

Gerhard E. Herberich und Horst Müller

Nachbargruppen-Beteiligung und Ringerweiterung bei Heterolysen in der Tricarbonyl-cyclopentadien-eisen-Reihe^{1,2)}

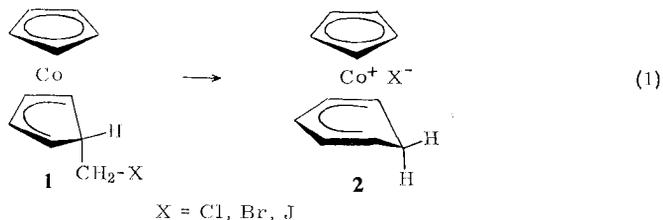
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München (Eingegangen am 26. Mai 1971)

Tricarbonyl-[5-endo-methyl-5-exo-tosyloxymethyl-cyclopentadien]-eisen (**3a**) heterolysiert in $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{wäßr. HBF}_4$ bei 30° unter Nachbargruppen-Beteiligung der Cyclopentadien-eisen-Gruppierung und Ringerweiterung. Das gebildete Tricarbonyl-[1-methyl-cyclohexadienyl]-eisen-Kation wird als Hexafluorophosphat **4** mit 80% Ausb. isoliert. Im Gegensatz dazu wird das zu **3a** geometrisch isomere Tricarbonyl-[5-exo-methyl-5-endo-tosyloxymethyl-cyclopentadien]-eisen (**3b**) im gleichen Medium langsam zersetzt unter Bildung von CO und Fe^{2+} -Salz; komplexe Produkte konnten nicht gefunden werden.

Neighbouring Group Participation and Ring Expansion in the Heterolyses of Tricarbonylcyclopentadieneiron Derivatives

Heterolysis of tricarbonyl[5-endo-methyl-5-exo-(tosyloxymethyl)cyclopentadiene]iron (**3a**) in $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{aqueous HBF}_4$ at 30° leads to the tricarbonyl(1-methylcyclohexadienyl)iron cation resulting from neighbouring group participation of the cyclopentadiene iron moiety and ring expansion. The cation is isolated as hexafluorophosphate **4** in 80% yield. In contrast, the geometrical isomer tricarbonyl[5-exo-methyl-5-endo-(tosyloxymethyl)cyclopentadiene]iron (**3b**) is slowly decomposed under the same conditions producing CO and Fe^{2+} salt; no complex product could be detected.

In früheren Mitteilungen³⁻⁵⁾ haben wir eine neuartige Umlagerung beschrieben: Die 5-exo-Halogenmethyl-Derivate des Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalts



1) X. Mittell. über „Untersuchungen zur Reaktivität organometallischer Komplexe“; IX. Mittell.: siehe l. c. 2).

2) H. Müller und G. E. Herberich, Chem. Ber. **104**, 2772 (1971), vorstehend.

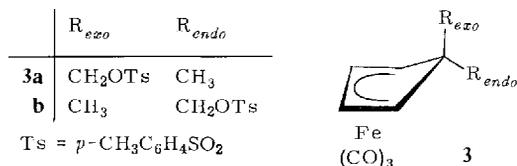
3) G. E. Herberich und J. Schwarzer, Angew. Chem. **81**, 153 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 143 (1969).

4) G. E. Herberich und J. Schwarzer, Chem. Ber. **103**, 2016 (1970).

5) G. E. Herberich, G. Greiß und H. F. Heil, J. organomet. Chem. **22**, 723 (1970).

heterolisieren unter Nachbargruppen-Beteiligung der Cyclopentadien-kobalt-Gruppierung und Ringerweiterung zu Cyclopentadienyl-cyclohexadienyl-kobalt-Salzen.

Man kann vermuten, daß es sich bei der Reaktion (1) um das erste Beispiel eines allgemeinen Typs molekularer Umlagerungen handelt. Eine erste, bemerkenswerte Verallgemeinerung führte bereits zur Darstellung von Cyclopentadienyl-[*B*-phenylborinato]-kobalt-Salzen⁶⁾ und weiteren Borinato-kobalt-Komplexen⁷⁾, die die ersten Derivate des unbekanntes Borins („Borabenzol“, C₅H₅B) sind. Eine weitere Verallgemeinerung erwarteten wir von der Untersuchung der geometrischen Isomeren **3a** und **b**, deren Synthese in der vorstehenden Arbeit²⁾ beschrieben ist. Dabei erhofften



wir insbesondere Einblick in die sterischen Voraussetzungen für die Nachbargruppen-Beteiligung der Cyclopentadien-Metall-Gruppierung bei der Heterolyse von Komplexen wie **1** und **3a** oder **b**.

I. Heterolyseversuche

Die Reaktivität der geometrisch isomeren Tosylate **3a** und **b** wurde in Lösungsmitteln verschiedener Ionisierungskraft (Tab. 1) untersucht. Im Aceton/Wasser-Gemisch (2:1) wird das „*exo*-Tosylat“ **3a** bei 30° in einem Tag fast quantitativ zersetzt. Das isolierte, weißliche, ätherunlösliche Produkt zeigt im IR-Spektrum keine ν_{CO}-Banden; es ist wasserlöslich und gibt mit K₄[Fe(CN)₆] eine Fällung von Berliner Blau. Danach handelt es sich um einfaches Fe²⁺-Salz. Dagegen erfährt das „*endo*-Tosylat“ **3b** im gleichen Solvens bei 50° in zwei Tagen keine Veränderung.

Tab. 1. Heterolyseversuche

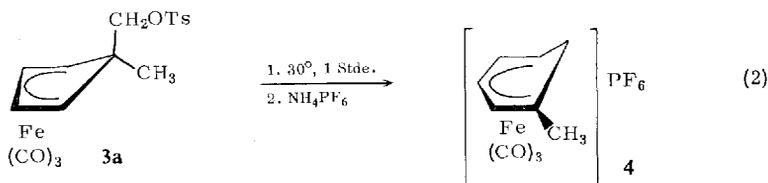
	Aceton/Wasser (2:1)	Dioxan/Wasser (4:1)	Ameisensäure 100%	Acetanhydrid/30proz. wäbr. HBF ₄ (4:1)
3a	30°, 1 Tag Zers.	50°, 1 Tag Zers.	nicht untersucht	30°, 1 Stde. Umlagerung
3b	50°, 2 Tage keine Reaktion	60°, 2 Tage keine Reaktion	40°, 17 Stdn. teilweise Zers.	30°, langsam fortschreitende Zers.

Im Dioxan/Wasser-Gemisch verhalten sich beide Isomere analog. In der stärker ionisierenden absol. Ameisensäure reagiert bei 40° auch **3b**. Nach 17 Stdn. werden noch 20% unumgesetztes **3b** neben dem schon erwähnten Fe²⁺-Salz isoliert; komplexe Produkte, etwa einer Formolyse, wurden nicht gefunden. Diese Versuche zeigen immerhin deutlich, daß **3a** unter ionisierenden Bedingungen wesentlich reaktiver als **3b** ist.

⁶⁾ G. E. Herberich, G. Greiß und H. F. Heil, Angew. Chem. **82**, 838 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 805 (1970).

⁷⁾ Vorgetragen: Chemiedozententagung Hamburg, 17. 3. 71.

Um kürzere Reaktionszeiten und tiefere Temp. zu erreichen, wurde auch das stark ionisierende, nicht-nucleophile Lösungsmittelgemisch Acetanhydrid/30proz. wäbr. HBF_4 (4:1) verwendet. In diesem Medium reagiert das „*exo*-Tosylat“ **3a** nach Gleichung (2). Bei 30° entstand in Zeiten zwischen 30 Min. und 3 Stdn. bei nur



geringer Zersetzung ein gelbes, ätherunlösliches Salz, das sich aus Wasser mit wäbr. NH_4PF_6 -Lösung als Hexafluorophosphat **4** mit 80% Ausb. fällen ließ. **4** zeigt im ν_{CO} -Bereich des IR-Spektrums das typische Muster einer Tricarbonyl-Metall-Gruppe, nämlich eine scharfe, intensive Bande bei $2110/\text{cm}$ und eine breite, sehr intensive Bande bei $2057/\text{cm}$. Diese Banden treten beim unsubstituierten Kation in $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_7)]\text{BF}_4$ ⁸⁾ bei 2115 und $2053/\text{cm}$ auf⁹⁾. Die Konstitution des 1-Methyl-cyclohexadienyl-Liganden folgt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 2) von **4**, das sich völlig auf das Spektrum⁹⁾ des unsubstituierten Kations zurückführen läßt. Charakteristisch sind insbesondere die sehr verschiedene Abschirmung¹⁰⁾ von 6-H_{endo} und 6-H_{exo} , die verschiedene Kopplung von 5-H mit 6-H_{endo} (6.0 Hz) und 6-H_{exo} (1 Hz ?) sowie die Kopplung von 16 Hz zwischen 6-H_{endo} und 6-H_{exo} . Die gleichen Eigen-tümlichkeiten finden sich auch bei $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_7)]$ -Salzen³⁾ und ihren Derivaten⁵⁾.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (60 MHz , 20°)

Signal ^{a)}	relat. Int.	Zuordnung	Kopplungskonstanten in Hz
3.32 t (2.66 t) ^{b)}	1	3-H	$ J_{2,3} \approx J_{3,4} \approx 5.5$ (5.5) ^{b)}
4.13 d	1	2-H	$ J_{2,3} = 5.0$
3.82 t (4.08 t)	1	4-H	$ J_{3,4} \approx J_{4,5} \approx 6.0$ (6.0)
5.50 t ^{c)} (5.66 t)	1	5-H	$ J_{4,5} \approx J_{5,6\text{endo}} \approx 6.5$ (6.0)
8.07 s	3	CH_3	
6.84 dd (6.98 dt)	1	6-H_{endo}	$ J_{6\text{endo},6\text{exo}} = 16$ (16), $ J_{5,6\text{endo}} = 6.0$ (6.5)
7.62 d ^{c)} (7.98 d)	1	6-H_{exo}	

^{a)} τ -Werte, gemessen gegen internes TMS, und Multiplizität.

^{b)} In Klammern Werte von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_7)]\text{BF}_4$, gemessen in flüssigem SO_2 ⁹⁾.

^{c)} Weitere Aufspaltungen in der Größenordnung von 1 Hz werden beobachtet.

In scharfem Gegensatz zu **3a** reagiert das geometrisch isomere „*endo*-Tosylat“ **3b** auch im Lösungsmittelgemisch Acetanhydrid/30proz. wäbr. HBF_4 und bei 30° lediglich unter langsamer Zersetzung. Komplexe Produkte, die an ihrer Farbe und durch ν_{CO} -Banden leicht zu erkennen wären, treten nicht auf. Die Freisetzung von

⁸⁾ E. O. Fischer und R. D. Fischer, Angew. Chem. **72**, 919 (1960).

⁹⁾ D. Jones, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1962**, 4458.

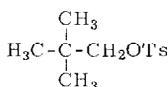
¹⁰⁾ Für eine Diskussion der Ursachen siehe I. U. Khand, P. L. Pauson, und W. E. Watts, J. chem. Soc. [London] **C 1969**, 2024.

Fe^{2+} wurde oxidimetrisch kontrolliert; sie erfolgt wahrscheinlich als Reaktion 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von grob 2,8 Stdn. und ist damit um Größenordnungen langsamer als die Heterolyse (2). Unsere Versuche sagen nichts darüber, ob in dem stark sauren Medium primär Zersetzung von **3b** eintritt, oder ob Heterolyse zu einem instabilen Kation die beobachtete Zersetzung nach sich zieht; das Schicksal des freigesetzten organischen Rests wurde nicht untersucht.

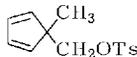
II. Diskussion

Mit den beschriebenen Versuchen haben wir ein neues Beispiel einer Nachbargruppen-Beteiligung und Ringerweiterung erreicht. Zugleich haben wir in Übereinstimmung mit einer früheren Voraussage⁴⁾ zeigen können, daß der zur Umlagerung führende Nachbargruppen-Effekt nur wirksam ist, wenn die Halogenmethyl- bzw. Tosyloxymethyl-Gruppe im Komplex wie in **1** und **3a** die *exo*-Stellung einnimmt.

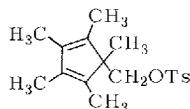
Die Erklärung dieses Befundes geht von einem Vergleich der Tosylate **5–7** und der Komplexe **3a** und **b** aus. Die Heterolyse der C—O-Bindung, welche geschwindigkeitsbestimmend bei Solvolysen nach dem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus ist, erfolgt beim Tetramethyl-Derivat **7** des Liganden **6** um den Faktor 10^8 schneller als beim reaktionsträgen Neopentyltosylat **5**¹¹⁾. Diese Beschleunigung beruht auf der Wechselwirkung



5



6



7

zwischen den π -Elektronen des Diensystems und dem leeren, überwiegend am C-Atom lokalisierten σ^* -Orbital der heterolysierenden C—O-Bindung. Die Heterolyse von **7** (oder **6**) kann daher auch als S_{Ei} -Angriff der Tosyloxymethyl-Gruppe am Diensystem beschrieben werden. Durch die Komplexbildung werden die räumliche und elektronische Struktur¹²⁾ und damit auch der Nachbargruppen-Effekt des Cyclopentadien-Liganden modifiziert. Darüber hinaus wird im Komplex die *endo*-Seite des Liganden **6** durch das Metall sterisch abgeschirmt. Deshalb wird der Angriff der Tosyloxymethyl-Gruppe auf das Diensystem beim „*endo*-Tosylat“ **3b** sterisch blockiert, während er beim „*exo*-Tosylat“ **3a** durch die im Komplex nichtebene Struktur¹²⁾ des Cyclopentadien-Rings sterisch sogar günstiger als im freien Liganden **6** ist und zur Umlagerung führt.

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer danken wir für Institutsmittel. Ferner wurde diese Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

¹¹⁾ S. Winstein und M. Battiste, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5244 (1960).

¹²⁾ Einzelheiten und Literaturangaben siehe l. c. 4).

Beschreibung der Versuche

1. *Heterolyse von 3a*: Zu 117 mg (0.29 mMol) **3a** in 12 ccm *Acetanhydrid* tropft man unter Rühren und guter Kühlung 3 ccm 30proz. wäbr. HBF_4 -Lösung. Man rührt 1 Stde. bei 30° und zieht dann das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. weitgehend ab. Zugabe von 50 ccm Äther fällt rohes *Tricarbonyl-[1-methyl-cyclohexadienyl]-eisen-tetrafluorborat* als gelben, flockigen Niederschlag. Man filtriert, wäscht fünfmal mit je 5 ccm Äther und zweimal mit je 3 ccm Benzol. Das Salz wird dann in 4 ccm Wasser gelöst und in einen geringen Überschuß einer konz. NH_4PF_6 -Lösung filtriert. Die Fällung wird abfiltriert und fünfmal mit je 0.2 ccm Wasser gewaschen. Lösen in 3 ccm Aceton und Fällen mit Äther ergibt 87 mg (80%) mattgelbes *Tricarbonyl-[1-methyl-cyclohexadienyl]-eisen-hexafluorophosphat (4)*. Zers. ab 193°, löslich in Aceton, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Pentan.

IR (KBr): 3090 s, 2900 ss, 2840 ss, 2110 sst, 2057 sst br, 1531 s, 1466 ss, 1451 s, 1388 s, 1325 s, 1298 ss, 1172 ss, 1034 m, 1009 ss, 988 ss, 936 ss, 894 m, 837 sst sbr, 768 ss, 752 s, 742/cm ss.

$\text{FeC}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{]PF}_6$ (377.9) Ber. C 31.78 H 2.40 Fe 14.78 Gef. C 32.01 H 2.43 Fe 14.88

2. *Zersetzung von 3b*: Proben von 100–150 mg **3b** werden wie unter 1. behandelt. Nach vorgegebenen Zeiten wird das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. weitgehend entfernt. Dann versetzt man mit Äther und Wasser und trennt die Phasen. In der Wasserphase wird das Fe^{2+} oxidimetrisch mit 0.1 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung bestimmt (Tab. 3); typische Fällungsmittel für komplexe Kationen wie $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ - und NH_4PF_6 -Lösung ergeben keine Fällungen. Die organische Phase liefert beim Verjagen des Äthers einen halbfesten Rückstand, der zwischen 1800 und 2200/cm nur die ν_{CO} -Banden von **3b** aufweist. Aus wenig Äther erhält man beim Kühlen kristallines **3b**, wie Schmp. und IR-Spektrum zeigen.

Tab. 3. Freisetzung von Fe^{2+} aus **3b**

Reaktionsdauer (Stdn.)	Fe^{2+} (%), bezogen auf eingesetztes 3b	geschätzte Halbwertszeit (Stdn.)
0.75	16	3.0
2.00	44	2.4
3.25	53	3.0
18.0	90	—

[203/71]