

## Die entartete Valenztautomerie von Tricarbonyl(oxepin)eisen-Verbindungen sowie die Kristallstrukturanalyse eines Ketocarben-Fragmentierungsprodukts des 2,7-Dimethyloxepins

Rudolf Aumann\*, Heinz Aeverbeck und Carl Krüger

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster\*,  
D-4400 Münster, Orléans-Ring 23, und  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
D-4330 Mülheim-Ruhr, Lembkestraße 5

Eingegangen am 25. März 1975

Die lichtinduzierte Reaktion von Pentacarbonylisen mit Benzoloxid/Oxepin (1/2) liefert außer Benzol und Phenol ca. 3% kristallines Tricarbonyl(oxepin)eisen (3). Anhand dynamischer  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurde eine rasche entartete Valenztautomerie von 3 nachgewiesen. 2,7-Dimethyloxepin gibt bei Umsetzung mit Pentacarbonylisen, neben *o*-Xylol und 2,6-Dimethylphenol, 5% gelbes Tricarbonyl(2,7-dimethyloxepin)eisen (5) und ca. 1% rotes Hexacarbonyl[2-4- $\eta$ :5-6- $\eta$ -(7-oxo-3,5-octadien-2,2-diyl)]diseisen(*Fe-Fe*) (11). Für die entartete Valenztautomerie von 3 bzw. 5 wird ein mehrstufiger Reaktionsverlauf über dipolare Zwischenstufen diskutiert. 11 wurde anhand einer Kristallstrukturanalyse (C. K.) identifiziert; es enthält formal einen Ketocarben-Liganden.

### The Degenerate Valence Tautomerism of Tricarbonyl(oxepine)iron Compounds and the Crystal Structure Analysis of a Ketocarbene Fragmentation Product of 2,7-Dimethyloxepine

Benzene oxide/oxepine (1/2) on light-induced reaction with  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  gives benzene, phenole, and ca. 3% crystalline tricarbonyl(oxepine)iron (3). It was demonstrated by  $^1\text{H}$  n.m.r., that 3 undergoes a rapid degenerate valence isomerisation. 2,7-Dimethyloxepine on reaction with  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  leads to the formation of *o*-xylene, 2,6-dimethylphenol, 5% tricarbonyl(2,7-dimethyloxepine)iron (5), and ca. 1% hexacarbonyl[2-4- $\eta$ :5-6- $\eta$ -(7-oxo-3,5-octadiene-2,2-diyl)]diiron(*Fe-Fe*) (11). A multistep reaction involving dipolar intermediates is suggested for the degenerate valence isomerisation of 3 and 5. 11, which formally contains a ketocarbene ligand, has been identified by a crystal structure analysis (C. K.).

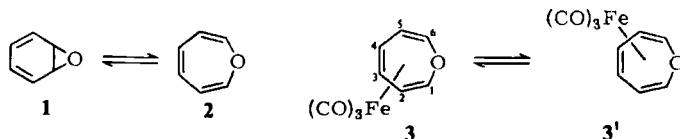
Arenoxide sind seit vielen Jahren sowohl in molekularbiologischer<sup>1)</sup> als auch quantenmechanischer<sup>2)</sup> Hinsicht von Interesse. Mitte der sechziger Jahre wurde der Grundkörper dieser Verbindungsklasse, das Benzoloxid (1) von Vogel et al. synthetisiert<sup>3)</sup> und ein valenztautomerer Gleichgewicht zwischen 1 und Oxepin (2) nachgewiesen<sup>3,4)</sup>.

<sup>1)</sup> D. M. Jerina, H. Yagi und J. W. Daly, *Heterocycles* 1, 267 (1973); D. M. Jerina und J. W. Daly, *Science* 185, 573 (1974).

<sup>2)</sup> A. Streitwieser jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, S. 280, Wiley, New York 1961.

<sup>3)</sup> E. Vogel, R. Schubart und W. A. Böll, *Angew. Chem.* 76, 535 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 3, 510 (1964); E. Vogel, W. A. Böll und H. Günther, *Tetrahedron Lett.* 10, 609 (1965); E. Vogel und H. Günther, *Angew. Chem.* 79, 429 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 6, 385 (1967).

<sup>4)</sup> R. Wehner und H. Günther, *Chem. Ber.* 107, 3149 (1974).



Im Zusammenhang mit metallinduzierten Valenzisomerisierungen des Cyclooctatetraenoxids<sup>5)</sup> untersuchten wir die Reaktion von Benzoloxid/Oxepin mit Pentacarbonyleisen.

### Tricarbonyl(oxepin)eisen (3)

Bei Tieftemperaturphotolyse ( $-60^{\circ}\text{C}$ ; Äther) von Pentacarbonyleisen in Gegenwart von Benzoloxid/Oxepin entstehen insgesamt 90% eines 2:1-Gemisches aus Benzol und Phenol sowie 3% gelbes 3. Wird die Photolyse bei  $25^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, so sinkt die Ausbeute an 3, obwohl diese Verbindung bis  $110^{\circ}\text{C}$  thermisch stabil ist. Wir nehmen daher an, daß Benzol, Phenol und 3 in Konkurrenz entstehen. Vermutlich greift das photochemisch erzeugte „ $\text{Fe}(\text{CO})_4$ “ bevorzugt am Sauerstoff des Epoxidrings an, wie dies von früheren Untersuchungen her bekannt ist<sup>5,6)</sup>. Die Fragmentierung des Primärprodukts führt unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  zu Benzol, unter Hydridwanderung zu Phenol. Bemerkenswert, da abweichend von der bekannten Photochemie des Benzoloxid/Oxepins<sup>7)</sup>, ist der hohe Anteil an Benzol im Produktgemisch.

Anhand dynamischer  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abb. 1, 2) konnten wir eine rasche wechselseitige Umlagerung der enantiomeren Moleküle 3 und 3' nachweisen.

Bei  $2.5^{\circ}\text{C}$  beobachtet man ein „Grenzspektrum“, aus dem die chemischen Verschiebungen der Protonenresonanzsignale sowie die Protonen-Kopplungskonstanten ermittelt wurden. Die durch Computer-Simulation mit dem Rechenprogramm LAOCOON III<sup>8)</sup> iterativ verfeinerten Parameter sind in Abb. 1 angegeben.  $J_{5,6} = 6.56 \text{ Hz}$  entspricht dem für Vinyläther zu erwartenden  $^3J_{\text{cis}} = 6.2 - 6.9 \text{ Hz}$ <sup>9)</sup>.  $J_{5,6} > J_{1,2}$  und  $J_{4,5} > J_{2,3}$  zeigen, daß der  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Rest an die Kohlenstoffatome 1–4 koordiniert ist, da die vicinalen Kopplungen in Olefinen bei Komplexbindung an einen  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Rest in der Regel um 1–3 Hz abnehmen<sup>10)</sup>. Beim Erwärmen der Probe tritt eine Linienverbreiterung und schließlich eine paarweise Koaleszenz der Resonanzsignale von 1-H mit 6-H, 2-H mit 5-H und 3-H mit 4-H ein. Weitere Erhöhung der Meßtemperatur führt zu einer Abnahme der Linienbreite und schließlich zu einem symmetrischen „Mittelwert-Spektrum“ vom Typ AA'XX'YY'. Die Vorgänge sind reversibel. Die NMR-Parameter des Hochtemperaturspektrums entsprechen den arithmetischen Mittelwerten der korrespondierenden Werte des Tieftemperaturspektrums, wenn man die Temperaturdrift der chemischen Verschiebungen berücksichtigt (Tab. 1). Dadurch ist gezeigt, daß das Hochtemperaturspektrum nicht auf das Vorliegen einer neuen, symmetrischen Komplexstruktur zurückzuführen ist.

<sup>5)</sup> R. Aumann und H. Aeverbeck, *J. Organomet. Chem.* **85**, C4–C6 (1975).

<sup>6)</sup> R. Aumann, K. Fröhlich und H. Ring, *Angew. Chem.* **86**, 309 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 275 (1974).

<sup>7)</sup> J. M. Holovka und P. D. Gardner, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 6390 (1967).

<sup>8)</sup> S. Castellano und A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.* **41**, 3863 (1964).

<sup>9)</sup> J. Feeney, A. Ledwith und L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2021.

<sup>10)</sup> H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 120, Thieme, Stuttgart 1973.

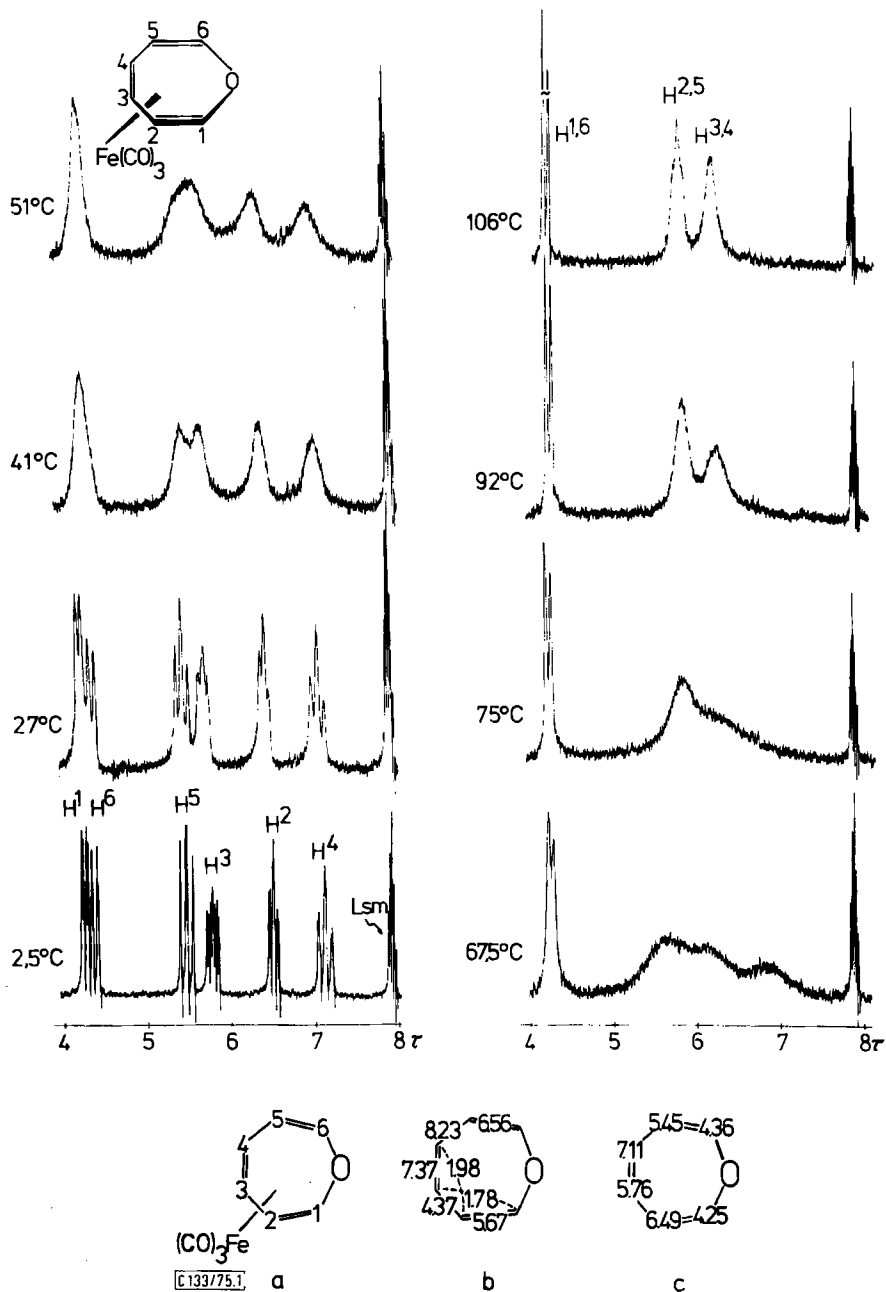


Abb. 1. Oben:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** bei verschiedenen Temperaturen (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ -Lösung, Lsm = Restprotonensignal des Lösungsmittels).

Unten: a) Bezifferung der Protonen, b) Kopplungskonstanten in Hz, c) chemische Verschiebungen der Protonen in  $\tau$  ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ -Lösung)

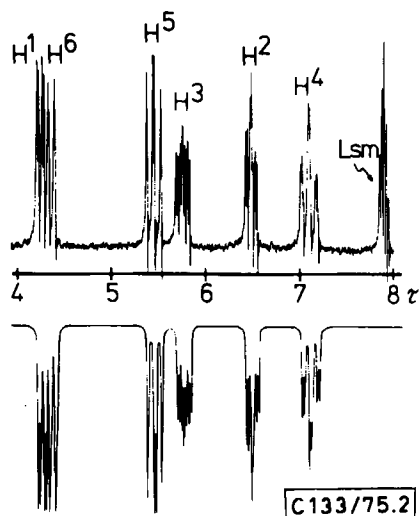


Abb. 2. Gemessenes und gerechnetes Grenzspektrum von 3 (vgl. Abb. 1)

Tab. 1. Vergleich der berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen des Hochtemperaturspektrums von 3

Koaleszierende Protonen	Chemische Verschiebungen in		
	a)	b)	c)
1-H, 6-H	4.31	4.23	4.22
2-H, 5-H	5.97	5.83	5.79
3-H, 4-H	6.44	6.16	6.17

a) Arithmetisches Mittel aus den chemischen Verschiebungen der entsprechenden Resonanzsignale des Tieftemperaturspektrums.

b) a korrigiert durch lineare Extrapolation der Temperaturdrift der Resonanzsignale.

c) Gemessene chemische Verschiebungen des Hochtemperaturspektrums.

Wir synthetisierten Tricarbonyl(2,7-dimethyloxepin)eisen (5), um im Koaleszenzbereich der Methylresonanzsignale die Aktivierungsenergie für die entartete Valenzisomerisierung  $5 \rightleftharpoons 5'$  abschätzen zu können.

### Tricarbonyl(2,7-dimethyloxepin)eisen (5)

Bei Tieftemperaturphotolyse von Pentacarbonyl-eisen in Gegenwart von 2,7-Dimethyloxepin (4)<sup>3)</sup> erhält man 80% eines 3 : 1-Gemisches aus *o*-Xylol und 2,6-Dimethylphenol, 5% gelbes 5<sup>11)</sup> und ca. 1% rotes Hexacarbonyl[2-4- $\eta$ :5-6- $\eta$ -(7-oxo-3,5-octatrien-2,2-diy)]dieisen(*Fe-Fe*) (11)<sup>12)</sup>. *o*-Xylol und 2,6-Dimethylphenol entstehen vermutlich durch elektrophilen Angriff von „Fe(CO)<sub>4</sub>“ am Sauerstoff der Benzoloxidform von 4. Die Wanderung einer Methylgruppe weist auf die intermediäre Ausbildung eines Carbenium-Ions<sup>3)</sup>.

<sup>11)</sup> E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. Rühle und K. E. Schwarzhanz, Chem. Ber. **100**, 1905 (1967).

<sup>12)</sup> 11 ist möglicherweise identisch mit einem Hexacarbonyldieisen-Komplex, für den Fischer et al.<sup>11)</sup> einen intakten 2,7-Dimethyloxepin-Liganden diskutieren.

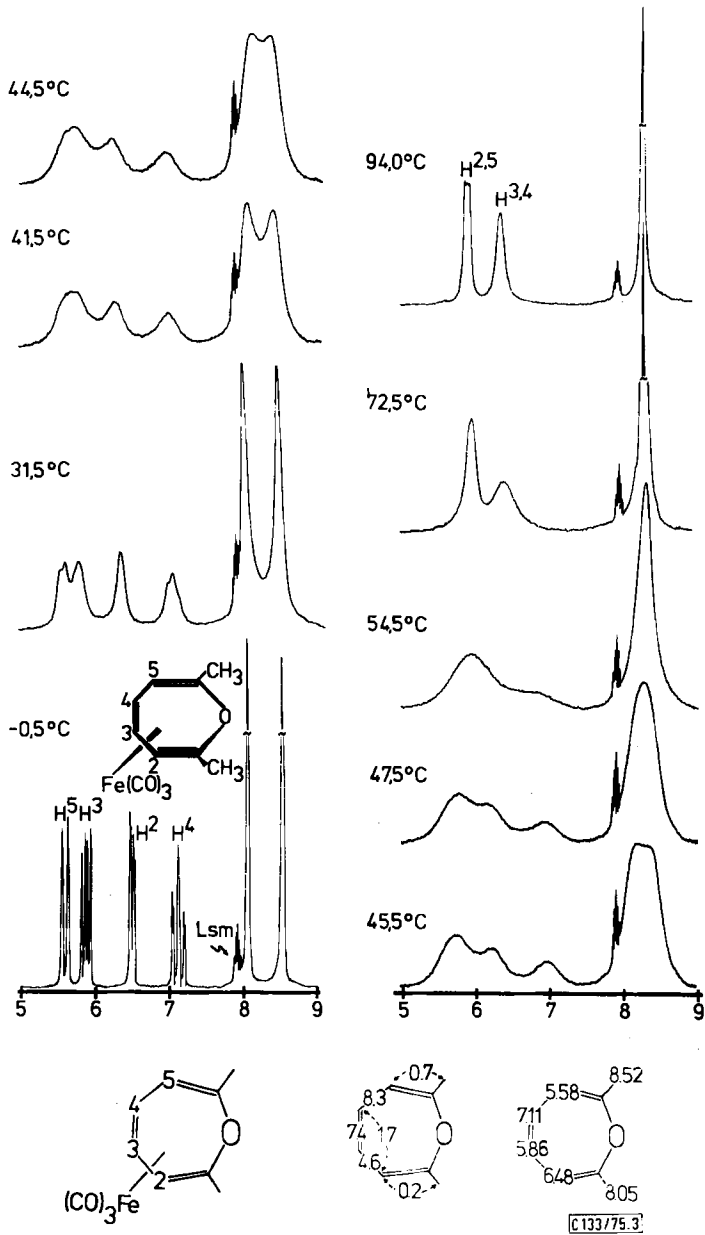
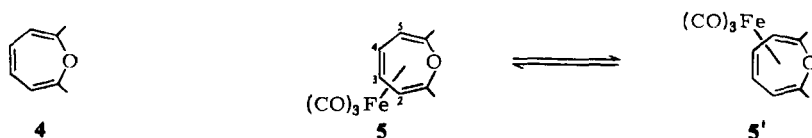


Abb. 3. Oben: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 5 bei verschiedenen Temperaturen (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>-Lösung, Lsm = Restprotonensignale des Lösungsmittels). Unten: a) Bezifferung der Protonen, b) Kopplungskonstanten in Hz, c) chemische Verschiebungen der Protonen in τ (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>-Lösung)



Ebenso wie 3 lagert auch 5 rasch zwischen seinen enantiomeren Molekülformen 5 und 5' um. Diese Umlagerung führt zu einer ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Linienform der Protonenresonanzsignale (Abb. 3, 4), da hierbei die magnetischen Umgebungen der Protonen 2-H mit 5-H, 3-H mit 4-H sowie der Methylprotonen miteinander vertauscht werden.

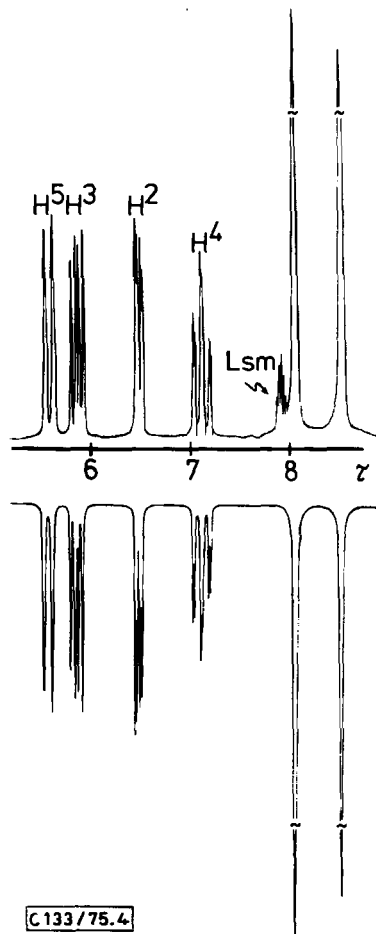


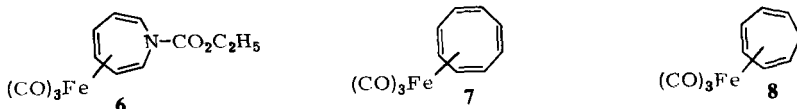
Abb. 4. Gemessenes und gerechnetes Grenzspektrum von 5

Bei der Koaleszenztemperatur der beiden Methylsignale (46.5°C) wurde  $\Delta G^\ddagger = 15.8 \pm 0.3$  kcal/mol für die Valenzisomerisierung  $5 \rightleftharpoons 5'$  abgeschätzt<sup>13)</sup>.

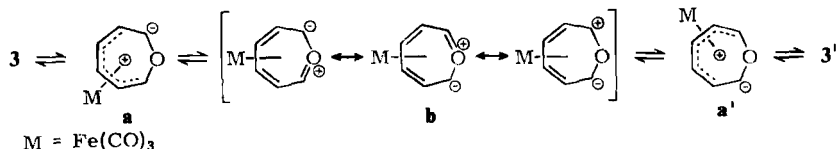
<sup>13)</sup> l. c.<sup>10)</sup>, S. 248.

## Überlegungen zum Mechanismus der Valenzisomerisierungen von 3 und 5

Die freie Aktivierungsenthalpie der entarteten Valenzisomerisierung von 5 ist vergleichbar mit der beim (*N*-Äthoxycarbonylazepin)tricarboyleisen (6)<sup>14)</sup> gemessenen (ca. 15.5 kcal/mol)<sup>15)</sup>. Sie liegt höher als beim Tricarboyl(cyclooctatetraen)eisen (7) (7.2 kcal/mol<sup>16)</sup>), jedoch niedriger als beim Tricarboyl(cycloheptatrien)eisen (8), das kein temperaturabhängiges <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt<sup>17)</sup>. Da die Verbindungen 5–8 vergleichbare Geometrien besitzen, sind die auffallenden Unterschiede in den freien Aktivierungsenergien



der entarteten Valenzisomerisierung dieser Systeme wohl auf elektronische Effekte zurückzuführen. Zahlreiche Untersuchungen an fluktuierenden Übergangsmetallverbindungen zeigen, daß Umlagerungen unter 1,2-Verschiebung des Metallrests eine niedrigere Aktivierungsenergie<sup>16, 18)</sup> als Umlagerungen unter 1,3-Verschiebung<sup>19)</sup> erfordern. Für die entartete Valenzisomerisierung von 3 und 5 diskutieren wir daher einen mehrstufigen Verlauf über die dipolaren Zwischenstufen a, b und a', wobei a und a' durch den induktiven, b durch den mesomeren Effekt des Sauerstoffs stabilisiert sind.



Ähnliche Zwischenstufen können für die entartete Umlagerung von 6 angenommen werden.

## Hexacarbonyl[2-4-η:5-6-η-(7-oxo-3,5-octadien-2,2-diyl)]dieisen (Fe–Fe) (11)

Die Fragmentierung von 4 unter dem Einfluß von Pentacarbonyleisen zum zweikernigen Eisenkomplex 11 ist vergleichbar mit der bekannten metallinduzierten Fragmentierung des Thiophens und seiner Derivate<sup>20)</sup>. In beiden Fällen werden Ferraheterocyclen gebildet, die sich formal von einem Ketocarben 9 bzw. einem Thioxocarben 10 ableiten.

<sup>14)</sup> E. O. Fischer und H. Rühle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **341**, 137 (1965).

<sup>15)</sup> H. Günther und R. Wenzl, *Tetrahedron Lett.* **42**, 4155 (1967).

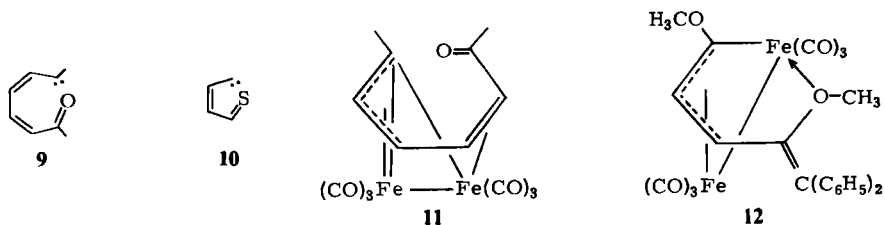
<sup>16)</sup> C. G. Kreiter, A. Maasböl, F. A. L. Anet, H. D. Kaesz und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3444 (1966); F. A. L. Anet, ebenda **89**, 2491 (1967).

<sup>17)</sup> R. Wenzl, Dissertation, Univ. Köln 1969.

<sup>18)</sup> F. A. Cotton, D. L. Hunter und P. Lahuerta, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 4723 (1974).

<sup>19)</sup> J. E. Mahler, D. A. K. Jones und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 3589 (1964).

<sup>20)</sup> H. D. Kaesz, R. B. King, T. A. Manuel, L. D. Nichols und F. G. A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4749 (1960); T. A. Manuel und T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **3**, 1049 (1964).



Da 5 nicht mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  reagiert, nehmen wir an, daß 11 direkt aus 4 entsteht und kein Folgeprodukt von 5 darstellt. Die Struktur von 11 wurde durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt. Abb. 5 zeigt die Molekülgeometrie, das Numerierungsschema wie auch das thermische Schwingungsverhalten der Atome.

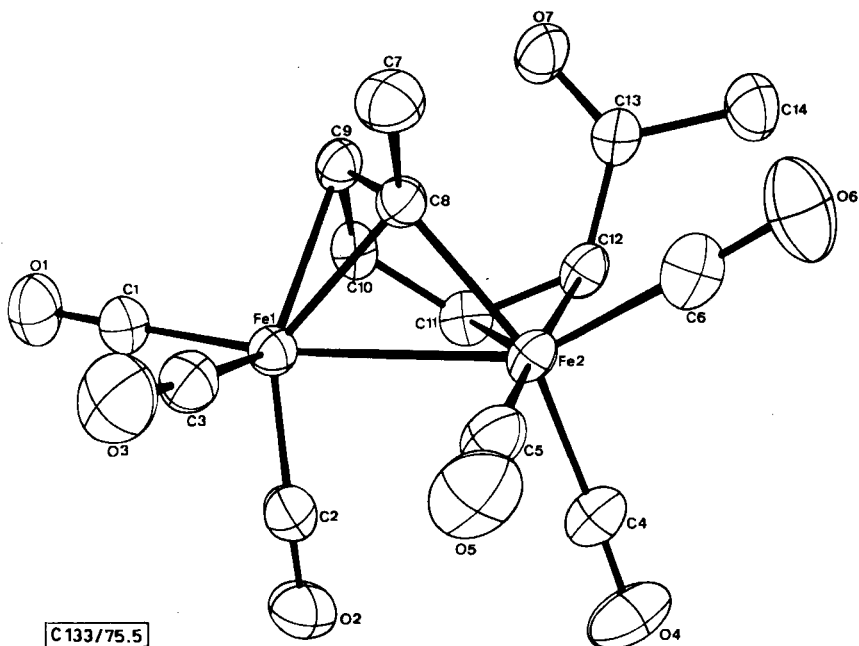


Abb. 5. Molekülgeometrie, Numerierungsschema und thermisches Schwingungsverhalten der Atome von 11

Einzelheiten der Kristallstrukturanalyse sind Tab. 2 zu entnehmen, während in Tab. 3 die gefundenen Atomparameter zusammengefaßt sind<sup>21)</sup>.

<sup>21)</sup> Sämtliche Rechnungen erfolgten mit lokalen Versionen üblicher Programme sowie eigenen Programmen auf einem Rechner PDP-10. (Siehe auch D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts und Y.-H. Tsay, Chem. Ber. 107, 3706 (1974).)



Tab. 2. Kristalldaten von 11

C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Mol.-Masse = 401.9		
$a = 7.5135(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 72.132(6)^\circ$	$P\bar{1}$ (No. 2)
$b = 8.5100(6) \text{ \AA}$	$\beta = 85.877(6)^\circ$	$Z = 2$
$c = 12.8393(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 83.514(8)^\circ$	$V = 775.73 \text{ \AA}^3$
		$d_{\text{ber.}} = 1.72 \text{ gcm}^{-3}$

Nonius-Diffraktometer,  $\lambda$  (Mo-K $\alpha$ ) = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, 3684 Reflexe  $hkl$ ,  $\bar{h}kl$ ,  $h\bar{k}l$ ,  $\bar{h}\bar{k}l$  gemessen, 700 Reflexe als unbeobachtet klassifiziert (2 $\sigma$ ) Schweratommethode; Blockdiagonale-Verfeinerung,  $R = 0.042$  ( $R_w = 0.051$ ) einschließlich verfeinerter Wasserstoff-Atomparameter<sup>21)</sup>

Tab. 3. Atomkoordinaten mit Standardabweichungen ( $\times 10000$ )

Atom	x	y	z
Fe1	1535(0)	4988(0)	2111(0)
Fe2	3382(0)	7479(0)	2053(0)
O1	-1178(2)	2622(2)	2547(1)
O2	299(3)	6955(3)	-62(1)
O3	4213(3)	2523(2)	1571(2)
O4	2741(3)	10167(3)	-28(2)
O5	6166(2)	5854(3)	933(1)
O6	6156(2)	8639(3)	3055(2)
O7	1446(3)	7324(2)	4863(1)
C1	-135(3)	3540(3)	2378(2)
C2	778(4)	6178(3)	774(2)
C3	3222(3)	3533(3)	1754(2)
C4	2983(3)	9161(3)	780(2)
C5	5035(3)	6454(3)	1352(2)
C6	5057(3)	8224(3)	2656(2)
C7	4794(3)	4188(3)	3773(2)
C8	3209(3)	5325(2)	3239(1)
C9	1478(3)	5084(2)	3710(1)
C10	84(3)	6192(3)	3133(2)
C11	483(3)	7876(3)	2541(2)
C12	1511(3)	8817(2)	2944(2)
C13	1806(3)	8541(3)	4128(2)
C14	2526(4)	9950(3)	4390(2)
H7A	5461(46)	4584(45)	4142(28)
H7B	5734(41)	3861(42)	3236(26)
H7C	4399(43)	3202(45)	4271(29)
H9	1283(36)	4197(34)	4298(22)
H10	-1287(34)	5902(35)	3323(22)
H11	-189(37)	8474(37)	1959(23)
H12	1488(34)	9873(33)	2506(21)
H14A	1369(62)	10736(69)	4248(42)
H14B	2607(65)	9771(66)	5262(41)
H14C	3344(45)	10259(46)	3880(28)

Tab. 3 (Fortsetzung) Thermische Parameter ( $\times 1000$ )

Atom	$U_{1,1}$	$U_{2,2}$	$U_{3,3}$	$U_{1,2}$	$U_{1,3}$	$U_{2,3}$
Fe 1	38.	35.	36.	-4.	0.	-13.
Fe 2	32.	31.	37.	-4.	5.	-6.
O1	60.	59.	79.	-23.	7.	-26.
O2	104.	70.	50.	-4.	-23.	-14.
O3	80.	56.	83.	9.	15.	-30.
O4	88.	67.	63.	-3.	-1.	18.
O5	63.	69.	74.	1.	29.	-23.
O6	43.	91.	117.	-9.	-9.	-55.
O7	74.	54.	47.	-22.	12.	-18.
C1	47.	43.	49.	-5.	-1.	-18.
C2	57.	46.	48.	-7.	-6.	-17.
C3	56.	43.	43.	-7.	4.	-16.
C4	50.	44.	50.	-6.	7.	-6.
C5	49.	43.	44.	-7.	12.	-9.
C6	36.	48.	67.	-2.	8.	-19.
C7	50.	44.	46.	6.	-9.	-11.
C8	38.	33.	32.	-2.	1.	-10.
C9	42.	35.	37.	-9.	6.	-12.
C10	32.	46.	52.	-6.	7.	-23.
C11	31.	41.	48.	7.	-1.	-15.
C12	39.	29.	47.	1.	4.	-11.
C13	37.	39.	50.	-4.	7.	-19.
C14	67.	48.	70.	-11.	-5.	-26.
H7A	72.					
H7B	60.					
H7C	72.					
H9	43.					
H10	43.					
H11	47.					
H12	35.					
H14A	150.					
H14B	140.					
H14C	76.					

Zwei durch eine Metall-Metall-Bindung verbundene  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten (Abb. 5) werden in **11** durch eine sich aus dem Ketocarben **9** ableitende konjugierte  $\text{C}_8$ -Kette überbrückt. Neben einer an einem Eisenatom (Fe-2)  $\pi$ -gebundenen Doppelbindung (C-11 – C-12) bildet sich hierbei weiterhin eine am anderen Eisenatom (Fe-1) fixierte C-8, C-9, C-10- $\pi$ -Allylgruppe aus. Kohlenstoffatom C-8 dieser Allylgruppe steht zusätzlich in einer verbrückenden Bindungsbeziehung zwischen beiden Eisenatomen. Es ergeben sich somit Bindungsverhältnisse für das Gerüst, wie sie ähnlich im Tricarbonyl[ $\eta$ -(1,1,1-tricarbonyl-2-methyl-3-diphenylmethyl-6-methoxy-1-ferra-2-oxacyclohexenyl)]eisen(Fe-Fe(**12**))<sup>22)</sup> und verwandten Verbindungen<sup>23)</sup> vorliegen.

<sup>22)</sup> J. A. D. Jeffreys, C. M. Willis, I. C. Robertson, G. Ferguson und J. G. Sime, J. C. S. Dalton **1973**, 749.

<sup>23)</sup> L. Rodrique, M. van Meersche und P. Piret, Acta Crystallogr. **B25**, 519 (1969).

Der Ersatz der dativen Sauerstoff-Eisen-Bindung in 12 gegen eine  $\pi$ -Olefin-Bindung in 11 bewirkt keinerlei drastische Änderungen der Molekülgeometrie. Besonders bemerkenswert ist die Konstanz des Fe-Fe-Bindungsabstandes (11: 2.642 Å, 12: 2.62 Å), der charakteristisch für eine einfach überbrückte  $(\text{CO})_3\text{Fe}-\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit zu sein scheint<sup>24)</sup>. Der spitze Winkel Fe-1-C-8 (80.5°) zeigt eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung an. Die sich an C-8 anschließende  $\pi$ -Allylgruppe ist innerhalb der Fehlergrenzen in

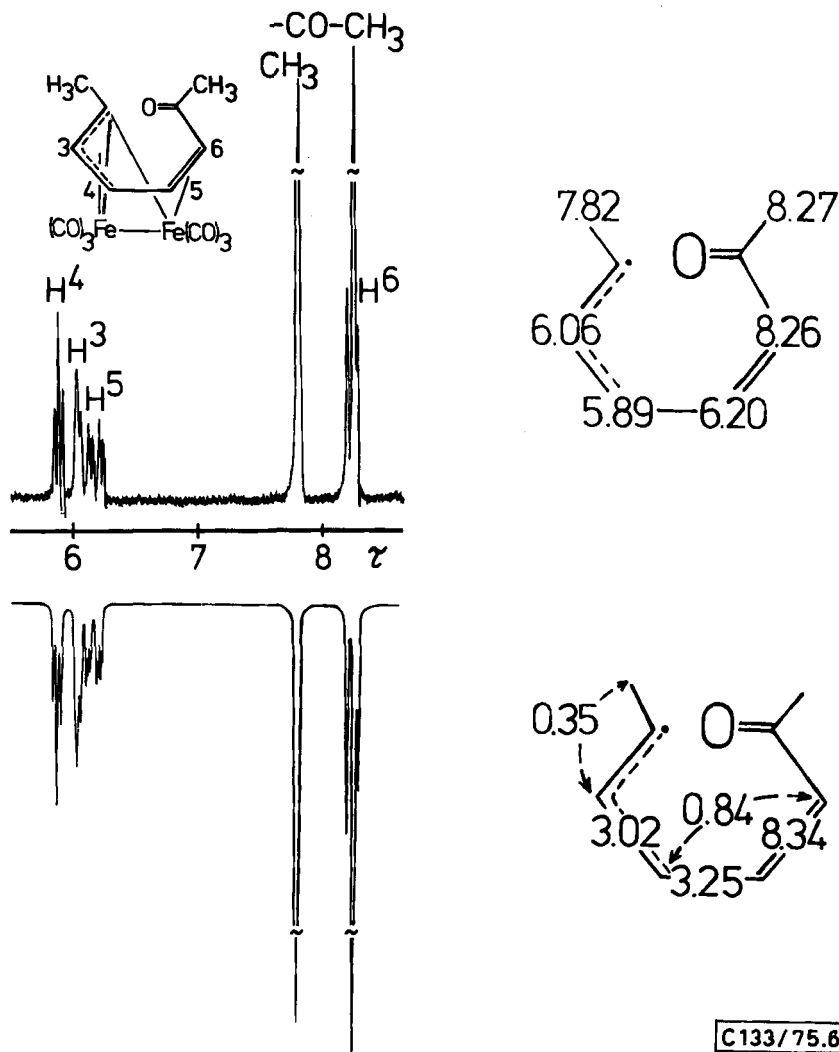


Abb. 6. Gemessenes und Computersimuliertes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 11 (100 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Lösung); rechts chemische Verschiebungen in  $\tau$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ -Lösung) und durch Computeranalyse iterativ verfeinerte Protonenkopplungskonstanten

<sup>24)</sup> O. S. Mills und A. D. Redhouse, J. Chem. Soc. A 1968, 1282; P. F. Lindley und O. S. Mills, ebenda 1970, 38.

ihren C-C-Abständen symmetrisch; die an Fe-2 gebundene Doppelbindung erfährt die durch Komplexierung typische Aufweitung auf 1,400 Å. Weitere intramolekulare Abstände und Winkel sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Tab. 4.

Bindungslängende (Å) und Winkel ( $^{\circ}$ ). Standardabweichungen in Klammern.

Fe1-Fe2	2,542(1)	Fe2-C4	1,930(3)	C1-Fe1-Fe2	164,5(1)	C5-Fe2-Fe1	93,7(1)
Fe1-C1	1,901(3)	Fe2-C5	1,785(3)	C2-Fe1-Fe2	87,6(1)	C6-Fe2-Fe1	147,5(1)
Fe1-C2	1,930(3)	Fe2-C6	1,791(3)	C3-Fe1-Fe2	132,7(1)	C4-Fe2-Fe1	109,8(1)
Fe1-C3	1,905(3)	Fe2-C8	2,307(2)	C1-Fe1-C2	95,1(2)	C6-Fe2-C4	33,1(1)
Fe1-C4	2,084(2)	Fe2-C11	2,241(2)	C1-Fe1-C3	91,9(1)	C5-Fe2-C6	92,1(2)
Fe1-C9	2,078(2)	Fe2-C12	2,189(3)	C2-Fe1-C3	105,5(1)	C4-Fe2-C6	107,3(1)
Fe1-C11	2,081(3)	C4-C5	1,137(4)	C1-Fe1-C9	94,7(1)	C11-Fe2-C12	36,9(1)
C1-C2	1,133(4)	C5-C6	1,131(4)	C1-Fe1-C9	127,1(1)	C12-Fe2-C6	83,9(1)
C3-C2	1,135(4)	C6-C8	1,144(4)	C1-Fe1-C17	89,6(1)	Fe2-C11-C12	59,8(1)
C1-C3	1,142(4)	C11-C12	1,400(4)	C9-Fe1-C9	39,4(1)	Fe2-C11-C13	101,8(2)
C9-C9	1,404(3)	C12-C13	1,495(4)	C9-Fe1-C13	39,7(1)	C12-Fe2-Fe1	100,6(1)
C9-C7	1,579(4)	C13-C14	1,505(4)	C9-Fe1-C13	74,1(1)	C6-Fe2-Fe1	51,2(1)
C9-C17	2,413(4)	C12-C7	1,210(3)	C10-Fe1-Fe2	74,9(1)	C11-Fe2-Fe1	55,6(1)
C10-C11	1,455(4)			C10-Fe1-C9	59,7(1)	C10-C11-C12	124,3(2)
				Fe1-C10-C11	95,1(2)	C11-C12-Fe2	73,8(1)
Fe1-C4-C7	127,9(2)	Fe2-C9-C7	124,6(2)	Fe1-C10-C9	71,0(1)	C12-C12-Fe2	118,1(2)
C9-C4-C7	119,9(2)	Fe2-C4-C9	114,3(2)	C9-C10-C11	117,8(2)	C11-C12-C13	125,9(2)
Fe1-C1-C2	179,5(3)	Fe2-C4-C4	177,7(3)	Fe1-C9-C8	70,7(1)	C12-C13-C14	115,4(2)
Fe1-C2-C2	179,6(3)	Fe2-C5-C5	175,4(3)	Fe1-C9-C10	70,2(2)	C13-C13-37	124,9(2)
Fe1-C3-C3	175,0(3)	Fe2-C6-C6	177,4(3)	C8-C9-C10	115,4(2)	C14-C13-37	119,7(3)
				Fe1-C9-C9	69,9(1)		
				Fe1-C9-Fe2	50,5(2)		

[133/75, Tab. 4]

Die Zuordnung der Protonenresonanzsignale (Abb. 6) erfolgte durch Doppelresonanzexperimente. Die Resonanzsignale der Vinylprotonen wurden aufgrund  $^3J_{cis} = 8.34$  Hz, die der bei niedrigerer Feldstärke beobachteten Methylgruppe aufgrund der Allylkopplung von 0,35 Hz festgelegt.

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

## Experimenteller Teil

Alle Experimente müssen unter Inertgasatmosphäre ausgeführt werden. Die zur Photolyse verwendeten Gefäße waren mit verdünnter Ammoniaklösung gespült und dann 12 h bei 100°C ausgeheizt worden.

1. *Tricarbonyl(oxepin)eisen* (3): 3,00 g (31,9 mmol) Benzoloxid/Oxepin (1/2)<sup>3</sup> und 12 ml Fe(CO)<sub>5</sub> in 200 ml wasserfreiem Äther werden unter lebhaftem Rühren in einer geschlossenen Apparatur (Druckausgleich durch Hg-Überdruckventil) durch ein zentral angebrachtes, mit einem Kryostat auf -60°C gekühltes Tauchrohr aus Duran photolysiert (125 W Hg-Hochdruckbrenner; Photolysedauer 3 h bei stündlicher Reinigung des Tauchrohrs von abgeschiedenem Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>). Nach Filtrieren der Reaktionslösung werden die leichtflüchtigen Bestandteile über eine kurze Brücke in eine auf -78°C gekühlte Vorlage destilliert (20°C/15 Torr). Das Destillat enthält 1,4 g (56%) Benzol (GC-Analyse).

Der nach Phenol riechende Rückstand wird in wenig Benzol aufgenommen und an einer Säule (40 × 2 cm; Kieselgel Woelm, neutral, 5% Wasser) mit Petroläther chromatographiert. Nach einem grünen Vorlauf (Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>) läßt sich eine gelbe Zone eluieren, aus der nach Einengen (20°C/15 Torr) auf etwa 10 ml bei -40°C insgesamt 0,25 g (3%) gelbes 3 kristallisieren. Weitere Elution

der Säule mit Benzol ergibt 1.1 g (37%) Phenol, identifiziert durch Schmp. 41°C (Lit.<sup>25)</sup> 40.9°C) und Vergleich der IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit denen von authent. Material.

3, Schmp. 51°C (aus Pentan), läßt sich bei 20°C/0.01 Torr unzersetzt sublimieren und kristallisiert aus Pentan in Form gelber Nadeln. — IR (Hexan): 2054, 1996, 1987 cm<sup>-1</sup> (ν(M)–C≡O). — <sup>1</sup>H-NMR: Abb. 1, 2. — MS (70 eV): *m/e* = 234 (17%, M<sup>+</sup>), 206 (75, M<sup>+</sup> – CO), 178 (2, M<sup>+</sup> – 2CO), 150 (67, M<sup>+</sup> – 3CO), 134 (100, M<sup>+</sup> – 3CO – O).

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>FeO<sub>4</sub> (234.0) Ber. C 46.20 H 2.58 Gef. C 46.47 H 2.61

2. Tricarbonyl(2,7-dimethyloxepin)eisen (5) und Hexacarbonyl[2-4-η:5-6-η-(7-oxo-3,5-octadien-2,2-diyl)]diseisen (Fe–Fe) (11): 3.00 g (24.5 mmol) 2,7-Dimethyloxepin<sup>3)</sup> werden, wie unter 1. beschrieben, mit 10 ml Fe(CO)<sub>5</sub> in 200 ml wasserfreiem Äther bei –60°C insgesamt 3 h photolysiert. Nach Entfernen des Äthers im Rotationsverdampfer (20°C/15 Torr) wird mit wenig Benzol aufgenommen und an Kieselgel mit Petroläther chromatographiert. Nach einem geringen Vorlauf (Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>1,2</sub>) wandert eine gelbe Zone, aus der nach Einengen auf ca. 10 ml (20°C/15 Torr) bei –40°C insgesamt 0.35 g (5%) 5 in Form gelborangefarbener Kristalle anfallen. Diese lassen sich bei 30°C/0.01 Torr zu prachtvollen, orangefarbenen Rhomben sublimieren. Schmp. 46°C (aus Pentan) (Lit.<sup>11)</sup> 84–86°C (Zers.(!)).

Weitere Elution der Säule mit Petroläther ergibt 1.6 g (61%) *o*-Xylol (identifiziert durch Vergleich der IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit denen von authent. Material). Mit Benzol läßt sich anschließend ein rotes Öl eluieren, das in etwa 10 ml Pentan aufgenommen wird. Aus dieser Lösung kristallisieren bei –40°C ca. 0.080 g (0.7%) 11 in Form roter Büschel; Schmp. 72°C (aus Pentan). Auf der Säule befinden sich noch 0.60 g (20%) 2,6-Dimethylphenol, die sich mit Chloroform eluieren lassen; Schmp. 48°C (Lit.<sup>26)</sup> 49°C), IR- und <sup>1</sup>H-NMR-identisch mit authent. Material.

5: IR (Hexan): 2045, 1993, 1975 cm<sup>-1</sup> (ν(M)–C≡O). — <sup>1</sup>H-NMR: Abb. 3, 4. — MS (70 eV): *m/e* = 262 (5%, M<sup>+</sup>), 234 (57, M<sup>+</sup> – CO), 206 (4, M<sup>+</sup> – 2CO), 178 (56, M<sup>+</sup> – 3CO), 162 (100, M<sup>+</sup> – 3CO – O), 160 (85, M<sup>+</sup> – 3CO – H<sub>2</sub>O).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>FeO<sub>4</sub> (262.0) Ber. C 50.42 H 3.85 Gef. C 50.53 H 4.10

11: IR (Hexan): 2065, 2025, 1997, 1992, 1985, 1980 cm<sup>-1</sup> (ν(M)–C≡O); (KBr): 1690 cm<sup>-1</sup> (νC=O). — <sup>1</sup>H-NMR: Abb. 6. — MS (70 eV): *m/e* = 402 (2.5%, M<sup>+</sup>), 374 (8, M<sup>+</sup> – CO), 346 (29, M<sup>+</sup> – 2CO), 318 (15, M<sup>+</sup> – 3CO), 290 (8.5, M<sup>+</sup> – 4CO), 262 (54, M<sup>+</sup> – 5CO), 234 (100, M<sup>+</sup> – 6CO).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (401.9) Ber. C 41.84 H 2.51 Gef. C 41.33 H 2.50

<sup>25)</sup> F. H. Rhodes und A. L. Markley, J. Phys. Chem. **25**, 532 (1945).

<sup>26)</sup> E. Nölting, Ber. Deut. Chem. Ges. **21**, 2829 (1888).