

## Entartete Valenzisomerisierungen bicyclischer $C_8H_{10}$ -Kohlenwasserstoff-tricarbonylisen-Komplexe

Rudolf Aumann

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

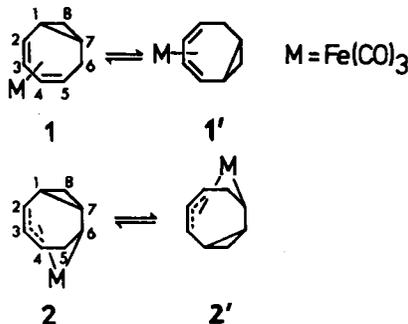
Eingegangen am 20. Mai 1975

(2-5- $\eta$ -Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien)tricarbonylisen (1) zeigt bei 75°C zwei entartete Umlagerungen, durch Wanderung des Cyclopropanrings unter Retention an C-1 und C-7 einerseits und durch 1,5-Wasserstoffwanderung auf der Metallseite des Ringliganden andererseits. Bei 120°C isomerisiert 1 zu (Bicyclo[4.2.0]octadien)tricarbonylisen. Am (2-4- $\eta$ :6- $\sigma$ -Bicyclo[5.1.0]oct-3-en-2,6-diyl)tricarbonylisen (2) läßt sich bereits bei 40°C eine entartete Valenzisomerisierung nachweisen, bei der der Cyclopropanring unter Retention an C-1 und C-7 verschoben wird. Bei stärkerem Erwärmen tritt – möglicherweise über Tricarbonyl(1,3,6-cyclooctatrien)isen – Isomerisierung zu Tricarbonyl(1,3,5-cyclooctatrien)isen ein. Der Verlauf dieser Umlagerungen wurde mit spezifisch markierten Verbindungen aufgeklärt.

### Degenerate Valence Isomerization Reactions of Bicyclic $C_8H_{10}$ Hydrocarbon-tricarbonyliron Complexes

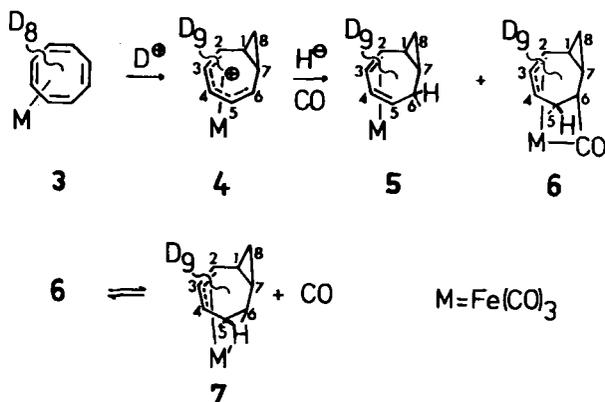
(2-5- $\eta$ -Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene)tricarbonyliron (1) at 75°C undergoes two degenerate isomerizations involving migration of the cyclopropane ring with retention at C-1 and C-7 as well as 1,5 hydride migrations at the metal side of the ring ligand. At 120°C 1 rearranges to give (bicyclo[4.2.0]octadiene)tricarbonyliron. (2-4- $\eta$ :6- $\sigma$ -Bicyclo[5.1.0]oct-3-ene-2,6-diyl)tricarbonyliron (2) at 40°C shows a degenerate migration of the cyclopropane ring with retention at C-1 and C-7. At higher temperatures an irreversible isomerization to tricarbonyl(1,3,5-cyclooctatriene)iron, possibly *via* tricarbonyl(1,3,6-cyclooctatriene)iron, takes place. The stereochemical course of these various isomerization processes has been elucidated by specifically labelled compounds.

Das Studium der Valenzisomerisierung von Kohlenwasserstoffen ist zum Verständnis der Wirkungsweise von Übergangsmetallkatalysatoren und für die Entwicklung neuer,



spezifischer Katalysatoren von Interesse. Nachfolgend werden thermische Umlagerungen von (2-5- $\eta$ -Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien)tricarbonylisen (1) und (2-4- $\eta$ :6- $\sigma$ -Bicyclo[5.1.0]oct-3-en-2,6-diy)tricarbonylisen (2) beschrieben<sup>1)</sup>.

Die entarteten Valenzisomerisierungen  $1 \rightleftharpoons 1'$  und  $2 \rightleftharpoons 2'$  konnten mit den polydeutierten Verbindungen 5 und 6 nachgewiesen werden. Diese stereospezifisch *exo* und regiospezifisch an C-6 bzw. C-5 durch ein Proton markierten Verbindungen lassen sich unschwer durch D<sup>+</sup>/H<sup>-</sup>-Addition aus Tricarbonyl([D<sub>8</sub>]cyclooctatetraen)isen (3) gewinnen.



3 gibt mit D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das als Hexafluorophosphat isolierbare [D<sub>9</sub>]Bicyclo[5.1.0]octadienyl-Fe(CO)<sub>3</sub>(1+) (4). Mit wäßriger NaBH<sub>4</sub>-Lösung liefert 4 ein 5:1-Gemisch aus 5 und 6<sup>1)</sup>, das sich durch Säulenchromatographie bei 0°C leicht trennen läßt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren dieser Verbindungen zeigen jeweils nur ein intensives Resonanzsignal, das durch Vergleich mit den Spektren der nichtdeutierten Komplexe 6-H<sup>exo</sup> bzw. 5-H<sup>exo</sup> zugeordnet werden kann, sowie Restprotonensignale, die eine eindeutige Identifizierung der Substanz ermöglichen (Abb. 1 und 2). Auf die *exo*-Stellung von 6-H in 5 deutet die nur kleine Aufspaltung des 5-H-Signals (*J*<sub>5,6</sub> = 4 Hz), im Einklang mit Modellbetrachtungen des zugehörigen Interplanarwinkels.

### Thermische Isomerisierungen von (2-5- $\eta$ -Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien)-tricarbonylisen (1 bzw. 5)

Beim Erwärmen einer Benzollösung von 5 in einem unter Stickstoff abgeschmolzenen NMR-Röhrchen beobachtet man eine Intensitätsabnahme der Resonanzsignale von 6-H<sup>exo</sup> bei gleichzeitiger Intensitätszunahme der Restprotonensignale von 8-H<sup>sym</sup>, 2- und 4-H (Abb. 1). Das Signal von 8-H<sup>sym</sup> wächst rascher als das von 2-H und dieses wiederum rascher als das von 4-H (Abb. 1, C). Nach 3 Wochen bei 75°C ist eine Gleichverteilung von Protonen zwischen den Ringpositionen 2, 4, 6 und 8-H<sup>sym</sup> eingetreten (Abb. 1, D). Erst bei stärkerem Erwärmen auf 120°C erscheinen neue Resonanzsignale (Abb. 1, F), die durch Vergleich mit einer nichtdeutierten Probe (Abb. 1, G) einem Gemisch aus ([D<sub>9</sub>]Bicyclo-

<sup>1)</sup> R. Aumann, Angew. Chem. 85, 628 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 574 (1973).

[4.2.0]octadien)tricarboneisen-Komplexen (10) zugeordnet werden konnten. Bemerkenswert ist die gleichmäßige Besetzung *aller* Ringpositionen von 10 durch Protonen.

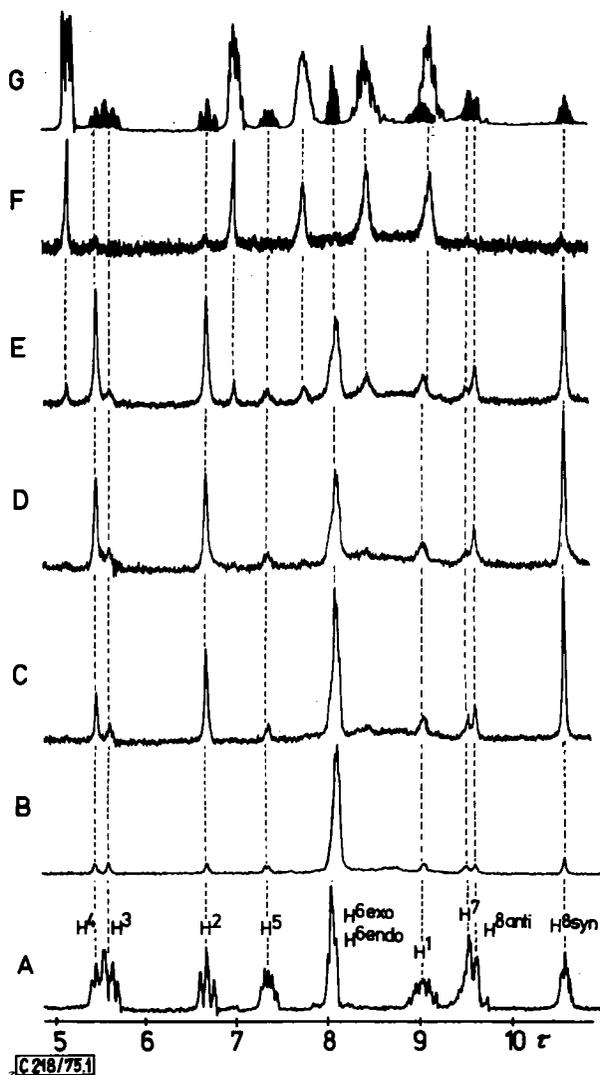
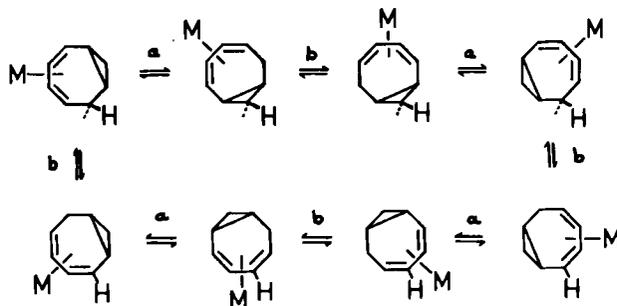


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (100 MHz; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Lösung) von A: Komplex 1<sup>1,4</sup>) (Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente); B: Komplex 5; C: Probe B nach 3 d 75°C; D: Probe C nach 21 d 75°C; E: Probe D nach 3 d 105°C; F: Probe E nach 3 d 120°C; G: Probe A nach 3 d 120°C (schraffierte Resonanzlinien rühren von nichtumgelagertem Komplex 1 her; die neu auftretenden Resonanzlinien wurden durch Vergleich der Allprotonenform von 10 zugeordnet)

Die Befunde lassen sich unschwer deuten, wenn man drei voneinander unabhängige, auf verschiedenen Energieniveaus ablaufende Umlagerungen für das System 5 annimmt: eine alternierende Folge von

a) Valenzisomerisierungen des Typs 1 ⇌ 1' und

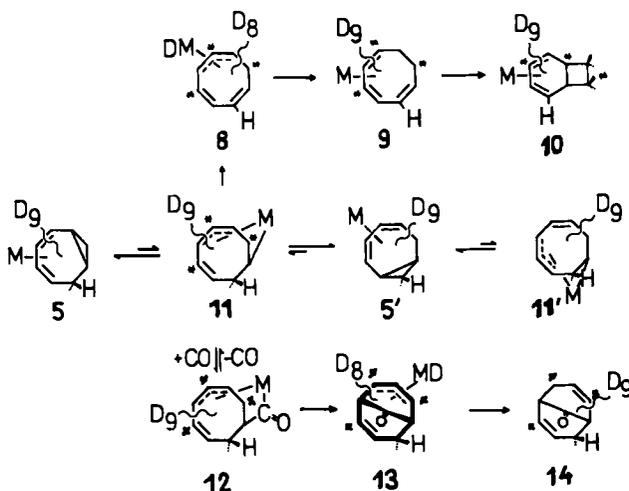
b) 1,5-Deuteriumwanderung auf der Metallseite des Ringliganden führt zu einer entarteten Umlagerung des Systems, wobei der Fe(CO)<sub>3</sub>-Rest (M) nacheinander die 8 möglichen Koordinationsstellen besetzt.



Die Valenzisomerisierung 1 ⇌ 1' erfordert eine geringere Aktivierungsenergie als die 1,5-Deuteriumverschiebung, ersichtlich an der höheren Einbaurrate des Protons an C-8<sup>syn</sup> (Abb. 1, C).

Eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie ( $\Delta G_{120.6}^{\ddagger} = 31.8 \text{ kcal/mol}^2$ ) ist für die c) Isomerisierung von 1 zu 10 nötig.

Die Valenzisomerisierung 1 ⇌ 1' verläuft im Komplex unter *Retention an C-1 und C-7*. Bei zwischenzeitlicher Abdissoziation des Liganden würde eine Inversion an diesen Zentren erfolgen und somit C-8<sup>anti</sup> von Protonen besetzt<sup>3)</sup>. Es konnte gezeigt werden, daß eine  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -C-Zwischenstufe 11 durchlaufen wird, die unter dem Einfluß von Kohlenmonoxid über 12 und 13 zum Bicyclo[3.3.1]nonadienon 14 zerfällt<sup>4)</sup>.



<sup>2)</sup> M. Brookhart, R. E. Dedmond und B. F. Lewis, J. Organomet. Chem. 72, 239 (1974).

<sup>3)</sup> W. Grimme und W. v. E. Doering, Chem. Ber. 106, 1765 (1973).

<sup>4)</sup> R. Aumann und J. Knecht, Chem. Ber. 109, 174 (1976), nachstehend.

Für die Isomerisierung von **5** zu **10** wurden die Zwischenstufen **11**, **8** und **9** vorgeschlagen<sup>2)</sup>. Wegen der entarteten Umlagerungen a und b von **5** würde das Proton hierbei die durch einen Stern gekennzeichneten Ringpositionen besetzen, was in der Tat beobachtet wird. Die Reaktionsfolge erklärt jedoch nicht das Auftreten von Protonen in Ringpositionen auf der Metallseite des Liganden (Abb. 1, F). Es wird daher vermutet, daß die Isomerisierung von **5** zu **10** unter Dissoziation des Komplexes oder unter Ligandenübertragung ( $S_N2$ -Typ) verläuft. Darauf scheinen auch die bei dieser Reaktion in geringen Mengen stets auftretenden paramagnetischen Zersetzungsprodukte hinzudeuten.

### Thermische Isomerisierungen von (2—4- $\eta$ : 6- $\sigma$ -Bicyclo[5.1.0]oct-3-en-2,6-diyl)-tricarbonsäure (2 bzw. 7)

Erwärmt man eine Benzollösung von **6** in einem unter Stickstoffatmosphäre sorgfältig verschlossenen NMR-Röhrchen auf 40°C, so tritt bereits nach kurzer Zeit eine deutliche Intensitätszunahme des Restprotonensignals von 8-H<sup>syn</sup> ein (Abb. 2). Nach 6 h zeigt die Integration des Signals von 5-H<sup>exo</sup> und 8-H<sup>syn</sup> ein Verhältnis von 1.2 : 1.

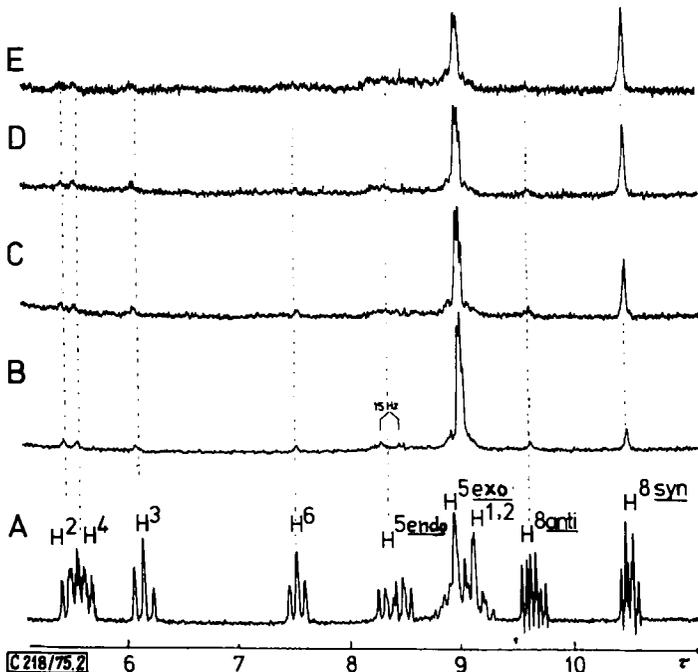


Abb. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (100 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) von A: der Allprotonenform von **6**<sup>1,4)</sup> (Zuordnung der Resonanzsignale durch Doppelresonanzexperimente); B: Komplex **6**; C, D und E: Probe B nach 90, 180 bzw. 360 min bei 40°C (5-H<sup>exo</sup> : 8-H<sup>syn</sup> = 3.5 : 1, 2 : 1 bzw. 1.2 : 1)

Es konnte gezeigt werden, daß **6** unter Abspaltung von CO rasch in **7** übergeht<sup>1)</sup>. Die entartete Umlagerung  $6 \rightleftharpoons 6'$  erfolgt daher vermutlich über **7** und **7'**, wobei unter dem Einfluß des Metalls *Retention an C-1 und C-7* erreicht wird. Da die Allprotonenform von **7** (Komplex **2**), die als gelbes, thermolabiles Öl isolierbar ist<sup>1)</sup>, an der Luft rasch zu 1,3,6-

