

Organische Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen, 59<sup>[1]</sup>

# Cyclobutanimine aus Carbenchrom- oder -wolfram-Komplexen, Isocyaniden und Alkenen durch [2 + 2]-Cycloadditionen intermediärer Ketenimin-Komplexe; Liganden-Abspaltung mit Pyridin

Rudolf Aumann<sup>\*a</sup>, Carl Krüger<sup>b</sup> und Richard Goddard<sup>b</sup>Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster<sup>a</sup>,  
Orléans-Ring 23, W-4400 MünsterMax-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>b</sup>,  
Lembkestraße 5, W-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 6. Dezember 1991

**Key Words:** Cyclobutanimes via carbene complexes / 10-Iminotricyclo[5.3.0.0<sup>2,9</sup>]deca-3,5-dienes / (Cycloheptatrien-1-ylmethyl)carbene complexes of chromium and tungsten / Ketenimine complexes, [2 + 2] cycloadditions with alkenes / Ketene complexes, [2 + 2] cycloadditions

**Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 59<sup>[1]</sup>.** – Cyclobutanimes from Carbenchromium or -tungsten Complexes, Isocyanides, and Alkenes by [2 + 2]-Cycloaddition Reactions of Ketenimine Complexes; Ligand Disengagement with Pyridine

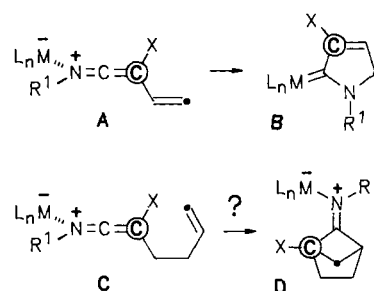
10-Iminotricyclo[5.3.0.0<sup>2,9</sup>]deca-3,5-diene complexes *syn/anti*-4 are obtained in yields higher than 90% by the addition of isocyanides RNC 2 [R = *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (a), CH<sub>3</sub> (b)] to (cycloheptatrien-1-ylmethyl)carbene complexes L<sub>n</sub>M=C(OEt)CH<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>) 1 [L<sub>n</sub>M = Cr(CO)<sub>5</sub> (a), W(CO)<sub>5</sub> (b)]. The reactions involve an intermediate formation of ketenimine complexes L<sub>n</sub>M[RN=C=C(OEt)CH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>] 3 by the insertion of 2 into the M=C bonds of 1. Complexes 3 isomerize to give the cyclobutanimes 4 by an intramolecular [2<sub>s</sub> + 2<sub>a</sub>]-cycloaddition reaction of the ketenimine to the alkene unit. The structure

of *anti*-4c has been determined by a crystal structure analysis. Complexes 4 react with pyridine by the fragmentation of the four-membered ring to yield a tetrahydroazulen-1-imine 6 which was hydrolyzed to the corresponding ketone 7; 7 is also obtained along an independent route by the photolysis of 1a in the presence of carbon monoxide. The first isolated product of the latter reaction is the tricyclo[5.3.0.0<sup>2,9</sup>]deca-3,5-dienone 9, which presumably is formed via an intermediate ketene complex N and the tricyclic ketone O; 9 on warming with pyridine rearranges to 7.

Carben-Komplexe addieren Isocyanide an ihre M=C-Bindungen und bilden dabei Ketenimin-Komplexe. Diese können vielfältig und methodologisch ergiebig als NCC-Synthese-Bausteine<sup>[2]</sup> eingesetzt werden. Wir untersuchten kürzlich die Elektrocyclisierung von C-(1-Alkenyl)ketenimin-Komplexen A zu Pyrrolinylden-Komplexen B (Schema 1)<sup>[1–3]</sup>. Bei dieser Reaktion wandert der Metall-Rest vom Stickstoff- zum zentralen Kohlenstoff-Atom der Ketenimin-Einheit, wobei sich ein Aminocarben-Komplex bildet. Mit (nicht-konjugierten) C-(4-Alkenyl)ketenimin-Komplexen C ist eine solche Umwandlung jedoch nicht möglich. Andererseits weisen diese eine für intramolekulare [2 + 2]-Cycloadditionen von C zu Cyclobutanminen D günstige Geometrie auf (Schema 1). Da [2<sub>s</sub> + 2<sub>a</sub>]-Cycloadditionen von Keteniminium-Salzen an Alkene als Verfahren zur Darstellung von Cyclobutanonen<sup>[4]</sup> bekannt sind und strukturelle Ähnlichkeiten zwischen Keteniminium-Salzen und Ketenimin-Komplexen C bestehen (Schema 1 und 3), sind wichtige formale Voraussetzungen für einen solchen Reaktionsablauf erfüllt. Falls sich Cyclobutanonimine durch [2 + 2]-Cycloadditionen von Ketenimin-Komplexen an Alkene bilden, sollten auf diesem Weg auch viergliedrige Car-

bocyclen durch Drei-Komponenten-Reaktionen von Carben-Komplexen mit Isocyaniden und Alkenen zugänglich sein.

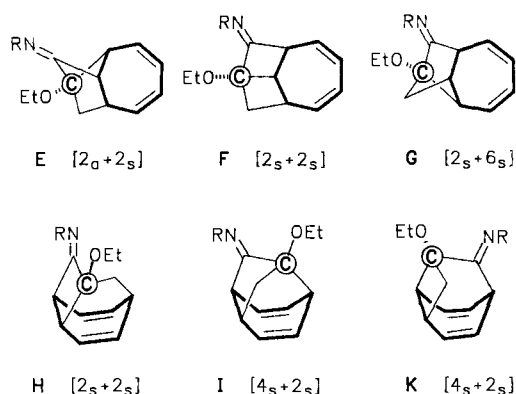
**Schema 1.** Elektrocyclisierung von C-(1-Alkenyl)ketenimin-Komplexen A zu B, und Überlegungen zum Verlauf intramolekularer [2 + 2]-Cycloadditionen von C-(4-Alkenyl)ketenimin-Komplexen C an Alkene zu Cyclobutanonimin D



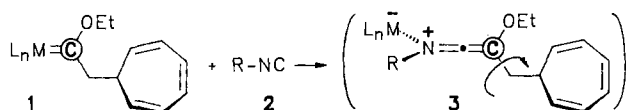
An den Ketenimin-Komplexen 3 kann man die geometrischen Voraussetzungen für den Reaktionsablauf gut studieren. Durch intramolekulare Cyclisierungen von 3 könn-

ten im Prinzip sechs verschiedene Kohlenstoff-Gerüste E–K entstehen (Schema 2). Diese lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Verbindungen E–G, die über eine „offene“ Konformation des Cycloheptatrien-Rings von 3 mit pseudo-äquatorial angeordnetem Ketenimin-Rest gebildet werden, sowie Verbindungen H–K, bei deren Bildung eine „geschlossene“ Konformation mit (energetisch ungünstiger) pseudoaxialer Anordnung des Ketenimin-Rests durchlaufen wird. Davon sind die zu E, I und K führenden Reaktionen nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie erlaubt. Die Cyclisierung von 3 zu E ist der einzige Prozeß, der sowohl durch die Symmetrie-Eigenschaften der Grenzorbitale, als auch durch konformative Effekte begünstigt wird. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen befindet sich der tatsächlich beobachtete Reaktionsverlauf.

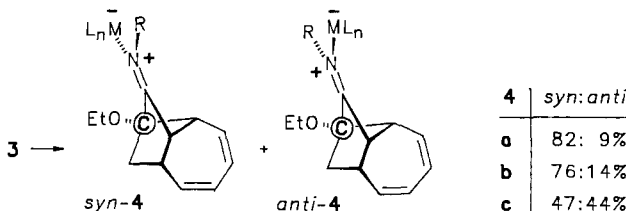
Schema 2. Zusammenstellung von Kohlenstoff-Gerüsten E–K, die im Prinzip durch intramolekulare Cycloadditionen von Ketenimin-Komplexen 3 entstehen könnten



Schema 3. Bildung von Iminocyclobutan-Komplexen 4 aus (Cycloheptatrien-1-ylmethyl)carben-Komplexen 1 und Isocyaniden 2 über Ketenimin-Komplexe 3



1	$L_nM$	2	R	3,4	$L_nM$	R
a	$Cr(CO)_5$	a	$\zeta-C_6H_{11}$	a	$Cr(CO)_5$	$\zeta-C_6H_{11}$
b	$W(CO)_5$	b	$CH_3$	b	$W(CO)_5$	$\zeta-C_6H_{11}$
				c	$W(CO)_5$	$CH_3$



### Cyclobutanonimine 4 aus (4-Alkenyl)ketenimin-Komplexen 3

Gibt man zu (Cycloheptatrien-1-yl-methyl)carben-Komplexen 1 in Petrolether die Isocyanide 2, so scheiden sich

schon nach kurzer Zeit unter leichter Wärmetönung die (gelben) Cyclobutanonimin-Komplexe 4 ab. Sie bilden *syn/anti*-Gemische, in denen der *syn*-Anteil deutlich überwiegt (Schema 3). Da die *syn*-Komplexe 4 in der Regel sofort, die *anti*-Komplexe hingegen mit deutlicher Verzögerung auskristallisieren, können sie (unter sorgfältig eingehaltenen Reaktionsbedingungen) durch fraktionierende Kristallisation leicht und fast vollständig getrennt werden. Somit verläuft die Cyclisierung von 3 (Schema 3) streng regio- und stereospezifisch im Sinne einer Orbital-kontrollierten  $[2_s + 2_a]$ -Cycloaddition (Schema 2).

### Spektroskopie von 4

Die Verbindungen *syn*- und *anti*-4 zeigen das gleiche Protonen-Kopplungsmuster 1. Ordnung ( $C_6D_6$ , 360 MHz), das jeweils durch Doppelresonanz-Experimente analysiert wurde. Demnach liegt in beiden Fällen das gleiche Kohlenstoff-Grundgerüst vor mit  $^3J$ -Kopplungen, wie man sie für eine konjugierte 1,3-Dien-Einheit zum Brückenkopf-Proton 1-H erwartet. Damit können Kohlenstoff-Gerüste vom Typ F–K (Schema 2) leicht ausgeschlossen werden.

Bei gleichen Kopplungsbeziehungen bestehen deutliche Unterschiede zwischen den chemischen Verschiebungen der Protonen-Signale von *syn*- und *anti*-4 auf Grund ausgeprägter Anisotropie-Effekte. Zur Festlegung der spektroskopischen Unterscheidungsmerkmale wurde *anti*-4c exemplarisch anhand einer Kristallstruktur-Analyse charakterisiert (s.u.). Demnach sind bei den *syn*-Isomeren die Signale der Brückenkopf-Protonen (1-H, 6-H, 7-H) sowie der CHN-Einheit generell nach höherem Feld verschoben (gleichsinnig um ca. 0.5 ppm) als bei den *anti*-Isomeren. Ferner sind in den IR-Spektren der *syn*-Isomeren die  $\nu(C\equiv O)$ -Banden durch die Nachbarschaft der OEt-Gruppe zum Metall-Rest deutlich weiter aufgefächert als bei den *anti*-Isomeren [z. B. *syn*-4c:  $\tilde{\nu}$  (%) = 2070.3 ( $\nu$ ), 1970.6 (10), 1929.9 (100), 1925.1 (100), 1910.2 (50); *anti*-4c:  $\tilde{\nu}$  (%) = 2069.4 ( $\nu$ ), 1928.7 (100), 1918.0 (50)].

### Kristallstruktur-Analyse von *anti*-4c

Daten zur Kristallstrukturanalyse von *anti*-4c und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1 und Abb. 1 wiedergegeben. Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten und die thermischen Parameter. Zwischen N und C7, zwischen C10 und C11 und zwischen C12 und C13 liegen Doppelbindungen. Obgleich die beiden letzteren C=C-Bindungen über eine C–C-Bindung miteinander verknüpft sind, scheint keine Delokalisierung der Doppelbindungen vorzuliegen, da sie nicht in einer Ebene liegen. Der Diederwinkel zwischen den beiden durch die Doppelbindungen planar gehaltenen  $C_4$ -Einheiten  $C_9-C_{10}=C_{11}-C_{12}$  und  $C_{11}-C_{12}=C_{13}-C_{14}$  beträgt  $16^\circ$ . Die Abwesenheit wesentlicher Konjugation in diesem Teil des Moleküls wird durch den vergleichsweise langen Abstand zwischen C11 und C12 [1.442 (6) Å], der normal für eine Einfachbindung zwischen  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen ist, bestätigt. Der Grund für die Verdrillung dieser Kette liegt in der starren Form des Bicyclo[2.1.1]hexan-Gerüsts mit dem Cyclobu-

tan-Ring, wodurch die Ausrichtung der Bindungen C9–C10 und C13–C14 bestimmt und die beobachtete Anordnung der Kette erzwungen wird. Das Wolfram-Atom ist oktaedrisch koordiniert, und die Geometrie der  $W(CO)_5=N$ -Einheit entspricht der anderer Komplexe, die diese Gruppe enthalten. Das Stickstoff-Atom ist planar koordiniert, und seine Koordinationsebene bildet mit der besten Ebene durch die Atome W, C1, O1, C3, O3, C5 und O5 einen Winkel von  $48^\circ$ . Der Bindungsabstand C17–C18 mit 1.468 (7) Å erscheint etwas kurz für eine Einfachbindung zwischen zwei  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen, aber diese Beobachtung läßt sich auf die relativ hohen thermischen Schwingungen der beiden Atome zurückführen. Alle übrigen Abstände und Winkel entsprechen den erwarteten Werten.

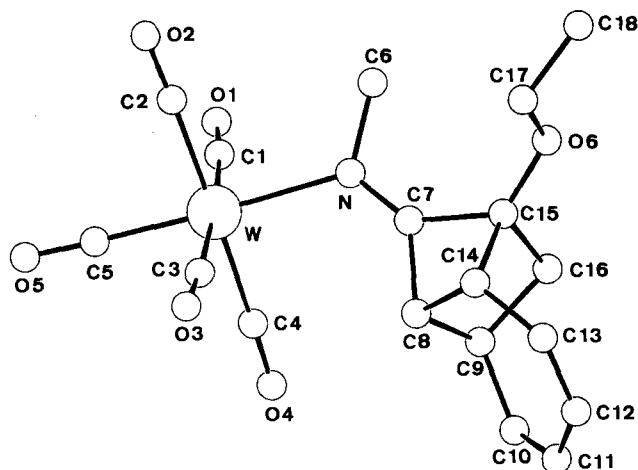


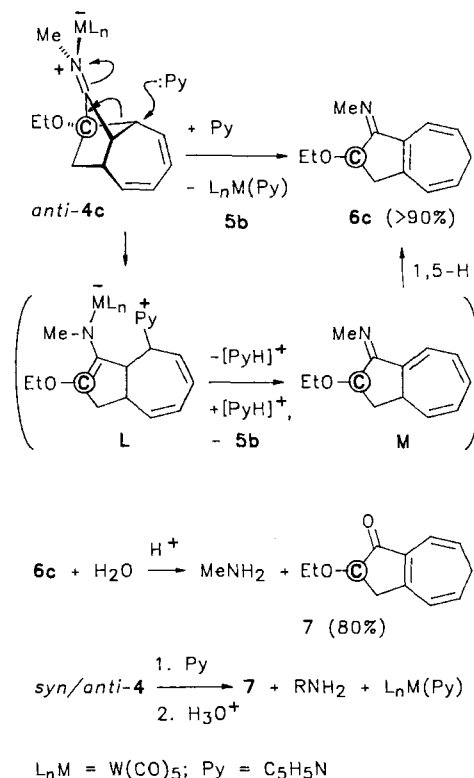
Abb. 1. Molekülstruktur von *anti*-4c; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: W–N 2.276(3), W–C5 1.975(4), O6–C15 1.383(4), O6–C17 1.433(5), N–C6 1.474(5), N–C7 1.261(5), C7–C8 1.505(5), C7–C15 1.557(5), C8–C9 1.553(5), C8–C14 1.557(5), C9–C10 1.492(6), C9–C16 1.576(5), C10–C11 1.315(7), C11–C12 1.442(6), C12–C13 1.340(6), C13–C14 1.484(5), C14–C15 1.578(5), C15–C16 1.541(5), C17–C18 1.468(7); C5–W–N 177.8(1), C17–O6–C15 115.5(3), C7–N–C6 116.2(3), C7–N–W 126.4(2), C6–N–W 117.4(2), C15–C7–C8 85.2(3), C15–C7–N 139.3(3), C8–C7–N 135.5(3), C14–C8–C9 103.8(3), C14–C8–C7 86.1(2), C9–C8–C7 99.9(3), C16–C9–C10 115.8(3), C16–C9–C8 98.8(3), C10–C9–C8 114.5(3), C11–C10–C9 125.7(4), C12–C11–C10 127.7(4), C13–C12–C11 128.2(4), C14–C13–C12 129.9(4), C15–C14–C13 118.8(3), C15–C14–C8 82.8(2), C13–C14–C8 123.5(3), C16–C15–C14 102.1(3), C16–C15–C7 100.3(3), C14–C15–C7 83.6(2), C15–C16–C9 99.7(3)

### Liganden-Abspaltung aus 4 mit Pyridin

Aus den Komplexen *syn*-4 und *anti*-4 entstehen bei Einwirkung von Pyridin Metall-freie Produkte; z. B. liefert *anti*-4c in  $[D_6]$ Benzol bei Zugabe eines Äquivalents  $[D_5]$ Pyridin das Imin 6c [90% Ausbeute;  $t_{1/2}$  (20°C) = ca. 2 d; bei 80°C ist die Reaktion nach ca. 20 min beendet] sowie  $([D_5]\text{-Pyridin})W(CO)_5$  (5b) (Schema 4). Die Liganden-Abspaltung mit Pyridin bewirkt eine Fragmentierung des Vierrings (eventuell über die Zwischenstufen L und M) und führt zur Bildung eines Tetrahydroazulen-Derivats 6c. Das Imin 6c kann mit wäßrigen Säuren zum Keton 7 hydrolysiert werden. Letzteres erhält man auch aus *syn*/*anti*-4b oder *syn*/*anti*-4c nach dem gleichen Muster wie aus *anti*-4c. Dabei

ergeben sich geringfügige Reaktivitätsunterschiede insofern, als die *anti*-Derivate etwas rascher fragmentieren als die *syn*-Derivate.

Schema 4. Tetrahydroazulen-Derivate 6 und 7 durch Pyridin-induzierte Liganden-Abspaltung aus 4



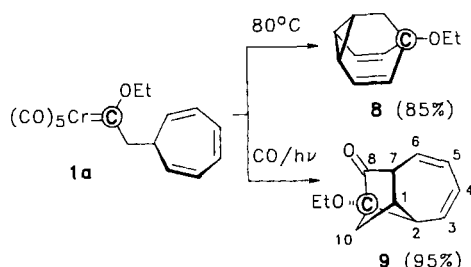
Die Konstitutionen von 6c sowie von 7 lassen sich anhand der Protonen-Kopplungsmuster leicht ermitteln. In beiden Fällen beträgt  $^2J(6-H_2) = -13$  Hz. Ferner ist  $^2J(3-H_2) = -17$  Hz durch den  $\pi$ -Beitrag der  $C=C-C=N$ - bzw.  $C=C-C=O$ -Einheit deutlich vergrößert. Die Resonanzsignale 3-*anti*-H, 2-H, 4-H und 8-H von 7 sind in Benzol gegenüber Chloroform auffallend stark verschoben. Wir führen dies auf Anisotropie-Effekte in einem lockeren Benzol-Addukt am Cyclopentenon-Ring von 7 zurück.

### Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,9</sup>]decadienon 9 durch Photolyse von 1

Carbenchrom-Komplexe  $(CO)_3Cr=C(OEt)R$  reagieren mit Alkenen beim Erwärmen zu Cyclopropanen<sup>[5]</sup> oder Cyclobutanonen<sup>[6]</sup>. Da 1 sowohl eine  $M=C$ -Bindung als auch  $C=C$ -Bindungen enthält, stehen für diese Verbindung beide Reaktionswege als intramolekulare Varianten offen. Interessanterweise konnten wir beide Reaktionswege mit 1a realisieren (Schema 5). Es zeigte sich, daß sowohl 1a als auch 1b beim Erwärmen unter intramolekularer Cyclopropanierung in hohen Ausbeuten 4,5-Homotropilidene bilden<sup>[7]</sup>. Anders als die Thermolyse liefert die Photolyse von 1a (Pyrex, 450 W-Hanovia-Lampe) in Gegenwart von Kohlenmonoxid mit 95% das Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,9</sup>]dien-8-on 9 (Schema 5).

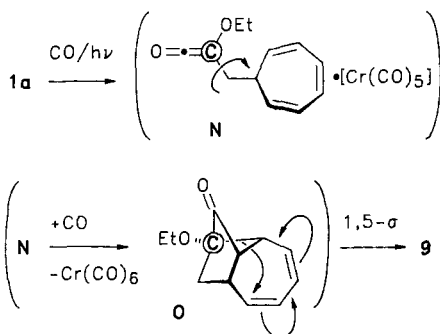
Bei der Photolyse von 1a in Gegenwart von Kohlenmonoxid dürfte zunächst ein Keten-Komplex<sup>[6]</sup> N entstehen, der

Schema 5. Unterschiedlicher Verlauf von Thermolyse und Photolyse von **1a** unter Bildung eines 4,5-Homotropilidens **8** bzw. eines tricyclischen Ketons **9**

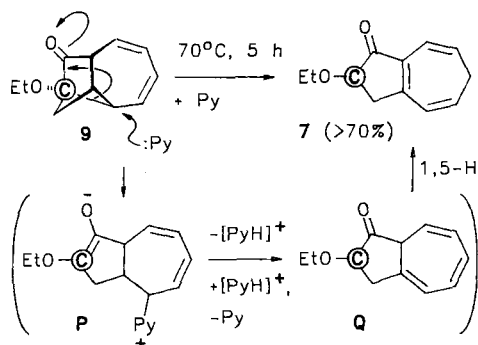


(analog zu den Ketenimin-Komplexen **3**, Schema 3) durch eine intramolekulare  $[2_s + 2_a]$ -Cycloaddition zum Keton **O** cyclisiert (Schema 6). Allerdings wird das Primärprodukt **O** nicht isoliert, sondern dessen Folgeprodukt **9**, das auch laut AM1-Rechnungen<sup>[8]</sup> thermodynamisch stabiler ist als **O** [ $\Delta H_f^0(\mathbf{9}) = 5.69$  kcal/mol;  $\Delta H_f^0(\mathbf{O}) = 8.17$  kcal/mol]. AM1-Rechnungen zeigen ferner, daß der für die Zwischenstufe **N** angegebene Keten-Ligand mit  $\Delta H_f^0 = -2.50$  kcal/mol stabiler ist als **9** bzw. **O**. Wir werten dies als Hinweis darauf, daß die Cyclisierung über einen Keten-Komplex und nicht über eine Metall-freie Keten-Zwischenstufe verläuft<sup>[6]</sup>.

Schema 6. Potentielle Zwischenstufen bei der photochemischen Umwandlung von **1a** in das Keton **9**



Schema 7. Pyridin-induzierte Umlagerung des Tricyclus **9** in den Bicyclus **7**



Die Konstitution von **9** folgt aus dem Protonen-Kopplungsmuster. Da die  $^2J$ -Kopplung zwischen 10-*anti*-H und 10-*syn*-H mit  $-6.9$  Hz jedoch unerwartet klein ist, wurde zur Absicherung des Strukturvorschlags ein NOESY-Experiment durchgeführt. Erwartungsgemäß zeigten sich NO-Effekte zwischen folgenden Protonenpaaren: 10-*anti*-H und

10-*syn*-H, 10-*syn*-H und  $\text{OCH}_2$ , 10-*syn*-H und  $\text{CH}_3$ , 10-*syn*-H und 7-H (Brückenkopf), 10-*anti*-H und 2-H (Brückenkopf), 4-H und 5-H.

Verbindung **9** läßt sich beim Erwärmen mit Pyridin in den Bicyclus **7** umlagern. Wir stellen uns vor, daß dabei die Zwischenstufen **P** und **Q** durchlaufen werden (Schema 7). Da die Umwandlung von **9** in **7** auch durch Kieselgel katalysiert wird, erhält man aus den Komplexen **4** an Kieselgel bei Luftfeuchtigkeit die Ketone **7** und **9**. Allerdings verläuft diese Reaktion unübersichtlich und liefert stets Gemische mit stark schwankenden Produktanteilen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Frau Martina Runge und Frau Beate Jasper für technische Unterstützung.

## 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- bzw. BB-, DEPT-, NOE- 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{9-ethoxy-10-syn-cyclohexyliminotricyclo[5.3.0.0<sup>2,9</sup>]deca-3,5-dien-N}chrom(0)* (*syn-4a*) und *Pentacarbonyl{9-ethoxy-10-anti-cyclohexyliminotricyclo[5.3.0.0<sup>2,9</sup>]deca-3,5-dien-N}chrom(0)* (*anti-4a*): In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man zu 354 mg (1.00 mmol) **1a** in 2 ml Petrolether bei 0°C unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 109 mg (1.00 mmol) **2a** in 2 ml Petrolether. Die Lösung wird sofort hellgelb. Bei  $-15^\circ\text{C}$  scheiden sich gelbe Kristalle von *syn-4a* ab [380 mg, 82%, gelbe Kristalle aus Petrolether bei  $-78^\circ\text{C}$ , Schmp. 80–88°C,  $R_f = 0.60$  in Dichlormethan/Petrolether (1:1)]. In der Mutterlauge befindet sich *anti-4a* [40 mg, 9%, gelbe Kristalle aus Petrolether bei  $-78^\circ\text{C}$ , Zers.,  $R_f = 0.65$  in Dichlormethan/Petrolether (1:1)].

Tab. 1. Daten zur Kristallstrukturanalyse von *anti-4c*<sup>[a]</sup>

Formel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{W}$ ; Molmasse: 527.2; Kristallgröße:  $0.24 \times 0.10 \times 0.22$  mm;  $a = 12.294(1)$ ,  $b = 11.050(1)$ ,  $c = 14.054(1)$  Å;  $\beta = 95.40(1)^\circ$ ;  $V = 1900.7$  Å<sup>3</sup>;  $d_{\text{per}} = 1.84$  g cm<sup>-3</sup>;  $\mu = 62.37$  cm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 1016$  e;  $Z = 4$ , Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe:  $P2_1/c$  (Nr. 14); Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer;  $\lambda = 0.71069$  Å; Meßmethode:  $\omega$ -2 $\theta$ ; 11512 gemessene Reflexe ( $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ );  $[\sin \Theta/\lambda]_{\text{max}} = 0.70$  Å<sup>-1</sup>; analytische Absorptionskorrektur (min: 1.802 max: 4.334); 5543 unabhängige und 4214 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]; 286 verfeinerte Parameter; Schweratom-Methode; H-Atom-Positionen berechnet und in die Least-squares-Verfeinerung aufgenommen ( $U_{\text{iso}} = 0.085$  Å<sup>2</sup>);  $R = 0.026$ ,  $R_w = 0.028$  [ $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ]; max. Restelektronendichte: 1.04 e Å<sup>-3</sup>.

<sup>[a]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56129, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

*syn-4a*:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.70$  (1H, dd,  $^3J = 11.6$  und 6.2 Hz, 4-H), 5.65 (1H, dd,  $^3J = 11.6$  und 6.2 Hz, 5-H), 5.43 (1H, dd,  $^3J = 11.6$  und 7.0 Hz, 6-H), 5.40 (1H, dd,  $^3J = 11.6$  und 6.1 Hz, 3-H), 3.65 (1H, m, NCH), 3.40 und 3.30 (je 1H, je m, diastereotope  $\text{OCH}_2$ ),

Tab. 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2$ ] von *anti*-**4c**;  $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$ 

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
W	0.1823(1)	0.1868(1)	0.0387(1)	0.041(1)
O1	0.3108(3)	0.1664(3)	0.2438(2)	0.071(2)
O2	-0.0134(2)	0.0624(3)	0.1329(3)	0.085(2)
O3	0.0390(4)	0.2353(4)	-0.1579(3)	0.109(3)
O4	0.3849(3)	0.3251(3)	-0.0351(2)	0.070(2)
O5	0.0938(3)	0.4340(3)	0.1076(3)	0.086(2)
O6	0.3096(2)	-0.2540(2)	-0.1140(2)	0.053(2)
N	0.2440(2)	0.0028(2)	-0.0052(2)	0.042(2)
C1	0.2670(3)	0.1708(3)	0.1694(3)	0.049(2)
C2	0.0557(3)	0.1049(3)	0.0955(3)	0.055(2)
C3	0.0917(4)	0.2146(4)	-0.0891(4)	0.063(3)
C4	0.3125(3)	0.2738(3)	-0.0108(3)	0.048(2)
C5	0.1260(3)	0.3433(3)	0.0808(3)	0.057(2)
C6	0.2361(4)	-0.0983(4)	0.0621(3)	0.059(3)
C7	0.2837(3)	-0.0220(3)	-0.0824(3)	0.041(2)
C8	0.3107(3)	0.0485(3)	-0.1687(2)	0.043(2)
C9	0.4372(3)	0.0390(3)	-0.1568(3)	0.047(2)
C10	0.4919(3)	0.0826(4)	-0.2407(3)	0.056(2)
C11	0.4740(4)	0.0417(4)	-0.3286(3)	0.063(3)
C12	0.3977(4)	-0.0506(4)	-0.3637(3)	0.063(3)
C13	0.3136(4)	-0.0963(3)	-0.3213(3)	0.054(2)
C14	0.2742(3)	-0.0662(3)	-0.2276(2)	0.043(2)
C15	0.3262(3)	-0.1337(3)	-0.1353(3)	0.043(2)
C16	0.4480(3)	-0.1005(3)	-0.1348(3)	0.047(2)
C17	0.2016(4)	-0.2991(4)	-0.1399(5)	0.073(3)
C18	0.1985(5)	-0.4287(5)	-0.1176(6)	0.091(4)

2.10 (1H, dd,  $^2J = 9.8$  Hz,  $^3J = 4.5$ , 8-*exo*-H), 2.08 (1H, „dd“,  $^3J = 6.1$  und 2.5 Hz, 2-H), 2.00 (1H, ddd,  $^3J = 10.0$ , 7.0 und 4.5 Hz, 7-H), 2.12 (1H, „dd“,  $^3J = 2.5$  Hz,  $^4J = 1.5$ , 1-H), 1.63 (1H, ddd,  $^2J = 9.8$  Hz,  $^3J = 10.0$ ,  $^4J = 1.5$ , 8-*endo*-H), 1.80–1.00 (10H, m, Cyclohexyl), 1.20 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 222.3$  und 215.3 [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>], 182.6 (C=N); 134.5, 129.0, 128.8, 126.5 (je CH, C-3 bis C-6); 97.5 (COEt), 76.7 [NCH, verbreitert,  $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 129$  Hz], 62.9 (OCH<sub>2</sub>); 44.3, 39.7, 34.7 (je CH, C-1, C-2, C-7); 32.0 (CH<sub>2</sub>, C-8); 31.7, 29.7, 26.0, 25.7, 25.3 (je CH<sub>2</sub>, Cyclohexyl), 15.3 (CH<sub>3</sub>, Et). — IR (Hexan):  $\nu(\%) = 2064.3$  cm<sup>-1</sup> (20), 1935.6 (100), 1926.0 (90), 1906.7 (50) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 463 (20) [ $\text{M}^+$ ], 379 (8), 351 (20), 323 (30) [ $\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$ ], 271 (20), 269 (30), 242 (25), 240 (23), 55 (100).

*anti*-**4a**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.73$  (1H, dd,  $^3J = 11.5$  und 6.2 Hz, 4-H), 5.71 (1H, dd,  $^3J = 11.6$  und 6.2 Hz, 5-H), 5.65 (1H, dd,  $^3J = 11.6$  und 7.0 Hz, 6-H), 5.40 (1H, dd,  $^3J = 11.5$  und 6.1 Hz, 3-H), 3.88 (1H, m, NCH), 3.00 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 2.70 (1H, „dd“,  $^3J = 2.5$  Hz,  $^4J = 1.5$ , 1-H), 2.65 (1H, ddd,  $^3J = 10.0$ , 7.0 und 4.5 Hz, 7-H), 2.50 (1H, „dd“,  $^3J = 6.1$  und 2.5 Hz, 2-H), 2.00 (1H, dd,  $^2J = 9.8$  Hz,  $^3J = 4.5$ , 8-*exo*-H), 1.59 (1H, ddd,  $^2J = 9.8$  Hz,  $^3J = 10.0$ ,  $^4J = 1.5$ , 8-*endo*-H), 1.80–0.90 (10H, m, Cyclohexyl), 0.84 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 212.2$  und 215.5 [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>], 184.0 (C=N); 135.3, 130.6, 128.9, 127.0 (je CH, C-3 bis C-6); 99.0 (COEt), 69.4 (NCH, verbreitert), 63.5 (OCH<sub>2</sub>); 44.3, 35.4, 33.5 (je CH, C-1, C-2, C-7); 32.3 (CH<sub>2</sub>, C-8); 31.3, 29.5, 26.4, 25.7, 25.3 (je CH<sub>2</sub>, Cyclohexyl), 15.4 (CH<sub>3</sub>, Et).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{CrNO}_6$  (463.5) Ber. C 59.61 H 5.44 N 3.02  
Gef. C 59.38 H 5.54 N 3.02

Pentacarbonyl[9-ethoxy-10-syn-cyclohexyliminotricyclo[5.3.0.0<sup>2,9</sup>]-deca-3,5-dien-*N*]wolfram(0) (*syn*-**4b**) und Pentacarbonyl[9-ethoxy-10-anti-cyclohexyliminotricyclo[5.3.0.0<sup>2,9</sup>]-deca-3,5-dien-*N*]wolfram(0) (*anti*-**4b**): In einem 20-ml-Zentrifugenglas tropft man zu 486 mg (1.00 mmol) **1b** in 4 ml Petrolether bei 0°C unter lebhaftem

Rühren innerhalb von 5 min eine Lösung von 109 mg (1.00 mmol) **2a** in 2 ml Petrolether. Es tritt eine deutliche Farbaufhellung nach Hellgelb ein, wobei sich nach kurzer Zeit gelbe Kristalle von *syn*-**4b** abscheiden [450 mg, 76%, gelbe Kristalle aus Dichlormethan/Petrolether (1:10), Schmp. 97–101°C, Zers.,  $R_f = 0.40$  in Petrolether/Dichlormethan (3:1)]. Diese werden durch Zentrifugieren sofort abgetrennt und mit 2 ml Petrolether gewaschen. In der Mutterlauge befindet sich *anti*-**4b**, das bei 20°C innerhalb 1 h auskristallisiert [90 mg, 17%, gelbe Kristalle aus Dichlormethan/Petrolether (1:10), Schmp. 106°C,  $R_f = 0.45$  in Petrolether/Dichlormethan (3:1)].

*syn*-**4b**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.68$  (1H, dd,  $^3J = 11.6$  und 6.2 Hz, 4-H), 5.65 (1H, dd,  $^3J = 11.6$  und 6.2 Hz, 5-H), 5.53 (1H, dd,  $^3J = 11.6$  und 7.0 Hz, 6-H), 5.40 (1H, dd,  $^3J = 11.6$  und 6.1 Hz, 3-H), 3.70 (1H, m, NCH), 3.35 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 2.03 (1H, dd,  $^2J = 9.8$  Hz,  $^3J = 4.5$ , 8-*exo*-H), 2.13 (1H, „dd“,  $^3J = 6.1$  und 2.5 Hz, 2-H), 2.09 (1H, ddd,  $^3J = 10.0$ , 7.0 und 4.5 Hz, 7-H), 2.12 (1H, „dd“,  $^3J = 2.5$  Hz,  $^4J = 1.5$ , 1-H), 1.63 (1H, ddd,  $^2J = 9.8$  Hz,  $^3J = 10.0$ ,  $^4J = 1.5$ , 8-*endo*-H), 1.80–1.00 (10H, m, Cyclohexyl), 1.20 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 202.9$  und 199.1 [1:4, W(CO)<sub>5</sub>], 182.6 (C=N); 134.2, 128.6, 128.5, 126.8 (je CH, C-3 bis C-6); 97.6 (COEt), 79.6 (NCH, verbreitert), 62.8 (OCH<sub>2</sub>); 43.9, 39.0, 34.0 (je CH, C-1, C-2, C-7); 32.3 (CH<sub>2</sub>, C-8); 31.9, 29.6, 25.6, 25.3, 25.1 (je CH<sub>2</sub> von Cyclohexyl), 15.1 (CH<sub>3</sub> von Et). — IR (Hexan):  $\nu(\%) = 2068.3$  cm<sup>-1</sup> (20), 1968.7 (7), 1929.6 (100), 1921.5 (95), 1906.7 (50) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 595 (20) [ $\text{M}^+$ ,  $^{184}\text{W}$ ], 567 (10), 539 (10), 511 (30), 483 (20), 455 (30), 388 (20), 343 (20), 289 (40), 268 (40), 242 (50), 55 (100).

*anti*-**4b**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.79$  (1H, dd,  $^3J = 11.5$  und 6.2 Hz, 4-H), 5.70 (1H, dd,  $^3J = 11.6$  und 6.2 Hz, 5-H), 5.65 (1H, dd,  $^3J = 11.6$  und 7.0 Hz, 6-H), 5.42 (1H, dd,  $^3J = 11.5$  und 6.1 Hz, 3-H), 3.93 (1H, m, NCH), 3.05 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 2.70 (1H, „dd“,  $^3J = 2.5$  Hz,  $^4J = 1.5$ , 1-H), 2.65 (1H, ddd,  $^3J = 10.0$ , 7.0 und 4.5 Hz, 7-H), 2.40 (1H, „dd“,  $^3J = 6.1$  und 2.5 Hz, 2-H), 2.03 (1H, dd,  $^2J = 9.8$  Hz,  $^3J = 4.5$ , 8-*exo*-H), 1.63 (1H, ddd,  $^2J = 9.8$  Hz,  $^3J = 10.0$ ,  $^4J = 1.5$ , 8-*endo*-H), 1.80–1.00 (10H, m, Cyclohexyl), 0.90 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 201.5$  und 199.5 [1:4, W(CO)<sub>5</sub>], 185.6 (C=N); 134.3, 129.1, 128.4, 127.1 (je CH, C-3 bis C-6); 98.5 (COEt), 67.5 (NCH, verbreitert), 63.8 (OCH<sub>2</sub>); 42.5, 42.1, 34.7 (je CH, C-1, C-2, C-7); 34.5, 34.2, 31.0, 25.6, 25.5, 25.3 (CH<sub>2</sub>, C-10 und Cyclohexyl); 15.3 (CH<sub>3</sub>, Et). — IR (Hexan):  $\nu(\%) = 2068.3$  cm<sup>-1</sup> (20), 1964.8 (6), 1931.8 (100), 1921.5 (100), 1915.1 (90) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 595 (20) [ $\text{M}^+$ ,  $^{184}\text{W}$ ], 567 (10), 539 (15), 511 (25), 483 (20), 455 (30), 55 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_6\text{W}$  (595.3) Ber. C 46.41 H 4.23 N 2.35

*syn*-**4b**: Gef. C 46.59 H 4.23 N 2.57

*anti*-**4b**: Gef. C 46.45 H 4.30 N 2.40

Pentacarbonyl[9-ethoxy-10-syn-methyliminotricyclo[5.3.0.0<sup>2,9</sup>]-deca-3,5-dien-*N*]wolfram(0) (*syn*-**4c**) und Pentacarbonyl[9-ethoxy-10-anti-methyliminotricyclo[5.3.0.0<sup>2,9</sup>]-deca-3,5-dien-*N*]wolfram(0) (*anti*-**4c**): In einem 20-ml-Zentrifugenglas gibt man zu 486 mg (1.00 mmol) **1b** in 8 ml Petrolether bei 0°C unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 41 mg (1.00 mmol) **2b** in 2 ml Petrolether. Die Lösung wird dabei hellgelb. Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Kristalle von *syn*-**4c** ab [250 mg, 47%, Schmp. 113.5°C,  $R_f = 0.55$  in Petrolether/Aceton (20:1)]. In der Mutterlauge befindet sich *anti*-**4c** [230 mg, 44%, Schmp. 85°C,  $R_f = 0.65$  in Petrolether/Aceton (20:1)]. *anti*-**4c** lässt sich durch Chromatographie an Kieselgel [Säule 20 × 2 cm, Petrolether/Dichlormethan (4:1)] leicht isolieren, wohingegen *syn*-**4c** sich an Kieselgel rasch zersetzt.

*syn*-**4c**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.72$  (1H, dd,  $^3J = 11.5$  und 6.0 Hz, 4-H), 5.62 (1H, dd,  $^3J = 11.0$  und 6.0 Hz, 5-H), 5.53 (1H, dd,  $^3J =$

11.0 und 7.9 Hz, 6-H), 5.42 (1H, dd,  $^3J = 11.5$  und 6.1 Hz, 3-H), 3.33 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 2.93 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 2.03 (1H, dd,  $^2J = 9.8$  Hz,  $^3J = 4.5$ , 8-*exo*-H), 1.98 (1H, „dd“,  $^3J = 6.1$  und 2.5 Hz, 2-H), 1.85 (1H, ddd,  $^3J = 10.0$ , 7.9 und 4.5 Hz, 7-H), 1.80 (1H, „dd“,  $^3J = 2.5$  Hz,  $^4J = 1.5$ , 1-H), 1.52 (1H, ddd,  $^2J = 9.8$  Hz,  $^3J = 10.0$ ,  $^4J = 1.5$ , 8-*endo*-H), 1.00 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 202.9$  und  $199.7$  [1:4, W(CO)<sub>5</sub>], 184.1 (C=N); 134.4, 128.9, 128.5, 126.8 (je CH, C-3 bis C-6); 97.2 (COEt), 63.0 (OCH<sub>2</sub>), 53.8 (NCH<sub>3</sub>); 44.2, 35.0, 33.6 (je CH, C-1, C-2, C-7); 30.1 (CH<sub>2</sub>, C-10), 15.2 (CH<sub>3</sub>, Et). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2070.3 cm<sup>-1</sup> (20), 1970.6 (10), 1929.9 (100), 1925.1 (100), 1910.2 (50) [ $\nu$ (C=O)]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 527 (20) [M<sup>+</sup>, <sup>184</sup>W], 499 (20), 471 (30), 443 (15), 415 (25), 387 (20), 203 (20) [Ligand<sup>+</sup>], 174 (100) [203 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 143 (80), 115 (85), 112 (100), 103 (50), 91 (90).

**anti-4c:** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 5.80$  (1H, dd,  $^3J = 11.6$  und 6.0 Hz, 4-H), 5.69 (1H, dd,  $^3J = 11.0$  und 6.0 Hz, 5-H), 5.55 (1H, dd,  $^3J = 11.0$  und 8.0 Hz, 6-H), 5.44 (1H, dd,  $^3J = 11.6$  und 6.0 Hz, 3-H), 3.38 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.08 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 2.60 (1H, ddd,  $^3J = 8.5$ , 8.0 und 4.5 Hz, 7-H), 2.45 (1H, „dd“,  $^3J = 2.8$  Hz,  $^4J = 1.5$ , 1-H), 2.40 (1H, „dd“,  $^3J = 6.0$  und 2.8 Hz, 2-H), 2.03 (1H, dd,  $^2J = 9.8$  Hz,  $^3J = 4.5$ , 8-*exo*-H), 1.50 (1H, ddd,  $^2J = 9.8$  Hz,  $^3J = 8.5$ ,  $^4J = 1.5$ , 8-*endo*-H), 1.08 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 202.9$  und  $199.1$  [1:4, W(CO)<sub>5</sub>], 186.8 (C=N); 134.2, 129.3, 128.3, 127.2 (je CH, C-3 bis C-6); 98.5 (COEt), 64.4 (OCH<sub>2</sub>), 50.4 (NCH<sub>3</sub>); 42.4, 41.0, 34.5 (je CH, C-1, C-2, C-7); 31.0 (CH<sub>2</sub>, C-10), 15.3 (CH<sub>3</sub>, Et). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2069.4 cm<sup>-1</sup> (20), 1928.7 (100), 1918.0 (50) [ $\nu$ (C=O)]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 527 (20) [M<sup>+</sup>, <sup>184</sup>W], 499 (25), 471 (30), 443 (25), 415 (35), 387 (20), 203 (20) [Ligand<sup>+</sup>], 174 (80) [203 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], 143 (80), 115 (85), 112 (100), 103 (50), 91 (100).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub>W (527.2) Ber. C 41.01 H 3.25 N 2.66

**syn-4c:** Gef. C 41.21 H 3.15 N 2.82

**anti-4c:** Gef. C 41.11 H 3.20 N 2.73

**2-Ethoxy-1-methylamino-1,2,3,6-tetrahydroazulen (6c):** Von einer frisch bereiteten Lösung aus 158 mg (0.30 mmol) **4c** in 1 ml [D<sub>6</sub>]Benzol und 25 mg (0.30 mmol) [D<sub>5</sub>]Pyridin werden sowohl <sup>1</sup>H- als auch <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen. Dieselbe Probe wird nach 2 d bei 20°C erneut gemessen und enthält dann **4c** und **6c** in etwa gleichen Anteilen. Nach 20 min bei 80°C beträgt die Ausbeute an **6c** laut Integration (unter Bezug auf das Restprotonen-Signal des Lösungsmittels) über 90%. Anhand von DC-Tests [Petrolether/Dichlormethan (3:1), Vergleich mit authentischem Material] läßt sich zeigen, daß (gelbes) **4c** vollständig verbraucht und (gelbes) [D<sub>5</sub>]**5b** sowie sehr polares **6c** ( $R_f \approx 0.1$  in Dichlormethan) entstanden sind. **4c** und [D<sub>5</sub>]**5b** lassen sich trotz ähnlicher  $R_f$ -Werte durch ihre unterschiedliche Farbänderung bei Behandlung mit Iod-Dämpfen deutlich unterscheiden. Da **6c** an Kieselgel rasch hydrolysiert, wurde die Verbindung (in Lösung neben [D<sub>5</sub>]**5b**) anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (DR- und NOESY-Experimenten) identifiziert.

<sup>1</sup>H-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]:  $\delta = 7.05$  (1H, d,  $^3J = 9.5$  Hz, 8-H), 6.05 (1H, d,  $^3J = 9.4$  Hz, 4-H), 5.35 (1H, dt,  $^3J = 9.4$  und 6.5 Hz, 5-H), 5.25 (1H, dt,  $^3J = 9.5$  und 6.5 Hz, 7-H), 4.20 (1H, dd,  $^3J = 6.5$  und 3.7 Hz, 2-H), 3.60 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.20 und 3.10 (je 1H, je m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 2.65 und 2.50 (je 1H, je d eines AB-Systems,  $^2J = -17$  Hz,  $^3J = 6.5$  bzw. 0.5 Hz, 3-H<sub>2</sub>), 2.35 und 2.18 (je 1H, je dd eines AB-Systems,  $^2J = -13$  Hz,  $^3J = 6.5$  und 6.5 Hz, 6-H<sub>2</sub>), 1.15 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 207.0$  und  $199.2$  (1:4, *trans*- und *cis*-CO von {[D<sub>5</sub>]**5b**}), 174.3 (C=N), 151.6 und 140.2 (C-3a und C-8a); 126.7, 124.7, 123.8, 120.5 (je CH, C-4, C-5, C-7, C-8); 72.9 (C-2, CHOEt), 63.6 (OCH<sub>2</sub>), 40.1 (NCH<sub>3</sub>), 39.0 (C-6, CH<sub>2</sub>), 28.5 (C-3, CH<sub>2</sub>), 15.7 (CH<sub>3</sub>, Et).

**2-Ethoxy-1,2,3,6-tetrahydroazulen-1-on (7).** — a) Aus **6c:** Eine Lösung von 101 mg (0.05 mmol) **6c** (und **5b**; s.o.) in 3 ml Ether wird mit 1 ml 2 N Salzsäure unterschichtet. Man rührt 1 h bei 20°C, dekantiert und trocknet mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man dampft ein, nimmt in 3 ml Petrolether auf und trennt bei -15°C **5b** [gelbe Kristalle,  $R_f = 0.8$  in Petrolether/Dichlormethan (2:1)] durch Kristallisation ab. Die Mutterlauge enthält **6** [85 mg, 89%, farbloses Öl,  $R_f = 0.3$  in Dichlormethan/Ether (10:1)].

b) Aus *syn/anti-4*: 597 mg (1.00 mmol) eines *syn/anti*-Gemisches von **4b** (bzw. alternativ 527 mg, 1.00 mmol **4c**) in 2 ml Benzol werden mit 79 mg (1.00 mmol) Pyridin 8 h auf 70°C erwärmt. Nach dem Eindampfen (20°C/15 Torr) versetzt man den Rückstand mit 5 ml Ether und 3 Tropfen 2 N Salzsäure und rührt 6 h bei 20°C. Man neutralisiert mit NaHCO<sub>3</sub> und isoliert **7** (152 mg, 80%) wie unter a) angegeben.

c) Aus **9**: 190 mg (1.00 mmol) **9** werden in 1 ml [D<sub>6</sub>]Benzol und 84 mg (1.00 mmol) [D<sub>5</sub>]Pyridin 5 h bei 70°C erwärmt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Lösung zeigt Signale ausschließlich von **7**.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, die Bildung eines Addukts mit Benzol bewirkt starke anisotrope Signalverschiebungen, vgl. Spektrum in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.75$  (1H, d,  $^3J = 9.5$  Hz, 8-H), 5.85 (1H, d,  $^3J = 9.4$  Hz, 4-H), 5.25 (1H, dt,  $^3J = 9.4$  und 6.5 Hz, 5-H), 5.15 (1H, dt,  $^3J = 9.5$  und 6.5 Hz, 7-H), 4.12 und 3.52 (je 1H, je m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 3.72 (1H, dd,  $^3J = 6.5$  und 3.7 Hz, 2-H), 2.65 und 2.50 (je 1H, je d eines AB-Systems,  $^2J = -17$  Hz,  $^3J = 6.5$  bzw. 3.7 Hz, 3-H<sub>2</sub>), 2.08 (2H, dd,  $^3J = 6.5$  und 6.5 Hz, 6-H<sub>2</sub>), 1.20 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et); (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.45$  (1H, d,  $^3J = 9.5$  Hz, 8-H), 6.25 (1H, d,  $^3J = 9.4$  Hz, 4-H), 5.70 (1H, dt,  $^3J = 9.4$  und 6.5 Hz, 5-H), 5.45 (1H, dt,  $^3J = 9.5$  und 6.5 Hz, 7-H), 4.00 (1H, dd,  $^3J = 6.5$  und 3.7 Hz, 2-H), 3.90 und 3.60 (je 1H, je m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 3.10 und 2.70 (je 1H, je d eines AB-Systems,  $^2J = -17$  Hz,  $^3J = 6.5$  bzw. 3.7 Hz, 3-H<sub>2</sub>), 2.45 (2H, m, diastereotope 6-H<sub>2</sub>), 1.20 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 211.3$  (C=O), 162.3 (C-3a), 137.5 (C-8a); 128.8, 126.9, 122.3, 121.5 (je CH, C-4, C-5, C-7, C-8); 77.6 (C-2, CHOEt), 66.0 (OCH<sub>2</sub>), 36.9 (C-3), 28.2 (C-6), 15.3 (CH<sub>3</sub>, Et). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (%) = 1705.3 cm<sup>-1</sup> (100) [ $\nu$ (C=O)]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 190 (40) [M<sup>+</sup>], 175 (10), 162 (50), 161 (80), 147 (80), 133 (100), 105 (90).

**9-Ethoxytricyclo[5.3.0.0<sup>2,9</sup>]deca-3,5-dien-8-on (9):** In einem Glasautoklav aus Pyrex werden 354 mg (1.00 mmol) **1a** in 20 ml trockenem Ether unter 5 at CO bei 20°C mit UV-Licht bestrahlt (250 W, 300 nm) bis die Lösung fast farblos ist (ca. 5 h). Man kühlt auf -78°C, um Cr(CO)<sub>6</sub> (weitgehend) zu entfernen, filtriert die noch kalte Lösung rasch und dampft zur Gewinnung von **9** ein (180 mg, 95%, farbloses Öl, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu ca. 95% aus **9**, zu ca. 5% aus **7** besteht).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Zuordnung durch DR- und NOESY-Experimente):  $\delta = 6.00$ –5.80 (3H, m, 4-H, 5-H, 6-H), 5.75 (1H, dd,  $^3J = 11$  und 6 Hz, 3-H), 3.62 (2H, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 3.18 [1H, ddd,  $^3J = 7.0$ , 1.2;  $^4J$ („W“) = 3.8 und 1.2 Hz, 7-H], 2.95 [1H, ddd,  $^3J = 6.0$ , 4.0;  $^4J$ („W“) = 3.8 Hz, 2-H], 2.25 [1H, ddd,  $^2J = -6.9$ ,  $^3J = 4.0$ ,  $^4J$ („W“) = 1.2 Hz, 10-*anti*-H], 2.00 (1H, ddd,  $^3J = 4.0$ , 4.0, 1.2 Hz, 1-H), 1.83 (1H, d,  $^2J = -6.9$  Hz, 10-*syn*-H), 1.25 (3H, t, CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 201.2$  (C-8, C=O); 130.0, 128.5, 127.7, 126.8 (C-3 bis C-6); 100.5 (C-9, COEt), 65.5 (OCH<sub>2</sub>), 54.8 und 50.9 (C-7 und C-2, je CH), 42.5 (C-10, CH<sub>2</sub>), 25.5 (C-1, CH), 15.4 (CH<sub>3</sub>). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (%) = 1764.9 cm<sup>-1</sup> (100) [ $\nu$ (C=O)]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 190 (40) [M<sup>+</sup>], 175 (10), 162 (50), 161 (80), 147 (80), 133 (100), 105 (90).

[1] 58. Mitteilung: R. Aumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1141–1145.

[2] Übersichtsartikel: R. Aumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1512–1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1456–1467.

[3] [3a] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3801–3811. —

[3b] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 213–218.

- <sup>[4]</sup> <sup>[4a]</sup> L. Ghosez, J. Marchand-Brynaert, in *Iminium Salts in Organic Chemistry*, Teil 1 (Hrsg.: H. Böhme, H. G. Viehe), Wiley, New York, 1976, 421–532. — J. B. Falmagne, J. Escudero, S. Taleb-Sahraoui, L. Ghosez, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 926–931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 879–880. — <sup>[4b]</sup> Übersichtsartikel: B. B. Snider, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 793–811.
- <sup>[5]</sup> <sup>[5a]</sup> E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966–3973. — <sup>[5b]</sup> H. U. Reißig, *Organometallics in Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Werner, G. Erker), Springer Verlag Berlin, **1989**, S. 311–322. — <sup>[5c]</sup> M. Brookhart, W. B. Studabaker, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 411–432. — <sup>[5d]</sup> M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919–939. — <sup>[5e]</sup> W. D. Wulff, R. W. Kaisler, *Organometallics*, **1985**, *4*, 1461–1469. — <sup>[5f]</sup> C. K. Murray, D. C. Yang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5660–5662. — <sup>[5g]</sup> M. Buchert, W. Reißig, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2319–2320. — <sup>[5h]</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>[6]</sup> M. A. Sierra, L. A. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2335–2336.
- <sup>[7]</sup> R. Aumann, M. Runge, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 259–264.
- <sup>[8]</sup> M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.

[469/91]

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 137125-02-1 / **1b**: 137125-09-8 / **2a**: 931-53-3 / **2b**: 593-75-9 / **syn-4a**: 139758-91-1 / **anti-4a**: 139894-22-7 / **syn-4b**: 139758-92-2 / **anti-4b**: 139894-23-8 / **syn-4c**: 139758-93-3 / **anti-4c**: 139894-24-9 / **[D<sub>2</sub>]** **5b**: 138901-95-8 / **6c**: 139758-88-6 / **7**: 139758-89-7 / **9**: 139758-90-0