martina Runge

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, W-4400 Münster

Eingegangen am 29. August 1991

**Key Words:** (Cycloheptatrienylmethyl)carbene complexes / 4,5-Homotropilidenes / Cyclopropanation, intramolecular / Carbene complexes / Cope rearrangement, metal influence on / Rhodium complexes / Iron complexes / Chromium complexes / Tungsten complexes / Calculations, AM1, MNDO, PM3

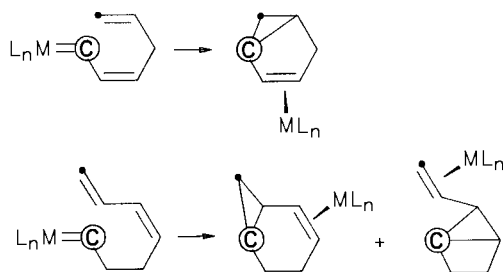
### Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 57<sup>[1]</sup>. – 4,5-Homotropilidenes by Intramolecular Cyclopropanation of (Cycloheptatrienylmethyl)carbenechromium or -tungsten Complexes

(Cycloheptatrienylmethyl)carbene complexes  $L_nM = C(OEt)CH_2C_7H_7$  [**3**;  $L_nM = Cr(CO)_5$  (**a**),  $W(CO)_5$  (**b**)] are obtained in yields of 80% by the reaction of the corresponding methylcarbene complexes  $L_nM = C(OEt)CH_3$  **1** with tropylium tetrafluoroborate (**2**) in THF/ $Et_3N$ . Alkylation of **3** with **2** gives [bis(cycloheptatrienyl)methyl]carbene complexes  $L_nM = C(OEt)CH(C_7H_7)_2$  [**4**;  $L_nM = Cr(CO)_5$  (**a**),  $W(CO)_5$  (**b**)]. Thermolysis of **3** leads to the formation of an equilibrium mixture of the 4,5-homotropilidenes **5** and **6**. According to NMR measurements and AM1 calculations the formation of **6** is strongly favored. An equilibrium between 4,5-homotropilidene complexes is significantly different from that of the metal-free li-

gands. By the reaction of **5/6** with bis(ethylene)rhodium 1,3-pentanedionate (**8**) the complexes **9** and **10** of both 4,5-homotropilidenes **5** and **6** are obtained in a 1:3 ratio. The (1,5-diene)rhodium(I) complexes **9** and **10** are nonfluxional and configurationally moderately stable at 20°C. The reaction of **5/6** with  $Fe_2(CO)_9$  gives the  $\pi$ -allyl, $\sigma$  complexes **11** and **12** in a 10:3 ratio, both of which may be derived from the minor 4,5-homotropilidene isomer **5**. In **11** a vinylcyclopropane unit of **5** serves as a four-electron donor for a  $Fe(CO)_3$  group. In **12** the 4,5-homotropilidene unit is coordinated as a six-electron donor to a  $Fe_2(CO)_6$  unit.

Im Zusammenhang mit systematischen Untersuchungen zur Chemie von 1-Metallapolyenen<sup>[1,2]</sup> beschrieben wir kürzlich die intramolekulare Cyclopropanierung von 1-Metalla-1,3,6-trienen zu Bicyclo[3.1.0]hexen-Derivaten (Schema 1). Wir fanden, daß z. B. 5-Aza-1-metalla-1,3,6-triene von Eisen zu Homopyrrolen<sup>[1]</sup>, und 3-Aza-1-metalla-5-oxa-1,3,6-triene von Chrom zu Homooxazolen<sup>[3]</sup> isomerisieren. Wir berichten nun über intramolekulare Cyclopropanierungen von dazu homologen Systemen, speziell von 1-Metalla-1,5,7-trienen von Chrom und Wolfram. Aus diesen polyfunktionalen Verbindungen sollten im Prinzip sowohl Bicyclo[4.1.0]heptene (Norcarene) als auch Bicyclo[2.1.0]pentane zugänglich sein (Schema 1).

Schema 1. Typisierung der 1-Metalla-1,3,6-trien/Bicyclo[3.1.0]hexen-Umlagerung sowie der 1-Metalla-1,5,7-trien/Bicyclo[4.1.0]hepten- bzw. 1-Metalla-1,5-dien/Bicyclo[2.1.0]pentan-Umlagerung



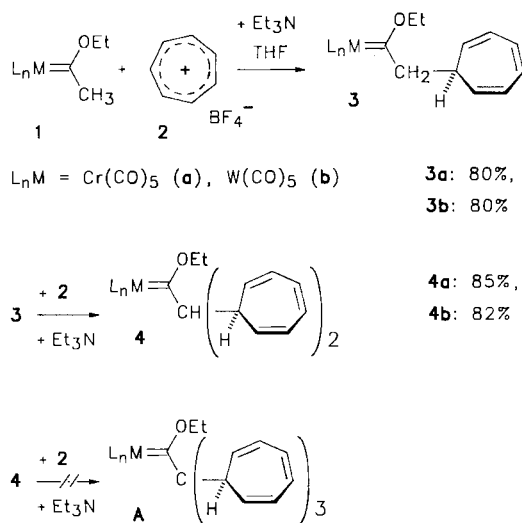
Eine Cyclopropanierung speziell der terminalen C=C-Bindung von 1-Metalla-1,5,7-trienen ist aus geometrischen Gründen nur dann möglich, wenn die mittlere C=C-Bindung die *cis*-Konfiguration aufweist. (Cycloheptatrienylmethyl)carben-Komplexe **3** erfüllen diese Voraussetzung, da alle C=C-Bindungen des Siebenrings in der *cis*-Konfiguration fixiert sind. Wir beschreiben hier zunächst die Darstellung von Komplexen **3** und anschließend deren Thermolyse.

### (Cycloheptatrienylmethyl)carben-Komplexe **3**

(Cycloheptatrienylmethyl)carben-Komplexe **3** lassen sich aus Ethoxy(methyl)carben-Komplexen **1** [ $L_nM = Cr(CO)_5$  (**a**),  $W(CO)_5$  (**b**)] herstellen (Schema 2). Da letztere  $\alpha$ -CH-acid sind, eignen sie sich generell als Grundkörper zum Aufbau von Carben-Komplexen mit längeren Kohlenstoff-Ketten. Dazu wird **1** üblicherweise mit  $nBuLi$  deprotoniert, und anschließend mit einem Elektrophil<sup>[4]</sup> umgesetzt. Experimentell einfacher als im Zweistufen-Verfahren kann **1** im „Eintopf-Verfahren“ unter Basen-Katalyse derivatisiert werden.

So erhält man aus **1** z. B. durch Kondensation mit (aromatischen) Aldehyden in Gegenwart von  $Et_3N/Me_3SiCl$  in guten Ausbeuten 1-Metalla-1,3-diene oder 1-Metalla-1,3,5-triene<sup>[5]</sup>. Selbst Säureamide lassen sich mit **1** und  $Et_3N$ /

Schema 2. Basen-induzierte Alkylierung von Methylcarben-Komplexen **1** mit Tropylium-tetrafluorborat (**2**) zur Gewinnung von 2-Cycloheptatrienylethyliden-Komplexen **3** und **4**



$\text{POCl}_3$  zu 4-Amino-1-metalla-1,3-dienen<sup>[6]</sup> kondensieren. Entsprechend gewinnt man 2-Cycloheptatrienylethyliden-Komplexe **3** durch Alkylierung von **1** mit Tropylium-tetrafluorborat (**2**) in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{N}$  in THF oder (besser) in THF/Acetonitril-Gemischen bei  $0^\circ\text{C}$  (Schema 2). Bei Zugabe von Acetonitril entstehen überwiegend Monoalkylierungs-Produkte **3** und nur geringe Anteile an Bisalkylierungs-Produkten **4**; **3** und **4** lassen sich durch Säulenchromatographie an Kieselgel trennen. Zur Gewinnung ausschließlich von **4** wird **1** mit zwei Äquivalenten an **2** umgesetzt. Ein Kontrollversuch bestätigt, daß **4** durch Alkylierung von **3** gebildet wird. Die Reaktion bleibt jedoch auf der Stufe von **4** stehen und liefert auch mit einem großen Überschuß an **2** kein dreifach alkyliertes Derivat **A** (Schema 2).

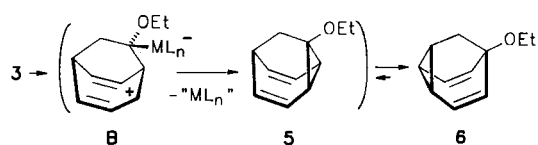
#### Intramolekulare Cyclopropanierung von **3** zu 4,5-Homotropiliden **5** und **6**

Alkene können mit Fischer-Carben-Komplexen in hohen Ausbeuten cyclopropaniert werden<sup>[7]</sup>. Dieses Verfahren bietet Vorteile speziell für die Herstellung von Alkoxy-cyclopropan-Derivaten. Da in vorliegendem Fall die Carben-Komplexe **3** sowohl eine Carben- als auch Alken-Einheiten aufweisen, kommen neben intermolekularen auch intramolekulare Reaktionen zwischen diesen funktionellen Gruppen in Betracht.

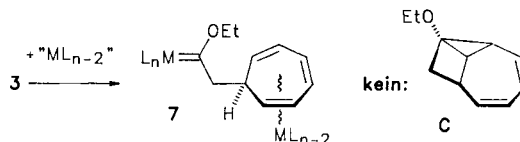
Die Thermolyse des Chrom-Komplexes **3a** (Toluol, 1 h,  $80^\circ\text{C}$ ) liefert als Hauptprodukt (in 85%) das 4,5-Homotropiliden **6**, daneben in geringem Umfang (zu 6%) noch die zweikernigen Chrom-Komplexe *anti*-**7a** und *syn*-**7a**. Offensichtlich läuft die intramolekulare Cyclopropanierung zu **6** der Transmetallierung zu **7** den Rang ab. Sie führt mit hoher Regioselektivität zu einem 4,5-Homotropiliden. Durch sorgfältige GC/MS-Messungen läßt sich im Thermolyse-Gemisch speziell des Chrom-Komplexes **3a** in kleiner Menge (zu maximal 2%) ein Isomer von **6** nachweisen, bei dem es sich eventuell um das 2,3-Homotropiliden **C** handelt

Schema 3. Thermolyse der (Cycloheptatrienylmethyl)carben-Komplexe **3** unter intramolekularer Cyclopropanierung zu 4,5-Homotropiliden **5** und **6** sowie unter intermolekularer Metallierung zu *anti*-**7** und *syn*-**7**

Hauptreaktion:



Nebenreaktion:



$L_nM = \text{Cr}(\text{CO})_5$  (a),  $\text{W}(\text{CO})_5$  (b)

**6:7a** = 85:6%; (*anti:syn*)-**7a** = 5:1

**6:7b** = 90:0%

(Schema 3). Da die Verbindung jedoch in nur sehr geringer Menge entsteht, ist sie von uns nicht weiter charakterisiert worden.

Interessanterweise befindet sich das 4,5-Homotropiliden **5**, das man als (Primär)produkt der intramolekularen Cyclopropanierung erwartet, scheinbar nicht im Reaktionsgemisch. Vielmehr erhält man ein Isomer von **5**, nämlich **6**. Dieses läßt sich anhand seines Protonen-Kopplungsmusters leicht identifizieren. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **6** zeigen auffallend große Temperatur-Drifts für die Resonanzsignale der „äußeren“ Kohlenstoff-Atome des Cope-Systems C-2,8 von  $\delta = 42$  ( $120^\circ\text{C}$ ) bis 23 ( $-100^\circ\text{C}$ ), sowie (dazu gegenläufig) von C-4,6 von  $\delta = 115$  ( $120^\circ\text{C}$ ) bis 128 ( $-100^\circ\text{C}$ ). Deutliche, wenngleich nicht ganz so stark ausgeprägte Temperatur-Drifts werden auch für C-1 beobachtet, wohingegen die übrigen Signale, namentlich die der „mittleren“ Kohlenstoffatome C-3,7 sowie von C-9 lagekonstant sind. Dieser Befund deutet auf ein temperaturabhängiges Gleichgewicht  $\mathbf{5} \rightleftharpoons \mathbf{6}$  hin, das selbst bei  $-120^\circ\text{C}$  (in  $[\text{D}_7]\text{Toluol}/\text{CS}_2$ , 360 MHz) stark zugunsten von **6** verschoben ist. Zur Untermauerung dieser Befunde haben wir MO-Rechnungen durchgeführt. Daß **6** deutlich stabiler ist als **5**, wird durch AM1-Rechnungen<sup>[8]</sup> gestützt [ $\Delta H_f^\circ(\mathbf{6}) = 12.5$  kcal/mol;  $\Delta H_f^\circ(\mathbf{5}) = 18.0$  kcal/mol]. Als weniger aussagekräftig erweisen sich in diesem Fall MNDO-Rechnungen [ $\Delta H_f^\circ(\mathbf{6}) = 10.8$  kcal/mol;  $\Delta H_f^\circ(\mathbf{5}) = 6.0$  kcal/mol] und PM3-Rechnungen [ $\Delta H_f^\circ(\mathbf{6}) = 15.4$  kcal/mol;  $\Delta H_f^\circ(\mathbf{5}) = 12.0$  kcal/mol], deren Ergebnisse deutlich vom experimentellen Befund abweichen.

Bei der Thermolyse von **3a** beobachtet man neben der intramolekularen Reaktion zu **5** bzw. **6** auch intermolekulare Reaktionen. Diese beschränken sich auf Metallierungen von **3a** unter Bildung zweikerniger Chrom-Komplexe **7a** (Schema 3). In verdünnten Lösungen tritt dieser Reaktionsweg kaum in Erscheinung. Erst in konzentrierten Lösungen von **3a** werden merkliche Mengen an **7a** gebildet. Das zweite Chrom-Fragment wird dabei wahrscheinlich beim Zerfall

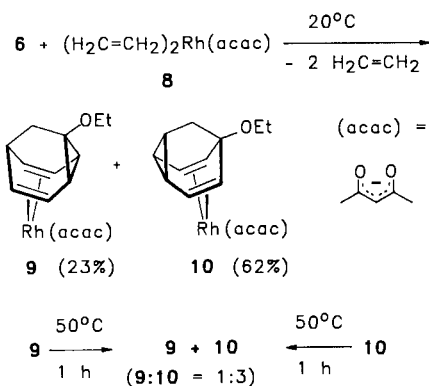
der metallorganischen Vorstufe **B** (Schema 3) von **5** freigesetzt und direkt auf **3a** übertragen. Die Konfiguration der Komplexe *anti*-**7a** und *syn*-**7a** läßt sich anhand der  $^3J$ -Protonenkopplungskonstanten der „äußeren“ olefinischen Protonen mit der aliphatischen CH-Einheit zuordnen [ $^3J(\text{anti-7a}) = 7.0 \text{ Hz}$ ;  $^3J(\text{syn-7a}) = 2.9 \text{ Hz}$ ].

Noch einheitlicher als bei der Thermolyse des Chrom-Komplexes **3a** erhält man das 4,5-Homotropiliden **6** durch Thermolyse des Wolfram-Komplexes **3b** (Toluol, 2 h, 100°C). Beim Wolfram werden ausschließlich das 4,5-Homotropiliden **6**, jedoch zusätzlich keine Zweikern-Komplexe gebildet. Dadurch ist die Isolierung von **6** besonders einfach.

#### (1,5-Dien)rhodium-Komplexe der 4,5-Homotropilidene **5** und **6** mit „eingefrorenem“ Cope-Gleichgewicht

Die NMR-Spektren von **6** sowie MO-Rechnungen an **5** und **6** erbrachten Hinweise auf ein temperaturabhängiges, sich rasch einstellendes Gleichgewicht zwischen den 4,5-Homotropilidenen **5** und **6**, das weitgehend auf der Seite von **6** liegt. Wir haben Übergangsmetall-Komplexe von **5/6** hergestellt und gezeigt, daß sich die Lage des Cope-Gleichgewichts zwischen **5** und **6** bei der Komplexierung ändert und außerdem die Gleichgewichtseinstellung stark verlangsamt wird. Zur Komplexierung von **5/6** wurden 4- und 6- $\pi$ -Akzeptoren herangezogen. So konnten mit  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Resten die 1,5-Dien-, mit  $\text{Fe}^0$ -Resten die Vinylcyclopropan-Einheiten komplexiert werden.

Schema 4. „Einfrieren“ des Cope-Gleichgewichts zwischen **5** und **6** in „konfigurationsstabilen“ (4,5-Homotropiliden)rhodium(I)-Komplexen **9** und **10**



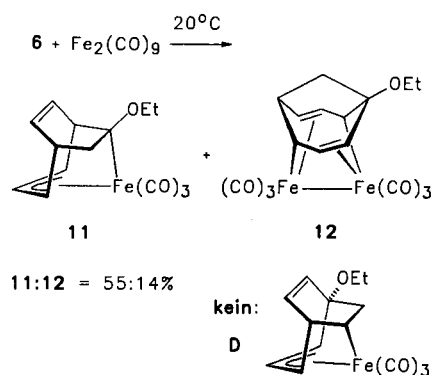
Das 4,5-Homotropiliden **6** liefert bei der Umsetzung mit Bis(ethylen)rhodium-acetylacetonat (**8**) unter Substitution von Ethylen die beiden Komplexe **9** und **10** (Schema 4). Diese entstehen im (Gleichgewichts)verhältnis 1:3 und lassen sich durch fraktionierende Kristallisation bei  $-15^\circ\text{C}$  leicht und vollständig trennen; **9** weist das 4,5-Homotropiliden-Gerüst von **5**, **10** dasjenige von **6** auf. Somit liegen beide 4,5-Homotropilidene in Form unterschiedlicher Metallkomplexe vor. Deren Struktur-Zuordnung gelingt anhand der Protonen-Kopplungsmuster sowie der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. Die Rhodium-Komplexe sind die Lösung bei  $20^\circ\text{C}$  mehrere Stunden konfigurationsstabil. Sie wandeln sich jedoch bei  $50^\circ\text{C}$  innerhalb einer Stunde in 1:3-Ge-

mische aus **9** und **10** um. Durch die Komplexierung der 1,5-Dien-Einheit der 4,5-Homotropilidene an Rhodium(I) wird einerseits das Cope-Gleichgewicht  $5 \rightleftharpoons 6$  deutlich zugunsten des in metallfreier Form weniger stabilen Liganden **5** verschoben, und andererseits die Gleichgewichts-Einstellung zwischen den 4,5-Homotropilidenen stark verlangsamt.

#### $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Eisen-Komplexe der 4,5-Homotropilidene **5** und **6**

Erwartungsgemäß wird das Gleichgewicht zwischen den 4,5-Homotropiliden-Liganden **5** und **6** durch verschiedene Metalle unterschiedlich beeinflusst. Dies wird nachfolgend durch Erweiterung unserer komplexchemischen Studien an **5/6** auf Carbonyleisen-Komplexe gezeigt. Von **5/6** lassen sich durch Komplexierung sowohl an Rhodium(I)- als auch an Eisen(0)-Reste jeweils 4- $\pi$ -Elektronen-Komplexe herstellen. Diese weisen jedoch charakteristisch verschiedene Koordinations-Geometrien auf. In den quadratisch-planaren Rhodium(I)-Komplexen wird eine 1,5-Dien-Einheit, in den bipyramidalen Carbonyleisen-Komplexen eine Vinylcyclopropan-Einheit unter Öffnung des Cyclopropan-Rings als  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplex<sup>[9]</sup> gebunden.

Schema 5. Ein- und zweikernige  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Eisen-Komplexe der 4,5-Homotropilidene **5** und **6**



Bei der Umsetzung von **6** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  erhält man die Komplexe **11** und **12** im Verhältnis 55:14%. Interessanterweise lassen sich beide Produkte vom 4,5-Homotropiliden-Gerüst **5** ableiten, dem weniger stabilen Cope-Isomer im Gleichgewicht zwischen **5** und **6**. In **12** ist die 4,5-Homotropiliden-Einheit von **5** (bzw. **6**), als 6- $\pi$ -Donor an eine  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Gruppe gebunden. Die Verbindung zeigt eine auf der NMR-Zeitskala rasche Fluktuation durch entartete  $\sigma,\pi$ -Umlagerungen, die im zeitlichen Mittel eine Spiegelsymmetrie des Komplexes vortäuschen. Ein vom Bullvalen abgeleiteter Komplex dieses Typs ist bereits früher<sup>[10]</sup> anhand einer Kristallstruktur-Analyse charakterisiert worden.

Im einkernigen Carbonyleisen-Komplex **11** wurde eine Vinylcyclopropan-Einheit des 4,5-Homotropilidens **5** als 4- $\pi$ -Donor an einen  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Rest koordiniert. Ein Komplex **D**, der sich in entsprechender Weise vom 4,5-Homotropiliden **6** ableiten ließe, konnte jedoch nicht isoliert werden. Er entsteht, wenn überhaupt, dann in nur sehr geringer Menge.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

## Experimenteller Teil

Umsetzungen und Aufarbeitungen erfolgten unter Inertgas. — Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente oder Breitband-, DEPT- und „Gated-decoupling“-Messungen). — IR: Digilab FTS 45. — MS: Finnigan MAT 312. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. — Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 100; Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. — Petrolether-Fraktion: 40–60°C. —  $R_f$ -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests.

**Pentacarbonyl[2-(cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl)-1-ethoxyethyliden]chrom (3a) und Pentacarbonyl[2,2-bis(cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl)-1-ethoxyethyliden]chrom (4a):** 1.32 g (5.00 mmol) Pentacarbonyl(1-ethoxyethyliden)chrom (**1a**) und 0.89 g (5.00 mmol) (in einem Achat-Mörser) feingepulvertes Tropylium-tetrafluoroborat (**2**) werden in einem 25-ml-Kölbchen bei 0°C mit 3 ml trockenem Acetonitril versetzt. Man erhält eine (dunkelrote) Suspension, die 2 min lebhaft gerührt wird. Dazu tropft man anschließend bei 0°C ebenfalls unter lebhaftem Rühren in 3 min 0.51 g (5.00 mmol, 5 ml einer 1 M Lösung) Triethylamin in trockenem THF. Es entsteht eine gelbe klare Lösung, die bei 20°C / 15 Torr rasch auf ein Viertel eingengt wird. Man versetzt mit 15 ml Petrolether, filtriert (farbloses) Triethylammonium-tetrafluoroborat (ca. 0.90 g) ab, dampft ein (20°C / 15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether eluiert man eine gelbe Fraktion mit 0.13 g (5%) nicht umgesetztem **1a** ( $R_f = 0.5$ ), dann eine gelbe Fraktion mit **3a** (1.40 g, 80%,  $R_f = 0.2$ , gelbe Kristalle aus Petrolether bei –78°C, Schmp. 42°C), anschließend eine gelbe Fraktion mit **4a** (0.18 g, 8%,  $R_f = 0.4$ , gelbe Kristalle aus Petrolether bei –78°C, Schmp. 31°C). Zur Gewinnung ausschließlich von **4a** werden 1.32 g (5.00 mmol) **1a** mit zwei Äquivalenten **2** (1.78 g, 10.0 mmol) und 1.01 g (10.0 mmol) Triethylamin umgesetzt; Ausbeute 1.88 g (85%).

**3a:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.63, 6.12, 5.18$  (2:2:2, je m, dynamisch verbreitert, 2-H bis 6-H von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 5.05 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ); 3.78 (2H, d,  $^3J = 7.3$  Hz,  $\text{Cr}=\text{CCH}_2$ ); 2.20 (1H, „quint“, Aufspaltung 7.3 Hz, 1-H von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 1.56 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 357.7$  ( $\text{Cr}=\text{C}$ ); 223.5 und 216.8 [1:4, *trans*- und *cis*-CO von  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ]; 131.1, 125.3, 124.7 (2:2:2, C-2 bis C-4 von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 78.4 ( $\text{OCH}_2$ ); 66.0 ( $\text{Cr}=\text{CCH}_2$ ); 36.7 (C-1 von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 14.5 ( $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2071.5  $\text{cm}^{-1}$  (30), 1955.8 (70), 1944.2 (100) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 354 (5) [ $\text{M}^+$ ], 353 (8) [ $\text{M}^+ - 1$ ], 326 (8), 325 (10), 198 (6), 270 (15), 242 (8), 214 (20) [ $\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$ ], 188 (20), 162 (30), 133 (70), 115 (70), 105 (60), 91 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CrO}_6$  (354.3) Ber. C 54.25 H 3.98 Gef. C 53.93 H 4.03

**4a:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.68, 6.15, 5.40, 5.28$  (4:4:2:2, je m, dynamisch verbreitert, 2-H bis 6-H von 2  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 5.15 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ); 4.90 (1H, t,  $^3J = 7$  Hz,  $\text{Cr}=\text{CCH}$ ); 1.98 (2H, „q“, Aufspaltung 7 Hz, 1-H von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 1.51 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 362.4$  ( $\text{Cr}=\text{C}$ ); 223.1 und 216.5 [1:4, *trans*- und *cis*-CO von  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ]; 131.2, 130.9, 125.5, 125.2, 122.8, 121.2 (2:2:2:2:2:2, C-2 bis C-6 von 2  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 78.5 ( $\text{OCH}_2$ ); 72.4 ( $\text{Cr}=\text{CCH}$ ); 40.5 (C-1 von 2  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 14.6 ( $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2061.9  $\text{cm}^{-1}$  (30), 1980.1 (5), 1957.7 (70), 1948.1 (100) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 444 (20) [ $\text{M}^+$ ], 416 (10), 388 (8), 360 (24), 332 (30), 304 (40) [ $\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$ ], 188 (50), 161 (40), 144 (60), 133 (50), 115 (60), 91 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{CrO}_6$  (444.4) Ber. C 62.16 H 4.54 Gef. C 62.12 H 4.71

**Pentacarbonyl[2-(cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl)-1-ethoxyethyliden]wolfram (3b) und Pentacarbonyl[2,2-bis(cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl)-1-ethoxyethyliden]wolfram (4b):** 1.98 g (5.00 mmol) Pentacarbonyl(1-ethoxyethyliden)wolfram (**1b**) und 0.89 g (5.00 mmol) (in

einem Achat-Mörser) feingepulvertes Tropylium-tetrafluoroborat (**2**) werden in einem 25-ml-Kölbchen bei 0°C mit 3 ml trockenem Acetonitril suspendiert und 2 min lebhaft gerührt. Zu der (dunkelroten) Suspension tropft man bei 0°C unter lebhaftem Rühren in 3 min 0.51 g (5.00 mmol, 5 ml einer 1 M Lösung) Triethylamin in trockenem THF. Es entsteht eine gelbe klare Lösung, die bei 20°C / 15 Torr rasch auf ein Viertel eingengt wird. Nun versetzt man mit 15 ml Petrolether, filtriert (farbloses) Triethylammonium-tetrafluoroborat (ca. 0.88 g) ab, dampft ein (20°C / 15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether erhält man eine gelbe Fraktion mit 30 mg (2%) nicht umgesetztem **1b** ( $R_f = 0.5$ ), dann eine gelbe Fraktion mit **3b** (1.94 g, 80%,  $R_f = 0.2$ , gelbe Kristalle aus Petrolether bei –78°C, Schmp. 44°C), anschließend eine gelbe Fraktion mit **4b** (60 mg, 3%,  $R_f = 0.4$ , gelbe Kristalle aus Petrolether bei –78°C, Schmp. 33°C). Zur Gewinnung ausschließlich von **4b** werden 1.98 g (5.00 mmol) **1b** mit zwei Äquivalenten **2** (1.78 g, 10.0 mmol) und 1.01 g (10.0 mmol) Triethylamin umgesetzt; Ausbeute 2.36 g (82%).

**3b:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.65, 6.18, 5.20$  (2:2:2, je m, dynamisch verbreitert, 2-H bis 6-H von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 4.90 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ); 3.60 (2H, d,  $^3J = 7.3$  Hz,  $\text{W}=\text{CCH}_2$ ); 2.26 (1H, „quint“, Aufspaltung 7.3 Hz, 1-H von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 1.60 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 331.5$  ( $\text{W}=\text{C}$ ); 203.4 und 197.6 [1:4, *trans*- und *cis*-CO von  $\text{W}(\text{CO})_5$ ],  $^1J(^{183}\text{W},^{13}\text{C}) = 117$  bzw. 128 Hz]; 131.2, 125.4, 124.6 (2:2:2, C-2 bis C-6 von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 81.0 ( $\text{OCH}_2$ ); 67.8 ( $\text{W}=\text{CCH}_2$ ); 36.9 (C-1 von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 14.3 ( $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2063.8  $\text{cm}^{-1}$  (30), 1980.9 (5), 1959.7 (60), 1946.2 (100) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. — MS (70 eV, bezogen auf  $^{184}\text{W}$ ):  $m/z$  (%) = 486 (25) [ $\text{M}^+$ ], 460 (6), 432 (2), 404 (20), 346 (30), [ $\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$ ], 289 (100), 162 (40), 133 (70), 116 (60), 115 (70).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{W}$  (486.1) Ber. C 39.53 H 2.90 Gef. C 39.46 H 2.69

**4b:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.73, 6.25, 5.38, 5.25$  (4:4:2:2, je m, dynamisch verbreitert, 2-H bis 6-H von 2  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 4.85 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ); 4.80 (1H, t,  $^3J = 7$  Hz,  $\text{W}=\text{CCH}$ ); 2.03 (2H, „q“, Aufspaltung 7 Hz, 1-H von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 1.50 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 337.7$  ( $\text{W}=\text{C}$ ); 202.7 und 197.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO von  $\text{W}(\text{CO})_5$ ],  $^1J(^{183}\text{W},^{13}\text{C}) = 128$  Hz]; 130.9, 130.6, 125.5, 125.2, 122.3, 121.1 (2:2:2:2:2:2, C-2 bis C-6 von 2  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 80.7 ( $\text{OCH}_2$ ); 72.7 ( $\text{W}=\text{CCH}$ ); 40.3 (C-1 von 2  $\text{C}_7\text{H}_7$ ); 14.7 ( $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2069.6  $\text{cm}^{-1}$  (30), 1953.7 (100), 1948.1 (90) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. — MS (70 eV, bezogen auf  $^{184}\text{W}$ ):  $m/z$  (%) = 576 (10) [ $\text{M}^+$ ], 575 (5) [ $\text{M}^+ - 1$ ], 520 (2), 492 (2), 436 (8) [ $\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$ ], 344 (22), 314 (30), 289 (30), 188 (50), 161 (60), 133 (50), 115 (60), 91 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{W}$  (576.3) Ber. C 47.94 H 3.50 Gef. C 47.78 H 3.50

**5-Ethoxytricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nona-3,6-dien (6) und Dichrom-Komplexe anti-7a und syn-7a:** 1.06 g (3.00 mmol) **3a** in 2 ml trockenem Toluol werden in einem luftdicht verschraubbaren 3-ml-Glasgefäß 1 h auf 80°C erwärmt. Beim Abkühlen (20°C) kristallisiert farbloses  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  aus. Anhand von DC-Tests läßt sich zeigen, daß **3a** vollständig verbraucht worden ist. Man zentrifugiert und chromatographiert die Lösung an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether eluiert man eine blaßgelbe Zone mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , dann mit Petrolether/Dichlormethan (2:1) die roten Chrom-Komplexe *anti*-7a und *syn*-7a (ca. 80 mg, 6%; *anti*-7a/*syn*-7a  $\approx$  6:1 laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum). Knapp anschließend folgt eine farblose Zone mit **6** [ $R_f = 0.5$  in Petrolether/Dichlormethan (1:1), 420 mg, 85%, farbloses Öl]. *anti*-7a und *syn*-7a lassen sich durch fraktionierende Kristallisation trennen. Dazu wird das Gemisch aus beiden Komplexen in wenig Toluol gelöst und mit der zehnfachen Menge Petrolether bei 20°C versetzt. Dabei kristallisiert (das Nebenprodukt) *syn*-7a bei 20°C in hellroten, federförmigen Kristallen (Schmp. 128°C). Aus der Mutterlauge erhält man bei –20°C *anti*-7a in roten würfelförmigen Kristallen (Schmp. 118°C).

**6:**  $^1\text{H-NMR}$  [ $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2(1:1)$ , 253 K]:  $\delta = 5.40$  (4H, „s“, 3,4-H, 6,7-H, zufällig isochron), 3.40 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 2.40 (2H, m,  $^3J_{2,3(7,8)} = 7$  Hz, 2,8-H), 2.11 (1H,  $^3J_{1,2(1,8)} = 7$  Hz, 1-H), 1.14 (2H, d,  $^3J = 2.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.10 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  [ $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , 253 K]:  $\delta = 119.7$  (C-4, C-6), 117.8 (C-3, C-7), 74.0 (C-5), 58.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 36.2 (C-2, C-8), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 18.9 (C-1), 16.2 ( $\text{CH}_3$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 162 (20) [ $\text{M}^+$ ], 133 (20) [ $\text{M}^+ - \text{Et}$ ], 116 (100), 115 (40), 105 (20), 91 (60).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$  (162.2) Ber. C 81.40 H 8.70 Gef. C 81.90 H 8.90

**anti-7a:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.35$  (2H, m, 4-H, 5-H von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 4.72 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 4.32 (2H, m, 3-H, 6-H von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 3.23 (2H, „t“,  $^3J = 7.5$  und 8.5 Hz, 2-H, 7-H von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 3.12 (1H, tt,  $^3J = 8.5$  und 7.0 Hz, 1-H von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 2.10 (2H, d,  $^3J = 7.0$  Hz,  $\text{Cr}=\text{CCH}_2$ ), 1.33 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 355.1$  ( $\text{Cr}=\text{C}$ ), 231 [ $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ], 222.7 und 215.9 [1:4, *cis*- und *trans*-CO von  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 98.8 und 98.0 (je 2 CH, C-3, C-4, C-5, C-6 von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 78.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 71.0 ( $\text{Cr}=\text{CCH}_2$ ), 65.2 (C-2, C-7 von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 32.9 (C-1 von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 15.0 ( $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan, Überlagerung zweier Signalgruppen):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2063.6 (20), 1963.5 (60), 1948.1 (100) [ $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 1992.5 (80), 1930.7 (60), 1911.5 (50) [ $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ] [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 490 (8) [ $\text{M}^+$ ], 350 (10) [ $\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$ ], 294 (18) [ $\text{M}^+ - 7 \text{ CO}$ ], 266 (20) [ $\text{M}^+ - 8 \text{ CO}$ ], 214 (20) [266 — Cr], 199 (30), 71 (64), 57 (100).

**syn-7a:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.27$  (2H, m, 4-H, 5-H von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 4.62 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 4.18 (2H, m, 3-H, 6-H von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 3.50 (2H, „d“,  $^3J = 7.5$  Hz,  $\text{Cr}=\text{CCH}_2$ ), 2.23 (2H, dd,  $^3J = 7.5$  und 2.9 Hz, 2-H und 7-H von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 1.55 (1H, tt,  $^3J = 7.5$  und 2.9 Hz, 1-H von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 1.03 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 355.5$  ( $\text{Cr}=\text{C}$ ), 231 [ $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ], 222.7 und 216.4 [1:4, *cis*- und *trans*-CO von  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 98.2 und 97.8 (je 2 CH, C-3, C-4, C-5, C-6 von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 78.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 66.9 ( $\text{Cr}=\text{CCH}_2$ ), 59.2 (2 CH, C-2, C-7 von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 32.0 (CH, C-1 von  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 14.6 ( $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan, Überlagerung zweier Signalgruppen):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2065.8 (20), 1965.5 (60), 1950.0 (100) [ $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 1990.5 (80), 1928.8 (60), 1911.5 (50) [ $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ] [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 490 (38) [ $\text{M}^+$ ], 434 (10), 378 (8), 350 (10) [ $\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$ ], 322 (20), 294 (35) [ $\text{M}^+ - 7 \text{ CO}$ ], 266 (30) [ $\text{M}^+ - 8 \text{ CO}$ ], 214 (40) [266 — Cr], 199 (30), 71 (75), 57 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cr}_2\text{O}_9$  (490.3) Ber. C 46.55 H 2.88

**anti-7a:** Gef. C 46.62 H 2.93

**syn-7a:** Gef. C 46.65 H 3.00

**5-Ethoxytricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nona-3,6-dien (6) aus 3b:** 1.46 g (3.00 mmol) **3b** in 2 ml trockenem Toluol werden in einem luftdicht verschraubbaren 3-ml-Glasgefäß 2 h auf 100°C erwärmt. Beim Abkühlen auf 20°C kristallisiert farbloses  $\text{W}(\text{CO})_6$  aus. Anhand von DC-Tests läßt sich zeigen, daß **3b** vollständig verbraucht worden ist. Man zentrifugiert und chromatographiert die Lösung an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm). Mit Petrolether eluiert man eine blaßgelbe Zone mit  $\text{W}(\text{CO})_6$ , anschließend mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) eine farblose Zone mit **6** [ $R_f = 0.5$  in Petrolether/Dichlormethan (1:1), 440 mg, 90%, farbloses Öl]. Spektroskopische Daten s. o.

**{3,4,6,7- $\eta^4$ -(1-Ethoxytricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nona-3,6-dien)}rhodium-pentan-2,4-dionat (9) und {3,4,6,7- $\eta^4$ -(5-Ethoxytricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nona-3,6-dien)}rhodium-pentan-2,4-dionat (10):** Zu 324 mg (2.00 mmol) **6** und 516 mg (2.00 mmol) ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) $\text{Rh}(\text{acac})$  (**8**) gibt man in einem 100-ml-Kölbchen 70 ml trockenes Toluol und dampft anschließend im Rotationsverdampfer bei 40°C/15 Torr vollständig ein. Der Vorgang wird wiederholt und der ölige Rückstand in 10 ml Petrolether aufgenommen. Bei -15°C kristallisieren in 12 h gelbe Kristalle von **10** (450 mg, 62%, Schmp. 132°C). Man dekantiert und erhält aus der Mutterlauge bei -15°C anschließend gelbe

Kristalle von **9** (168 mg, 23%, Schmp. 112°C). Lösungen von reinem **9** oder **10** wandeln sich bereits bei 20°C langsam in 1:3-Gemische aus beiden Verbindungen um.

**9:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.30$  (1H, s, CH von acac), 3.90 (2H, m, 3-H und 7-H), 3.65 (1H, m, 5-H), 3.44 (2H, m, 4-H und 6-H), 3.38 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 2.30 (2H, m, 2-H und 8-H), 1.88 (6H, s, 2  $\text{CH}_3$  von acac), 1.55 (2H, d,  $^3J = 3.2$  Hz, 9-H<sub>2</sub>), 1.03 (3H, t,  $\text{CH}_3$  von Et). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 186.4$  (2C, C=O), 100.2 (CH von acac), 76.8 [ $2\text{CH}_2, ^2J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 15$  Hz, C-3 und C-7], 68.8 (C-1), 62.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 45.5 [ $2\text{CH}_2, ^2J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 10$  Hz, C-4 und C-6], 36.5 (2CH, C-2 und C-8), 33.8 [CH,  $^2J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 3$  Hz, C-5], 28.3 (2  $\text{CH}_3$  von acac), 21.1 (C-9), 15.6 ( $\text{CH}_3$  von Et). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 364 (60) [ $\text{M}^+$ ], 335 (40), 307 (40), 293 (50), 264 (35), 262 (45), 236 (50), 205 (40), 192 (50), 169 (50), 116 (80), 85 (100).

**10:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.23$  (1H, s, CH von acac), 3.85 (4H, m, 3-H, 7-H und 5- $\text{OCH}_2$ ), 3.27 (2H, m, 4-H und 6-H), 2.05 (2H, m, 2-H und 8-H), 1.85 (1H, m, 1-H), 1.80 (6H, s, 2  $\text{CH}_3$  von acac), 1.42 (2H, d,  $^3J = 2$  Hz, 9-H<sub>2</sub>), 1.30 (3H, t,  $\text{CH}_3$  von Et). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 186.0$  (2C, C=O), 100.0 (CH von acac), 79.1 (C-5), 72.9 [ $2\text{CH}_2, ^2J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 15$  Hz, C-4 und C-6], 58.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 51.9 [ $2\text{CH}_2, ^2J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 11$  Hz, C-3 und C-7], 28.0 (2CH, C-2 und C-8), 26.8 (2  $\text{CH}_3$  von acac), 25.3 (C-1), 25.1 (C-9), 16.0 ( $\text{CH}_3$  von Et). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 364 (60) [ $\text{M}^+$ ], 336 (30), 335 (40), 293 (30), 116 (100), 115 (70).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Rh}$  (364.3) Ber. C 52.76 H 5.81

**9:** Gef. C 52.65 H 5.73

**10:** Gef. C 52.84 H 5.92

**Tricarbonyl{6-ethoxybicyclo[3.2.2]nona-3,8-dien-2,6-diyl}eisen (11) und Hexacarbonyl{1-ethoxybicyclo[3.3.1]nona-3,7-dien-2,6-diyl}dieisen (12):** 1.62 g (10.00 mmol) **6** und 36.38 g (100.0 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 50 ml trockenem Ether werden in einem sorgfältig evakuierten 100-ml-Kolben lebhaft gerührt, bis das  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  vollständig in Lösung gegangen ist (ca. 3 d bei 20°C). Man filtriert (Vorsicht! Pyrophorer Rückstand), dampft ein [20°C/15 Torr, bis das (gelbe)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  vollständig entfernt ist] und nimmt den öligen Rückstand in 3 ml Toluol und 30 ml Petrolether auf. Die Lösung wird sofort und rasch filtriert, um die Hauptmenge an (grünem)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  abzutrennen. Bereits nach kurzer Zeit scheiden sich rote Kristalle von **12** ab. Bei -20°C erreicht man eine fast vollständige Kristallisation von **12** [320 mg, 14%,  $R_f = 0.3$  in Petrolether/Dichlormethan (3:1), rubinrote Kristalle aus Dichlormethan/Petrolether bei -78°C]. Die Mutterlauge wird eingedampft (20°C/15 Torr), dann in 20 ml Petrolether aufgenommen. Bei -78°C scheiden sich in ca. 12 h ockerfarbene, Kristalle von **11** ab [1.66 g, 55%,  $R_f = 0.4$  in Petrolether/Dichlormethan (3:1), Schmp. 113°C].

**11:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.94$  (1H, t,  $^3J = 8.2$  und 6.3 Hz, 8-H), 5.69 (1H, dd,  $^3J = 8.2$  und 6.0 Hz, 9-H), 4.82 (1H, ddd,  $^3J = 7.6$  und 7.4 Hz,  $^4J = 1.8$ , 2-H), 4.08 (1H, ddd,  $^3J = 7.6$  und 5.5 Hz,  $^4J = 1.8$ , 4-H), 3.90 (1H, dd,  $^3J = 7.5$  und 5.5 Hz, 3-H), 3.52 und 3.32 (je 1H, je m, diastereotope  $\text{OCH}_2$ ), 3.04 (1H, dd,  $^3J = 7.6$  und 6.0 Hz, 5-H), 2.50 (1H, dd,  $^3J = 5.8$  Hz,  $^2J = 10.6$ , 7-H, *endo*), 2.40 (1H, ddd,  $^3J = 7.4$ , 6.3 und 6.9 Hz, 1-H), 1.15 (1H, d,  $^2J = 10.6$  Hz, 7-H, *exo*), 1.03 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 216.5$ , 214.4 und 202.9 [ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ], 140.4 und 135.8 (C-8, C-9), 92.4 und 86.2 (C-2, C-4), 75.3 (C-6), 61.9 (C-3), 61.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 54.6 (C-7), 51.2 und 30.7 (C-1, C-5), 15.7 ( $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2046.5  $\text{cm}^{-1}$  (90), 1984.7 (100), 1971.2 (85) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 302 (20) [ $\text{M}^+$ ], 274 (30), 246 (22), 230 (24), 178 (24), 162 (30) [ $\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$ ], 150 (55), 121 (60), 105 (64), 95 (70), 71 (80), 55 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FeO}_4$  (302.1) Ber. C 55.66 H 4.67 Gef. C 55.73 H 4.75

**12:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.90$  (2H, dd,  $^3J = 6.9$  und  $6.9$  Hz, 3-H und 7-H),  $3.12$  (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ),  $2.42$  (1H, m, 5-H),  $2.10$  (2H, d,  $^3J = 6.9$  Hz, 2-H und 8-H),  $1.96$  (2H, dd,  $^3J = 6.9$  und  $7.0$  Hz, 4-H und 6-H),  $1.15$  (3H, t,  $\text{CH}_3$ ),  $0.2$  (2H, d,  $^3J = 3$  Hz, 9- $\text{H}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 212.0$  [6, „s“, bei  $20^\circ\text{C}$  dynamisch verbreitert,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ],  $95.1$  (2CH, C-3 und C-7),  $75.6$  (C-1),  $57.7$  ( $\text{OCH}_2$ ),  $33.2$  (C-5),  $29.9$  (C-9),  $19.5$  und  $10.6$  (je 2CH, C-2, C-8 und C-4, C-6),  $16.5$  ( $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) =  $2058.0$  (60),  $2019.5$  (100),  $1986.5$  (70),  $1965.5$  (10) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) =  $442$  (20) [ $\text{M}^+$ ],  $414$  (10),  $386$  (6),  $358$  (8),  $330$  (10),  $302$  (12),  $274$  (20) [ $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ ],  $246$  (22),  $230$  (18),  $116$  (50),  $91$  (50),  $56$  (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_7$  (442.0) Ber. C 46.20 H 3.16  
Gef. C 45.93 H 3.40

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 25879-46-3 / **1b:** 38669-69-1 / **2:** 27081-10-3 / **3a:** 137125-02-1 / **3b:** 137125-89-8 / **4a:** 137125-03-2 / **4b:** 137125-10-1 / **5:** 137125-00-9 / **6:** 137125-01-0 / *anti*-**7a:** 137125-04-3 / *syn*-**7a:** 137125-11-2 / **8:** 12082-47-2 / **9:** 137125-05-4 / **10:** 137125-06-5 / **11:** 137125-07-6 / **12:** 137125-08-7

[<sup>1</sup>] 56. Mitteilung: R. Aumann, B. Trentmann, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2595–2602.

[<sup>2</sup>] [<sup>2a</sup>] R. Aumann, H. Heinen, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2587–2593. — [<sup>2b</sup>] R. Aumann, H. Heinen, M. Dartmann, B. Krebs, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2343–2347. — [<sup>2c</sup>] R.

Aumann, H. Heinen, P. Hinterding, N. Sträter, B. Krebs, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1229–1236.

[<sup>3</sup>] R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 605–610.

[<sup>4</sup>] C. P. Casey, R. A. Boggs, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8947–8949; C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, C28–C30; C. P. Casey, W. R. Bruns-vold, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, 309–323.

[<sup>5</sup>] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537–540.

[<sup>6</sup>] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2047–2051; R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 611–620.

[<sup>7</sup>] [<sup>7a</sup>] E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966–3973. — [<sup>7b</sup>] H. U. Reißig, *Organometallics in Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Werner, G. Erker), Springer Verlag Berlin, **1989**, S. 311–322. — [<sup>7c</sup>] M. Brookhart, W. B. Studabaker, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 411–432. — [<sup>7d</sup>] M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919–939. — [<sup>7e</sup>] W. D. Wulff, R. W. Kaiser, *Organometallics*, **1985**, *4*, 1461–1469. — [<sup>7f</sup>] C. K. Murray, D. C. Yang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5660–5662. — [<sup>7g</sup>] M. Buchert, H.-U. Reißig, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2319 bis 2320. — [<sup>7h</sup>] H. Rudler, A. Parlier, B. Denise, R. Yefsah, C. Alvarez, J. C. Daran, J. Vassermann, C. Knobler, *NATO ASI Ser., Ser. C* **1989**, *269*, 279–292.

[<sup>8</sup>] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4907–4922.

[<sup>9</sup>] R. Aumann, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 175–176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 189–190; R. Aumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2631–2634; R. Aumann, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1974–1988.

[<sup>10</sup>] R. Aumann, H. Averbek, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 241–253; R. Aumann, B. Lohmann, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, C51–C54.

[335/91]