

Ernst Otto Fischer, Cornelius Gerhard Kreiter, Helmut Rühle und  
Karl Eberhard Schwarzzhans

## Zur Reaktion von Oxepinderivaten mit Eisenpentacarbonyl

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 13. Januar 1967)

Es wird über Umsetzungen von Oxepin, 2,7-Dimethyl-oxepin sowie 1-Benzoxepin mit Eisenpentacarbonyl unter UV-Bestrahlung berichtet. Die Strukturen der dabei erhaltenen diamagnetischen Metall- $\pi$ -Komplexe  $(C_8H_{10}O)Fe(CO)_3$  und  $(C_8H_{10}O)Fe_2(CO)_6$  aus 2,7-Dimethyl-oxepin sowie  $(C_{10}H_8O)Fe(CO)_3$  aus 1-Benzoxepin werden an Hand von NMR- und IR-Untersuchungen diskutiert.

Kürzlich berichteten wir über Eisentricarbonyl-Komplexe des Azepins und einiger Azepinderivate<sup>1)</sup>. Im Zusammenhang mit der Stabilisierung des Azepins durch  $\pi$ -Bindung an eine Übergangsmetallcarbonyl-Gruppe interessierte uns auch das Verhalten des Oxepinsystems<sup>2–4)</sup> gegenüber Eisenpentacarbonyl. Wir erwarteten analoge Bindungsverhältnisse wie in den Azepinkomplexen.

### Valenztautomerie des Oxepinsystems

<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Oxepin ergaben, daß eine temperaturabhängige, reversible Valenztautomerie zwischen Oxepin und Benzoloxid vorliegt<sup>5,6)</sup>. Bei den von uns gewählten Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Oxepinkomplexen (Bestrahlung mit UV-Licht) ist die Bildung weiterer Isomerisierungsprodukte des Oxepins, die eventuell zur Komplexbildung fähig sind, nicht ausgeschlossen.

2,7-Dimethyl-oxepin (1)<sup>3)</sup> und 1-Benzoxepin (2)<sup>4)</sup> zeigen keine Tendenz zur Bildung von Benzoloxidtautomeren. Bei 2,7-Dimethyl-oxepin scheinen die beiden Methylgruppen die Ausbildung der Epoxidstruktur sterisch zu hindern. Im 1-Benzoxepin müßte zur Verwirklichung des Benzoloxidtautomeren das benzoide System des an-kondensierten Sechsrings in ein energetisch weniger bevorzugtes chinoides übergehen.

1) E. O. Fischer und H. Rühle, Z. anorg. allg. Chem. **341**, 137 (1965).

2) E. Vogel, R. Schubart und W. A. Böll, Angew. Chem. **76**, 535 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 510 (1964).

3) E. Vogel, W. A. Böll und H. Günther, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 609.

4) F. Sondheimer und A. Shani, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3168 (1964).

5) H. Günther, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 4085.

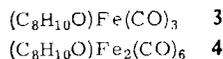
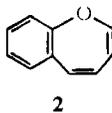
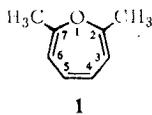
6) H. Günther, Illinois Institute of Technology NMR-Newsletter No. 84, Sept. 1965.

## Reaktion von 2,7-Dimethyl-oxepin mit Eisenpentacarbonyl

Die leichte Isomerisierung von Oxepin selbst läßt bei der Reaktion mit Eisenpentacarbonyl die Entstehung mehrerer verschiedener Komplexe als möglich erscheinen. Da jedoch bei den Umsetzungsbedingungen die Isomerisierung zu Phenol weitaus bevorzugt wird, ist die Bildung von Oxepinkomplexen stark benachteiligt. Aus dem Reaktionsgemisch, welches wir bei der Bestrahlung von Oxepin und Eisenpentacarbonyl erhielten, konnte in der Tat nur etwas gelbes Öl isoliert werden, dessen äußerst geringe Menge eine nähere Untersuchung verhinderte.

Günstigere Verhältnisse waren bei 2,7-Dimethyl-oxepin (1) und 1-Benzoxepin (2) gegeben, da hier eine leichte Isomerisierung zu Phenolderivaten nicht zu befürchten war. Die Reaktion von 1 mit Eisenpentacarbonyl in Tetrahydrofuran unter UV-Bestrahlung ergab ein Reaktionsgemisch, dessen chromatographische Auftrennung an neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Petroläther bis zu acht verschiedene Fraktionen erkennen ließ. Alle Fraktionen zeigten im IR-Spektrum das Vorliegen von Eisencarbonyl-Gruppen. Jedoch waren nur zwei in nennenswerter Menge zu isolieren. Wurde die Umsetzung in Petroläther durchgeführt, so fielen fast ausschließlich nur zwei gelbe, kristalline Substanzen an, die mit den vorgenannten identisch waren.

Mol.-Gewicht und Analysen ergeben für die beiden Komplexe die Formeln  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeO}_4$  (3) und  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_7$  (4). Beide Verbindungen, die erstere in erhöhtem Maße, sind luftempfindlich. Sie lösen sich gut in organischen Medien, in Chlorkohlenwasserstoffen geht eine nicht allzu rasche Zersetzung vor sich.



### 2,7-Dimethyl-oxepin-eisen(0)-tricarbonyl

Die Verbindung 3 zeigt im IR-Spektrum drei starke  $\nu\text{CO}$ -Banden bei 2028, 1942 und 1919/cm, die das Vorliegen einer Eisentricarbonyl-Gruppe beweisen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum besteht aus 5 Signalen bei  $\tau$  4.05, 4.42, 6.82, 8.75 und 9.07, deren Intensitäten sich wie 1 : 1 : 2 : 3 : 3 verhalten. Dagegen zeigt das freie 2,7-Dimethyl-oxepin Signale bei 4.15, 4.7 und 8.17 mit den Intensitäten 2 : 2 : 6. Diese können den olefinischen Protonen in 4.5- und 3.6-Stellung sowie den Protonen der beiden Methylgruppen zugeordnet werden. Wie aus dem Auftreten von 5 Signalen im Spektrum von 3 ersichtlich ist, muß die Symmetrie des freien Oxepinsystems im Komplex verringert sein. Als plausibelste Struktur für 3 erscheint uns ein Oxepinsystem, welches mit zwei benachbarten Doppelbindungen je eine  $\pi$ -Bindung zum Zentralatom der Eisentricarbonyl-Gruppe betätigt. Für einen solchermaßen gebundenen Ligand wäre erfahrungsgemäß folgendes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu erwarten:

Im Vergleich zum freien 2,7-Dimethyl-oxepin sollten die Signale der Protonen in 3,4,5-Stellung um etwa 1–3 ppm nach höheren Feldstärken verschoben sein. Das Proton in 6-Stellung hingegen sollte keine Änderung seiner Abschirmung erfahren. Nimmt man jedoch außer der normalen  $\pi$ -Bindung des Diensystems eine geringfügige

zusätzliche Wechselwirkung des Zentralmetalls mit dem Ringsauerstoff an, so könnte eine damit verbundene Störung der Dien-Metall-Bindung zu einer geringeren Beeinflussung der Abschirmung des Protons in 5-Stellung durch die Komplexbindung führen.

Weniger wahrscheinlich dürfte die Isomerisierung des Oxepinsystems im Komplex **3** zu einem Benzoxid- oder 2-Oxa-bicyclo[3.2.0]heptadien-(3.6)-System sein. Die Komplexbindung müßte in diesen Fällen jeweils von einer Doppelbindung und dem Sauerstoff ausgehen, da das IR-Spektrum bei 1634/cm eine Bande zeigt, die einer freien C=C-Doppelbindung zukommen dürfte. Ein sicherer Ausschluß einer derartigen Isomerisierung des Oxepinsystems im Komplex ist jedoch auf Grund der IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht möglich.

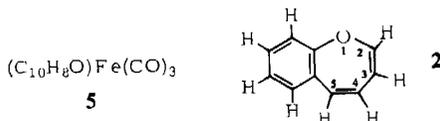
### 2.7-Dimethyl-oxepin-dieisen(0)-hexacarbonyl

Bei Verbindung **4**, die in größeren Ausbeuten als **3** erhalten wird, liegt unseres Erachtens nach erstmals völlig gesichert ein 7-Ringheterocyclen-dieisen-hexacarbonyl vor.

**4** zeigt in n-Hexan insgesamt sechs  $\nu\text{CO}$ -Banden bei 2079, 2041, 2008, 1996, 1988 und 1980/cm. Sie beweisen das Vorliegen zweier verschieden gebundener Eisentricarbonyl-Gruppen. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen sechs Signale bei  $\tau$  5.15, 5.25, 6.07, 7.35, 7.80 und 8.43 mit den relativen Intensitäten 1 : 1 : 1 : 3 : 3 : 1. Die Tatsache, daß sämtliche Olefinprotonensignale unterschiedlich stark nach höheren Feldstärken verschoben sind, schließt eine Bis- $\pi$ -Allylstruktur, wie sie für einige Cycloheptatrien-dieisen(0)-hexacarbonyle vorgeschlagen wurde<sup>7)</sup>, aus. Plausibel erscheint eine Komplexbindung von zwei benachbarten Doppelbindungen zu einer, und der dritten Doppelbindung und eines einsamen Elektronenpaars des Sauerstoffatoms zur zweiten Eisentricarbonyl-Gruppe.

### Reaktion von 1-Benzoxepin mit Eisenpentacarbonyl

Bei der UV-Bestrahlung von 1-Benzoxepin (**2**) und Eisenpentacarbonyl in Petroläther resultieren nach Chromatographie an neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Sublimation bei etwa 80° im Hochvakuum gelbe Kristalle der Zusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{FeO}_4$  (**5**).



In n-Hexan treten im IR-Spektrum bei 2058, 2000 und 1986/cm drei starke  $\nu\text{CO}$ -Banden, wiederum typisch für eine Eisentricarbonyl-Gruppe, auf. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des freien 1-Benzoxepins<sup>4)</sup> weist neben dem komplizierten Multiplett der 4 Benzolprotonen bei  $\tau$  2.50–3.20 vier gleichintensive Signale bei  $\tau$  3.37, 3.79, 4.03 und 4.60 auf, die den Protonen in den Stellungen 2, 5, 3 und 4 zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten betragen  $J_{4,5} = 5.5$ ,  $J_{3,4} = 5.5$  und  $J_{2,3} = 11.0$  Hz. Im Falle

<sup>7)</sup> G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Pettit und R. Collins, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3590 (1964).

des Eisentricarbonyl-Komplexes erscheint das Multiplett der vier benzenischen Protonen zwischen  $\tau$  2.67 und 3.4. Die vier Signale des Oxepinrings werden bei  $\tau$  3.85, 4.67, 5.35 und 5.93 beobachtet. Aus ihrer Aufspaltung kann die Zuordnung der Reihe nach zu den Protonen in den Stellungen 5, 3, 4 und 2 getroffen werden. Die Kopplungskonstanten ergeben sich zu  $J_{4,5} = 5.5$ ,  $J_{3,4} = 5.0$ ,  $J_{2,3} = 7.5$ ,  $J_{3,5} = 1.9$  und  $J_{2,4} = 1.5$ .

Analog wie beim 2.7-Dimethyl-oxepin-Komplex (3) zwei, werden hier drei Olefin-signale nach höheren Feldstärken verschoben, während das Signal des Protons 5 praktisch keine Veränderung der Abschirmung erfährt. Die Veränderungen der Kopplungskonstanten sprechen für eine starke  $\pi$ -Bindung der Doppelbindung zwischen den C-Atomen in 2- und 3-Stellung und für eine weniger ausgeprägte für die zweite Doppelbindung. Die relativ großen Werte für  $J_{3,5}$  und  $J_{2,4}$ , die im freien 1-Benzoxepin gar nicht beobachtbar sind, sprechen für eine Lage der zwei Doppelbindungen in einer Ebene. Offenbar tritt generell im komplexgebundenen Oxepin-system zu der üblichen  $\pi$ -Bindung des konjugierten Diensystems an das Zentralmetall eine zusätzliche Wechselwirkung mit dem Ringsauerstoffatom auf.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für wertvolle Sachbeihilfen.

## Beschreibung der Versuche

Die verwendeten Lösungsmittel waren absolut und stickstoffgesättigt. Silicagel und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden bei  $140^\circ$  3 Stdn. bzw. bei  $180^\circ$  6 Stdn. i. Hochvak. ausgeheizt und anschließend unter Stickstoff aufbewahrt. 2.7-Dimethyl-oxepin (1)<sup>2,3</sup> und 1-Benzoxepin (2)<sup>4</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt und an Hand ihrer  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifiziert. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21, die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gegen TMS als internen Standard mit einem NMR-Spektrometer A 60 der Varian Associates, Palo Alto, aufgenommen.

2.7-Dimethyl-oxepin-eisen(0)-tricarbonyl (3) und 2.7-Dimethyl-oxepin-dieisen(0)-hexacarbonyl (4): 2.7 g (22.15 mMol) 2.7-Dimethyl-oxepin (1) und 3.9 g (19.9 mMol) Eisenpentacarbonyl in 50 ccm Petroläther ( $40-80^\circ$ ) werden 22 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt (Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81 der Quarzlampen GmbH, Hanau), wobei 410 ccm  $\text{CO}$  abgespalten werden. Bei der Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. III) können mit Petroläther drei Zonen eluiert werden. Zone 1 wird verworfen. Das aus Zone 2 erhaltene rote Öl ergibt aus Pentan 20 mg 3, das ab  $80^\circ$  sintert und bei  $84-86^\circ$  schmilzt (Zers.). Die Kristalle lassen sich bei  $30^\circ$  i. Hochvak. sublimieren.

IR (KBr): 3039 w-m, 2941 w-m, 2874 w-m, 2825 w-m, 2028 ss, 1942 ss, 1919 ss, 1634 w, br, 1493 w, 1464 m, 1430 m, br, 1391 w-m, 1357 w, 1309 s, 1264 ss, 1205 w-m, 1185 w, 1170 w-m, 1133 m, 1122 m, 1056 s, 1016 m, 986 w-m, 956 w, 928 m, 892 m-s, 880 m, sh, 806 m, 789 s, 695/cm m-s.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeO}_4$  (262.1) Ber. C 50.42 H 3.85 Fe 21.31 O 24.42

Gef. C 50.20 H 4.60 Fe 19.80 O 25.90

Mol.-Gew. 278 (osmometr. in Benzol)

Zone 3 gibt aus Pentan 100 mg 4 vom Schmp.  $96-97^\circ$ , das sich i. Hochvak. bei  $60-80^\circ$  sublimieren läßt.

IR (KBr): 3039 w, 3003 w, sh, 2933 w, sh, 2899, w, sh, 2841 w, sh, 2066 ss, 2012 ss, 1980 ss, br, 1695 s, 1477 s, 1439 m, 1420 m, 1389 m, 1377 m, 1355 m—s, 1295 s, 1224 s, 1167 ss, 1124 m, 1080 m, 1028 m, 1013 w, sh, 994 w—m, 952 m, 928 m, 907 w, 891 m, 853 m, 728/cm w.

$C_{14}H_{10}Fe_2O_7$  (401.9) Ber. C 41.84 H 2.51 Fe 27.79 O 27.87  
Gef. C 42.07 H 2.42 Fe 27.50 O 28.10  
Mol.-Gew. 411 (osmometr. in Benzol)

*1-Benzoxepin-eisen(0)-tricarbonyl* (5): 2.1 g (14.56 mMol) *1-Benzoxepin* (2) und 4.0 g (20.4 mMol)  $Fe(CO)_5$  in 100 ccm Petroläther werden 15 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt, wobei sich 500 ccm CO entwickeln. Die erhaltene Lösung wird über Filterflocken filtriert und an  $Al_2O_3$  (Akt.-St. III) mit Petroläther chromatographiert. Beim Abziehen des Lösungsmittels fallen hellgelbe Nadeln aus, die i. Hochvak. bei 80–90° sublimiert werden. Ausb. 0.925 g (22.4%), Schmp. 116–117°.

IR (KBr): 2994 w, 2049 ss, 1961 ss, 1575 m, 1488 m, 1462 m, 1425 m, 1408 w, 1362 m, 1314 m, 1266 s, 1247 s, 1227 m, 1178 w, 1119 w, 1109 m, 1036 m, 997 m, 972 m, 955 s, br, 948 s, sh, 916 w—m, 867 m, 849 w—m, 813 m, 760 ss, 734 w, 722 m, 678/cm m, br.

$C_{13}H_8FeO_4$  (284.1) Ber. C 55.07 H 2.84 Fe 19.66 O 22.53  
Gef. C 54.97 H 2.87 Fe 19.45 O 22.75  
Mol.-Gew. 280 (osmometr. in Benzol)

[23/67]