

Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, IX¹⁾**Darstellung und Strukturaufklärung von Pentacarbonyl-
[6-cyclopropyl-6-(trans-1-propenyl)fulven]diseisen(Fe–Fe)**

Otto Koch und Ulrich Behrens*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 20. September 1977

6,6-Dicyclopropylfulven (**1**) reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu Pentacarbonyl[6-cyclopropyl-6-(trans-1-propenyl)fulven]diseisen(Fe–Fe) (**2**). Der neue Komplex wurde mit den üblichen spektroskopischen Methoden und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Transition Metal Fulvene Complexes, IX¹⁾**Preparation and Structure of Pentacarbonyl[6-cyclopropyl-6-(trans-1-propenyl)fulvene]-
diiron(Fe–Fe)**

6,6-Dicyclopropylfulvene (**1**) reacts with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ to give Pentacarbonyl[6-cyclopropyl-6-(trans-1-propenyl)fulvene]diiron(Fe–Fe) (**2**). The new complex was characterized by usual spectroscopic methods and by an X-ray structure analysis.

Fulvene reagieren mit Eisencarbonylen zu einer Reihe von Koordinationsverbindungen^{2–5)}, die in struktureller Hinsicht besonders durch Behrens und Weiss untersucht wurden^{6–9)}. Im 6,6-Dicyclopropylfulven (**1**) stellen die beiden Cyclopropylringe neben dem Doppelbindungssystem weitere reaktive Stellen dar, wie die Ringöffnung bei der Umsetzung von 1,1-Dicyclopropylethen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zeigt¹⁰⁾. Es schien daher von Interesse, die Umsetzung dieses Fulvens mit Eisencarbonylen zu untersuchen.

Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

6,6-Dicyclopropylfulven (**1**) reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in siedendem Pentan unter Öffnung eines Cyclopropanringes und Wasserstoffwanderung zu Pentacarbonyl[6-cyclopropyl-6-(trans-1-propenyl)fulven]diseisen(Fe–Fe) (**2**). Das Reaktionsprodukt wurde säulenchromatographisch von substituierten Tetracarbonylbis(cyclopentadienyl)diseisen-Verbindungen abgetrennt, die in einer Nebenreaktion entstehen.

¹⁾ VIII. Mitteil.: F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, Chem. Ber. 111, 817 (1978).

²⁾ E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber. 95, 1186 (1962).

³⁾ F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem. 128, 131 (1977).

⁴⁾ J. D. Edwards, S. A. R. Knox und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. D 1976, 1813.

⁵⁾ P. L. Pauson, M. A. Sandhu und W. E. Watts, J. Chem. Soc. C 1968, 860.

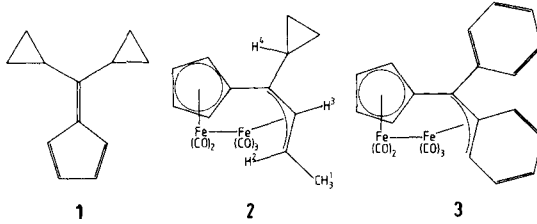
⁶⁾ U. Behrens und E. Weiss, J. Organomet. Chem. 59, 335 (1973).

⁷⁾ U. Behrens und E. Weiss, J. Organomet. Chem. 73, C 64 (1974).

⁸⁾ U. Behrens und E. Weiss, J. Organomet. Chem. 96, 399 (1975).

⁹⁾ U. Behrens, J. Organomet. Chem. 107, 103 (1976).

¹⁰⁾ R. Victor, R. Ben-Shoshan und S. Sarel, Tetrahedron Lett. 1970, 4235.



Das IR-Spektrum von **2** (in Hexan) weist im CO-Bereich vier Banden bei 2028 s, 1986 s, 1970 s und 1944 cm^{-1} auf. Im Massenspektrum beobachtet man ausgehend vom Molekülion (m/e 410, bezogen auf ^{56}Fe) die für Carbonylkomplexe typische stufenweise Abspaltung aller CO-Gruppen.

Der Aufbau des Ligandensystems konnte durch ein 270-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 1) geklärt werden. Die Zuordnung wurde durch Einstrahlversuche bestätigt.

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten von **2**, δ -Werte in ppm; C_6D_6 -Lösung (bezogen auf Benzol $\delta = 7.27$)

Cyclopentadienylprotonen	4.25 (m, 2H)	
	4.12 (m, 1H)	
	3.67 (m, 1H)	
4-H	2.24 (m, 1H)	
2-H	1.76 (2q, 1H)	$J_{2,3} = 11.0 \text{ Hz}, J_{1,2} = 6.2 \text{ Hz}$
3-H	1.48 (m, 1H)	
1-H	1.21 (d, 3H)	$J_{1,2} = 6.2 \text{ Hz}$
Methylenprotonen am Cyclopropanring	0.61 (m, 4H)	

Röntgenstrukturanalyse

Zur weiteren strukturellen Charakterisierung wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **2** durchgeführt. Die Substanz kristallisiert bei langsamem Abkühlen einer gesättigten Hexanlösung in kleinen, roten Rauten aus.

Kristalldaten: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_5$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1450.9$ (12), $b = 1156.7$ (8), $c = 993.5$ (7) pm, $\beta = 91.92$ (3)°, $V = 1666 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{rönt.}} = 1.635 \text{ g cm}^{-3}$.

Ein Einkristall der Größe $0.2 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}$ wurde auf einem Hilger & Watts-Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer vermessen (monochromatisierte Mo-K_α -Strahlung). Insgesamt wurden 2108 unabhängige, signifikante Reflexe erhalten. Die Struktur wurde mit Hilfe der Schweratom-methode gelöst und anisotrop (Wasserstoffatome isotrop) bis zu einem Übereinstimmungsfaktor von $R = 0.028$ verfeinert.

Strukturbeschreibung

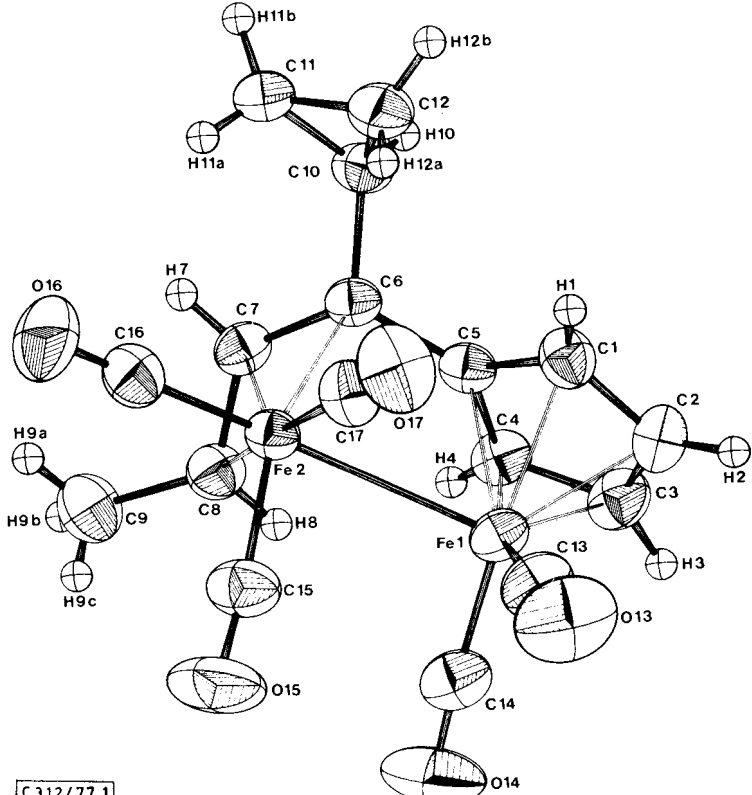
Tab. 2 enthält die Strukturparameter, die Abb. zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls.

Tab. 2. Strukturparameter von 2*)

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁ (Å ²)	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe(1)	0,3774(8)	0,2783(4)	0,11247(4)	442(3)	374(2)	339(2)	-7(2)	-48(2)	-24(2)
Fe(2)	0,2207(4)	0,37351(4)	-0,01312(4)	390(2)	307(2)	320(2)	-9(2)	34(2)	15(2)
C(1)	0,4373(2)	0,2800(3)	-0,0767(3)	402(18)	393(17)	479(17)	23(15)	57(15)	9(16)
C(2)	0,4465(2)	0,2209(3)	0,0153(4)	387(19)	515(21)	576(20)	3(17)	-56(16)	31(16)
C(3)	0,4479(2)	0,1256(3)	0,0653(3)	565(22)	364(17)	465(17)	8(16)	-45(17)	117(17)
C(4)	0,3565(2)	0,1256(3)	0,0056(3)	495(20)	266(15)	394(15)	-13(13)	-20(15)	35(15)
C(5)	0,3508(2)	0,2214(2)	-0,1893(3)	428(18)	270(14)	315(13)	-47(12)	44(13)	13(14)
C(6)	0,2706(2)	0,2593(2)	-0,1658(3)	415(18)	269(15)	282(13)	-35(11)	10(13)	-1(13)
C(7)	0,1793(2)	0,2335(3)	-0,1304(3)	397(18)	327(15)	350(14)	-24(13)	-49(13)	-64(14)
C(8)	0,1502(2)	0,2107(3)	0,0004(3)	426(18)	419(18)	416(16)	4(14)	18(14)	-68(15)
C(9)	0,0492(2)	0,2023(4)	0,0258(4)	465(21)	822(29)	643(22)	122(17)	92(18)	-165(20)
C(10)	0,2883(2)	0,2506(3)	-0,3094(3)	507(19)	417(18)	324(14)	17(13)	69(14)	79(16)
C(11)	0,2265(2)	0,3680(3)	-0,1390(3)	487(20)	583(21)	335(15)	100(16)	15(14)	24(18)
C(12)	0,3219(2)	0,4053(3)	-0,1356(3)	524(22)	629(23)	435(17)	145(17)	66(16)	-61(19)
C(13)	0,4244(3)	0,4020(3)	0,1085(4)	638(24)	468(21)	536(20)	-29(17)	-85(16)	-70(19)
C(14)	0,3310(3)	0,2296(3)	0,2822(3)	673(24)	400(18)	449(18)	-35(16)	-51(17)	15(18)
C(15)	0,1960(2)	0,3962(3)	0,1584(3)	757(25)	471(21)	428(18)	-13(15)	79(17)	103(18)
C(16)	0,1280(3)	0,4573(3)	-0,0830(3)	497(22)	471(20)	510(19)	-20(16)	69(17)	21(18)
C(17)	0,3005(2)	0,4888(3)	-0,0346(3)	516(21)	335(17)	537(19)	-82(15)	41(16)	53(17)
C(18)	0,4576(2)	0,4817(3)	0,2400(3)	1223(27)	661(19)	665(21)	-202(17)	-165(18)	-388(19)
O(16)	0,3043(2)	0,1934(2)	0,1608(3)	1428(29)	706(19)	479(15)	108(14)	287(17)	1(18)
O(15)	0,1741(2)	0,4153(3)	0,2857(2)	1930(28)	931(22)	409(14)	-67(14)	225(16)	342(21)
O(16)	0,0701(2)	0,5140(3)	-0,1263(3)	682(19)	782(20)	912(20)	107(17)	-92(16)	30(17)
O(17)	0,3487(2)	0,5656(2)	-0,0470(3)	705(18)	411(15)	1015(21)	3(14)	118(15)	-159(14)
H(1)	0,452(2)	0,348(3)	-0,121(3)	47(9)					
H(2)	0,596(2)	0,242(2)	0,041(3)	37(8)					
H(3)	0,469(2)	0,067(3)	0,135(3)	58(9)					
H(4)	0,311(2)	0,072(2)	0,020(3)	18(8)					
H(7)	0,135(2)	0,242(2)	-0,196(3)	33(8)					
H(8)	0,189(2)	0,173(2)	0,061(2)	31(7)					
H(9a)	0,011(2)	0,243(3)	-0,031(4)	60(12)					
H(9b)	0,023(3)	0,129(3)	0,018(4)	35(12)					
H(9c)	0,040(2)	0,224(3)	-0,103(3)	58(9)					
H(10)	0,312(2)	0,229(2)	-0,134(3)	36(7)					
H(11a)	0,184(2)	0,408(2)	-0,134(3)	41(8)					
H(11b)	0,207(2)	0,351(3)	-0,481(3)	59(9)					
H(12a)	0,331(2)	0,447(3)	-0,220(3)	56(9)					
H(12b)	0,163(2)	0,408(3)	-0,425(3)	59(9)					

*) Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle
 in Klammern. Die Temperaturfaktoren haben die Form:

$$T = \exp [-2m^2 (a^2 h^2 U_{11} + b^2 k^2 U_{22} + c^2 l^2 U_{33} + 2m^2 hk U_{12} + 2m^2 kl U_{13} + 2m^2 lk U_{23})]$$
 (anisotrop),
 U_{11}, U_{22}, U_{33} in Å^2 , U_{12}, U_{13}, U_{23} in 10^3Å^2 [C 312/77 Tab. 2]



[C 312/77.1]

Abb.: ORTEP-Zeichnung von 2

Die wichtigsten Atomabstände sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3. Abstände in \AA

Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)
Fe(1)–Fe(2)	278.3 (2)		
Fe(1)–C(1)	209.3(3)	Fe(1)–C(5)	209.1 (3)
Fe(1)–C(2)	211.2 (3)	Fe(2)–C(6)	215.5(3)
Fe(1)–C(3)	210.0 (3)	Fe(2)–C(7)	207.3 (3)
Fe(1)–C(4)	207.3 (3)	Fe(2)–C(8)	215.0 (3)
Fe(1)–C(13)	174.6 (4)	C(13)–O(13)	115.2 (5)
Fe(1)–C(14)	174.8 (3)	C(14)–O(14)	114.6 (4)
Fe(2)–C(15)	177.3 (3)	C(15)–O(15)	114.4 (4)
Fe(2)–C(16)	178.0 (4)	C(16)–O(16)	113.8 (5)
Fe(2)–C(17)	178.3 (3)	C(17)–O(17)	113.9 (4)
C(1)–C(2)	141.0 (5)	C(6)–C(10)	150.2 (4)
C(2)–C(3)	140.8 (5)	C(7)–C(8)	140.5 (4)
C(3)–C(4)	140.8 (5)	C(8)–C(9)	149.8 (5)
C(4)–C(5)	143.0 (4)	C(10)–C(11)	148.0 (4)
C(5)–C(1)	142.7 (4)	C(11)–C(12)	149.1 (5)
C(5)–C(6)	145.8 (4)	C(12)–C(10)	147.9 (5)
C(6)–C(7)	141.4 (4)		

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt den Strukturvorschlag für den Bau des Ligandensystems (siehe **2**), der der Interpretation des NMR-Spektrums zugrunde lag. Eine $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe ist koordinativ an einen Cyclopentadienylring gebunden (Abstand zur Ringebene 171.2 pm). In Konjugation zum Cyclopentadienylring befindet sich ein Allylsystem, an das eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe gebunden ist. Eine Fe–Fe-Einfachbindung von 278.3 (2) pm vervollständigt die Edelgaskonfiguration beider Eisenatome.

Treibende Kraft für die Bildung des Allylsystems unter Öffnung eines Cyclopropanringes mit gleichzeitiger Verschiebung eines H-Atoms ist die Ausbildung der energiearmen (Cyclopentadienylallyl) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ -Gruppierung. Die Stabilität dieses Systems wird besonders im (Diphenylfulven) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ ⁸⁾ (**3**) deutlich. Hier beteiligt sich eine Doppelbindung des einen Benzolringes an der Bildung des η -Allylsystems, wobei der aromatische Charakter des Benzolringes gestört wird (Auftreten alternierender Bindungslängen). In dieser Verbindung ist die Allylgruppe unsymmetrisch an das Eisenatom gebunden. Deutlich längere Bindungen bilden sich zu den beiden C-Atomen des Benzolringes aus, weil die π -Elektronen an diesen Zentren sowohl zur Bindung des Eisenatoms als auch zum Aufbau des aromatischen Systems herangezogen werden.

Im Gegensatz hierzu tritt in **2** eine symmetrisch gebundene π -Allylgruppe auf (Fe–C 215, 207, 215 pm), da die π -Elektronen des Allylsystems ausschließlich zur Bindung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe zur Verfügung stehen. Im übrigen entsprechen Bindungsabstände und -winkel den erwarteten Werten.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Weiss und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Überlassung von Meßzeit auf dem von der DFG zur Verfügung gestellten rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometer, Herrn Dr. J. Kopf für die Vermessung des Kristalls sowie der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für eine Spende von Pentacarbonyl-eisen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und mit N_2 gesättigt.

Pentacarbonyl[6-cyclopropyl-6-(trans-1-propenyl)fulven]dieisen(Fe – Fe) (2): 26.4 g (72.5 mmol) Enneacarbonyl-dieisen werden mit 6.4 ml (36 mmol) 6,6-Dicyclopropylfulven (1) 3 h in 250 ml siedendem Pentan gerührt. Die Reaktionslösung wird i. Ölpumpenvak. eingengt und der hexanlösliche Teil des öligen Rückstandes an Kieselgel chromatographiert. Mit Hexan lassen sich drei schmale Zonen eluieren. Mit einem Hexan/Toluol-Gemisch (10:1) wird der beschriebene Komplex als rote Fraktion eluiert. Mit Toluol als Laufmittel kann anschließend eine breite violette Zone erhalten werden, die ein Gemisch verschieden substituierter Tetracarbonyl-bis(cyclopentadienyl)-dieisen-Verbindungen enthält.

2 kristallisiert aus gesättigter Hexanlösung bei langsamem Abkühlen analysenrein in großen, roten Kristallen vom Schmp. $115^\circ C$ aus. Ausb. 510 mg (3.5%).

$C_{17}H_{14}Fe_2O_5$ (410.0) Ber. C 49.80 H 3.44 Fe 27.24

Gef. C 49.63 H 3.47 Fe 27.50 Molmasse 410 (MS)

[312/77]