

Stufenweiser Abbau des Benzvalens in der Ligandensphäre eines Übergangsmetalls

Rudolf Aumann* und Horst Wörmann

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

Eingegangen am 30. Juni 1978

Benzvalen (**1**) liefert bei Tieftemperaturphotolyse in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ den $\text{Fe}(\text{CO})_4$ - π -Komplex **2**. Dieser isomerisiert oberhalb 10°C rasch zum Acylkomplex **4** durch oxidative Addition einer äußeren Bindung der Bicyclobutan-Einheit. Die Protonierung von **2** erfolgt stereospezifisch *endo* auf der metallabgewandten Seite und ergibt den $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplex **3** des Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Kations, der bei -47°C unter disrotatorischer Ringöffnung ($\Delta G^\ddagger = 70.6 \text{ kJ/mol}$) zum $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Cyclohexadienyl-Kation **6** zerfällt. Durch Markierungsexperimente wurde gezeigt, daß in **3** keine circumambulatorische Wanderung des Dreirings eintritt. — Die Protonierung von **4** führt unter Spaltung der zweiten CC-Bindung zu einem neuartigen Acylium-Komplex **7**, der bei Methanolyse den Ester **8** liefert. Beim Erwärmen zerfällt **7** unter oxidativer Addition der dritten CC-Bindung zum kationischen Keten-Komplex **9**, der bei Hydrolyse über einen Dihydroxyethen-Komplex **10** die Carbonsäure **11** ergibt. **11** kann durch Protonierung in FSO_3H über **10** wieder in **9** umgewandelt werden. — Bei Thermolyse von **4** entsteht ein äußerst instabiler Ketenylkomplex **17**, der durch Methanolyse abgefangen wurde. — Die thermische Metallierung von **1** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ verläuft im Prinzip wie oben dargestellt, jedoch können Zwischenstufen nicht isoliert werden, da diese zu Cyclopentadienyl- bzw. Fulvenkomplexen reagieren. Der Reaktionsverlauf wird anhand von Markierungsexperimenten diskutiert.

Stepwise Degradation of Benzvalene in the Ligand Sphere of a Transition Metal Complex

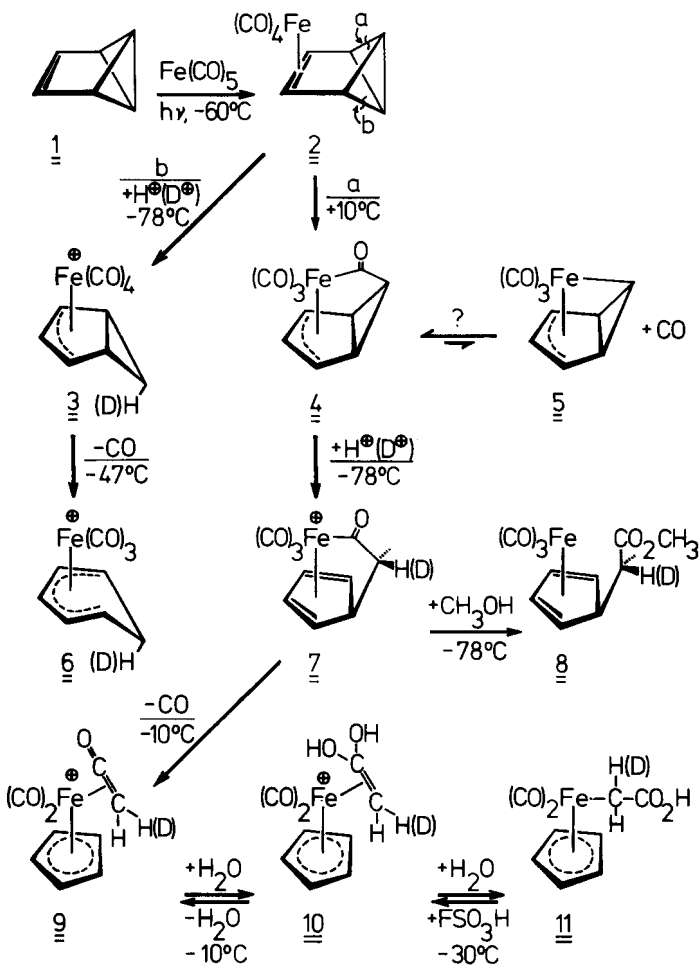
On low temperature photolysis in the presence of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ benzvalene (**1**) gives a $\text{Fe}(\text{CO})_4$ - π -complex **2**. At temperatures above 10°C **2** rearranges to an acyl complex **4** by oxidative addition of a CC bond of the bicyclobutane unit. Protonation of **2** occurs stereospecifically *endo trans* to the metal yielding the $\text{Fe}(\text{CO})_4$ complex **3** of the bicyclo[3.1.0]hexenyl cation which decomposes at -47°C by disrotatory ring opening ($\Delta G^\ddagger = 70.6 \text{ kJ/mol}$) to give cyclohexadienyl- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ cation **6**. A circumambulatory migration of the three-membered ring in **3** has been excluded by labeling experiments. — Protonation of **4** leads to opening of the second CC bond to give a novel type of acylium complex **7**, which on methanolysis affords the *endo* ester **8**. On warming **7** reacts by an oxidative addition of the third CC bond yielding a ketene complex **9** quantitatively which on hydrolysis leads to the formation of the carboxylic acid **11** via a dihydroxyethene complex **10**. On protonation of **11** with FSO_3H the reverse sequence **11** \rightarrow **10** \rightarrow **9** can be achieved. — Thermolysis of **4** gives a rather unstable ketenyl complex **17** which can be trapped by methanolysis. — Thermal metalation of **1** with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in principle follows the outlined path, but no intermediates can be isolated due to decomposition to cyclopentadienyl or fulvene complexes. The reaction course is discussed following results of labeling experiments.

Benzvalen (**1**), ein Valenzisomeres des Benzols, wurde bereits 1937 von Hückel diskutiert¹⁾ und 30 Jahre später durch Photolyse von Benzol erstmals erhalten²⁾. 1971 be-

schrieb Katz³⁾ eine effektive Darstellungsmethode, die es dann ermöglichte, Reaktionen dieses interessanten $(\text{CH})_6$ -Isomeren zu studieren. Obwohl die Spannungsenergie beträchtlich ist (67.54 kcal/mol höher als beim Benzol⁴⁾), zerfällt **1** bei Raumtemperatur nur langsam zu Benzol ($t_{1/2} = \text{ca. } 10 \text{ d}$), da diese Isomerisierung nicht symmetrie-erlaubt ist. Übergangsmetalle hingegen induzieren eine rasche Umwandlung zu Benzol (Ag^0, Ag^+) bzw. Fulven (Cu^0, Pt^0), wobei Zwischenstufen nicht direkt nachgewiesen wurden⁵⁾. Bei Verwendung von Eisencarbonyl konnten wir durch vollständige Charakterisierung der Zwischenstufen den stufenweisen Abbau von Benzvalen in der Ligandensphäre eines Übergangsmetalls erstmals studieren.

Die lichtinduzierte Reaktion von Benzvalen (**1**) mit Pentacarbonylisen

Benzvalen (**1**) bildet mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ beim Bestrahlen den π -Komplex **2**, der sich gezielt durch sukzessive Spaltung von einer, zwei und drei Bindungen der Bicyclobutan-Einheit



in die Verbindungen 3–11 umwandeln läßt. Mit Ausnahme von 5 konnten alle Komplexe spektroskopisch charakterisiert werden.

Tetracarbonyl(3,4- η -tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en)eisen (2) durch Tieftemperaturphotolyse von 1 in Gegenwart von Fe(CO)₅

Tieftemperatur-Photolyse von Fe(CO)₅ in Gegenwart von Benzvalen liefert den Benzvalen- π -Komplex 2 in 80–90proz. Ausbeute (orangerote Prismen, Schmp. -28°C). Dieser ist zwar nicht explosiv wie das freie Benzvalen³⁾, jedoch sehr thermolabil. Seine Konstitutionsermittlung erfolgte spektroskopisch. Im Massenspektrum erkennt man die stufenweise Abspaltung von vier CO-Gruppen, im IR-Spektrum die für eine Fe(CO)₄-Einheit typischen⁶⁾ $\nu(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}$ -Banden bei 2077, 1993 und 1972 (breit) cm^{-1} . Sowohl das ¹³C-⁷⁾ als auch das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 1) weisen auf eine gegenüber dem freien Liganden verringerte Symmetrie des Komplexes; anstelle von drei Signalen gleicher Intensität beim Benzvalen erhält man vier Signale mit dem Intensitätsverhältnis 2:2:1:1. Die Komplexierung der Doppelbindung bewirkt eine diamagnetische Verschiebung des 3-H- und 4-H-Signals um 2.2 ppm⁸⁾, bei 1-H und 6-H um 1.5 bzw. nur 0.5 ppm. Das durch Doppelresonanz-Experimente bestimmte Protonenkopplungsmuster spricht eindeutig für ein intaktes Benzvalen-Gerüst.

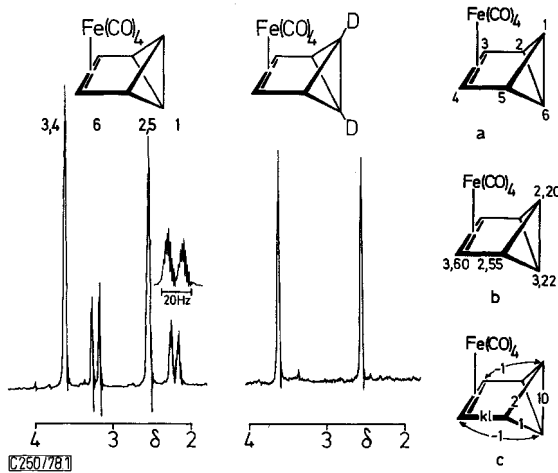


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von 2 (in CS₂, -20°C , 100 MHz). Chemische Verschiebungen der Resonanzsignale in δ -Werten (int. TMS) (b), Kopplungskonstanten in Hz (c)⁹⁾

Tetracarbonyl(2–4- η -bicyclo[3.1.0]hex-2-en-3-yl)eisen-Kation (3) durch Protonierung von 2

Die Protonierung von freiem Benzvalen liefert das Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-yl-Kation^{10–13)}, das wegen seiner auf der NMR-Zeitskala raschen, fünffach entarteten Valenzisomerisierung von Interesse ist, bei der der Cyclopropanring unter Inversion der Konfiguration an C-6 um den Basis-Fünfring wandert¹²⁾. Eine analoge Umlagerung wurde am entsprechenden Radikal¹⁴⁾ durch Markierungsexperimente indirekt nachgewiesen. Wir

untersuchten den Einfluß der Komplexbindung an ein Übergangsmetall auf die Umlagerung des Kations.

Protonierung von **2** in CH_2Cl_2 mit überschüssiger Trifluoressigsäure bei -80°C ergibt das komplexierte Kation **3** als einziges Reaktionsprodukt. Die Protonen-Kopplungskonstanten von **3** weichen kaum von denen des freien Kations¹¹⁾ ab. Auch die Reihenfolge der ^{13}C -Signale⁷⁾ bleibt erhalten, wobei jedoch zusätzlich diamagnetische Verschiebungen von 115 ppm (C-2, C-4), 55 ppm (C-3), 28 ppm (C-1, C-5) bzw. 70 ppm (C-6) auftreten¹⁵⁾. Die Komplexbildung bewirkt somit keine grundlegende Änderung der Molekülgeometrie, jedoch eine Erhöhung der Elektronendichte an den äußeren Allylkohlenstoffatomen durch Rückbindung von Metall. **3** zerfällt oberhalb -50°C quantitativ unter Abspaltung eines Äquivalents Kohlenmonoxid zum Tricarbonyl(η^5 -cyclohexadienyl)eisen-Kation (**6**) (^1H -NMR: Abb. 3). Protonierung von **2** mit Deuteriotrifluoressigsäure liefert monodeuteriertes [*6-endo-D*]-**3** (Abb. 2/C). Im NMR-Spektrum des entsprechenden Zerfallsprodukts [*6-exo-D*]-**6** fehlt die Resonanzlinie von *6-exo-H* (Abb. 3/C). Daraus läßt sich eindeutig eine Zuordnung der Methylenprotonen im Spektrum von **3** treffen und beweisen, daß die Protonierung auf der metallabgewandten Seite der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit an der *endo*-Position erfolgt. ΔG^\ddagger für die disrotatorische Ringöffnung von **3** ist mit 70.6 kJmol^{-1} ($t_{1/2} = 52 \text{ min}$, -47°C) deutlich niedriger als beim unkomplexierten Kation mit 82.9 kJmol^{-1} ¹¹⁾. Die Stabilisierung des Grundzustandes durch das Metall wird also vermutlich durch eine Energieabsenkung des Übergangszustandes aufgrund der hohen Stabilität von **6** überkompensiert. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die disrotatorische Ringöffnung des unkomplexierten Kations ein symmetrieverbotener Prozeß ist, während dies für **3** nicht zutrifft.

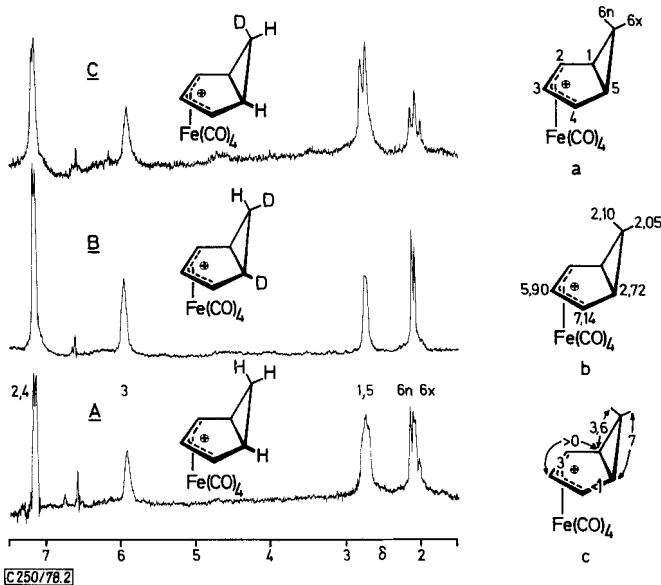


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von **3** (A, B in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; C in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; -60°C , 100 MHz). Chemische Verschiebung der Resonanzsignale in δ -Werten (int. CH_2Cl_2 , $\delta = 7.8$) (b), Kopplungskonstanten in Hz (c)⁹⁾

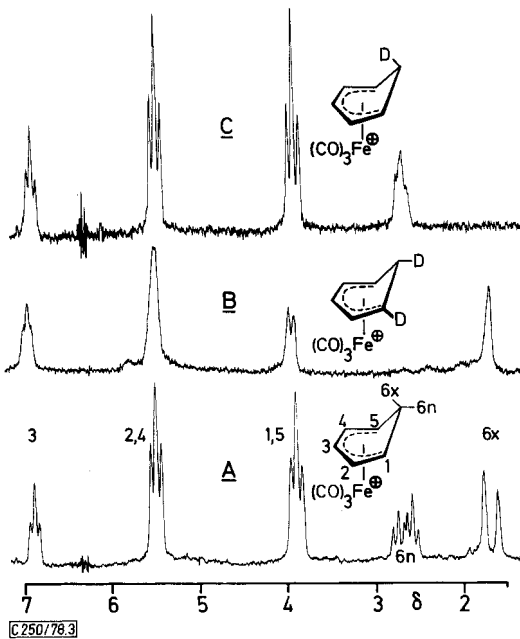


Abb. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** (in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 30°C , 100 MHz).

A: Isomerisierung von **3**

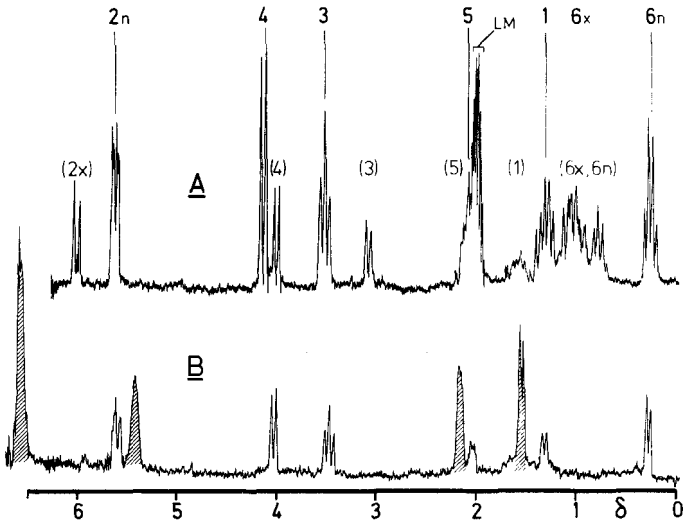
B: Isomerisierung von $[\text{D}_2]$ -**3** ($^1\text{H-NMR}$ Abb. 2/B)

C: Isomerisierung von $[\text{D}_1]$ -**3** ($^1\text{H-NMR}$ Abb. 2/C)

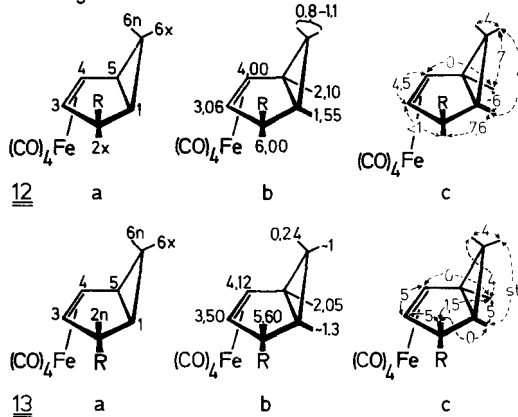
Um zu prüfen, ob **3** eine circumambulatorische Umlagerung wie das unkomplexierte Kation bzw. das Radikal zeigt, wurde durch Protonierung von $[\text{1,6-D}_2]$ Benzvalen die Verbindung $[\text{D}_2]$ -**3** synthetisiert ($^1\text{H-NMR}$: Abb. 2/B), die ein Deuterium im Fünfring enthält. Bei -80°C beobachtet man an diesem Komplex selbst nach mehreren Tagen keine Umverteilung des Deuteriums im Fünfring. Auch im Zerfallsprodukt $[\text{D}_2]$ -**6** (Abb. 3/B) von $[\text{D}_2]$ -**3** wird keine Deuterium-Inkorporation in den Positionen 2, 3 und 4 beobachtet.

ΔG^\ddagger für eine eventuelle Dreiringwanderung in **3** liegt somit oberhalb 70.6 kJmol^{-1} und damit höher als im freien Kation ($62.8 \pm 4.2 \text{ kJmol}^{-1}$)¹¹, was einerseits auf die Stabilisierung durch die Komplexbindung, andererseits auf eine Destabilisierung des Übergangszustands durch verminderte Wechselwirkung der dabei auftretenden positiven Teilladung an C-6¹²) mit der Dien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit zurückgeführt werden könnte.

Bei Protonierung von **2** mit nur einem Äquivalent Trifluoressigsäure in $[\text{D}_6]$ Aceton bei -80°C entsteht quantitativ das *exo*-Tetracarbonyl(2-*endo*-trifluoracetoxy-3,4- η -bicyclo[3.1.0]hex-3-en)eisen-Kation (**12**), das bei -10°C rasch zum stabileren *exo*-Tetracarbonyl(2-*exo*-trifluoracetoxy-3,4- η -bicyclo[3.1.0]hex-3-en)eisen-Kation (**13**) epimerisiert. Ein analoges Verhalten ist vom unkomplexierten Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-ol bekannt¹⁰). Längere Reaktionszeit führt zur Abspaltung von Kohlenmonoxid und damit zum Tricarbonyl($^5\eta$ -cyclohexadienyl)eisen-Kation (**6**) als thermisch stabilem Endprodukt.



R = CF₃COO-



C 250/78.4

Abb. 4. ¹H-NMR-Spektren von **12** und **13** (−40°C, 100 MHz).

A: **12** (Zuordnung der Signale in Klammern) und **13** in CF₃CO₂H/[D₆]Aceton, nach Aufwärmen einer Probe von **12** auf −10°C, 5 min. LM: Restprotonen des Lösungsmittels.

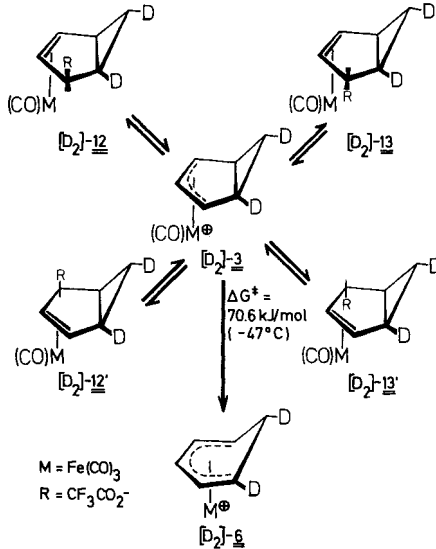
B: [D₂]-**13** und [D₂]-**3** (schraffiert) in CF₃CO₂H/CH₂Cl₂ (vgl. Abb. 2), nach Aufwärmen einer Probe auf −10°C bei −50°C aufgenommen.

Chemische Verschiebungen von **12** und **13** in δ-Werten (int. TMS) (b), Kopplungskonstanten in Hz (c)⁹⁾

Die Struktur der Komplexe **12** und **13** folgt eindeutig aus dem Protonenkopplungsmuster und aus der Analyse der partiell deuterierten Verbindungen [D₁]-**12** und [D₁]-**13** (aus **2** mit CF₃CO₂D) sowie [D₂]-**13** (aus [D₂]-**2**).

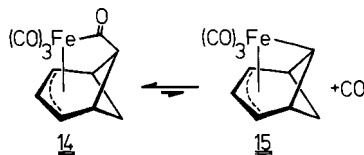
Die Unterschiede in den Kopplungen J_{2,3} bzw. J_{2,5} ermöglichten die Bestimmung der Konfiguration an C-2¹⁶⁾. Diagnostisch wertvoll ist die Allylkopplung ⁴J_{2,exo,5}, die aufgrund des Interplanarwinkels von 90° in **13** 1.5 Hz beträgt und in **12** fehlt.

Im Spektrum von $[D_2]$ -**13** beobachtet man eine über das Kation $[D_2]$ -**3** verlaufende Isomerisierung $\mathbf{13} \rightleftharpoons \mathbf{13}'$, die zu einem Austausch der Positionen 2 und 4 führt; daraus resultiert ein Deuterierungsgrad von je 50% in den Positionen 1 und 5.



4-(Tricarbonylferra)-6,7- η -tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-6-en-3-on¹⁷⁾ (**4**) durch thermische Isomerisierung von **2**

Während die Protonierung von **2** zur Spaltung einer CC-Bindung *b* auf der metallabgewandten Seite führt, wird bei Thermolyse von **2** die Spaltung einer dem Metall benachbarten Bindung *a* induziert. In Benzol isomerisiert **2** bei 20°C innerhalb von 20 min quantitativ zu **4**, das aus Aceton bei -80°C in gelben, bis 30°C stabilen Prismen kristallisiert. Die Isomerisierung erfolgt photochemisch bereits bei -60°C. Die Konstitution von **4** läßt sich leicht aus dem ¹H-NMR- (Abb. 5) sowie aus dem ¹³C-NMR-Spektrum⁷⁾ ableiten. Das ¹³C-Resonanzsignal bei 252.7 ppm sowie die intensive νC=O-Bande im IR bei 1652 cm⁻¹ weisen auf eine Brückencarbonylgruppe hin. Ein Gleichgewicht $\mathbf{4} \rightleftharpoons \mathbf{5} + \text{CO}$ wie beim ähnlich gebauten **14**⁶⁾ konnte IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden, vermutlich aufgrund der thermischen Instabilität von **4**.



Bei Zugabe von Ph_3P zu **4** bildet sich jedoch unter CO-Entwicklung leicht ein Substitutionsprodukt **4a**, was auf eine Zwischenstufe **5** hindeutet. Charakteristisch für **4a** ist die große Phosphorkopplung zum mittleren Allylproton ($J_{\text{PH}} = 25 \text{ Hz}$).

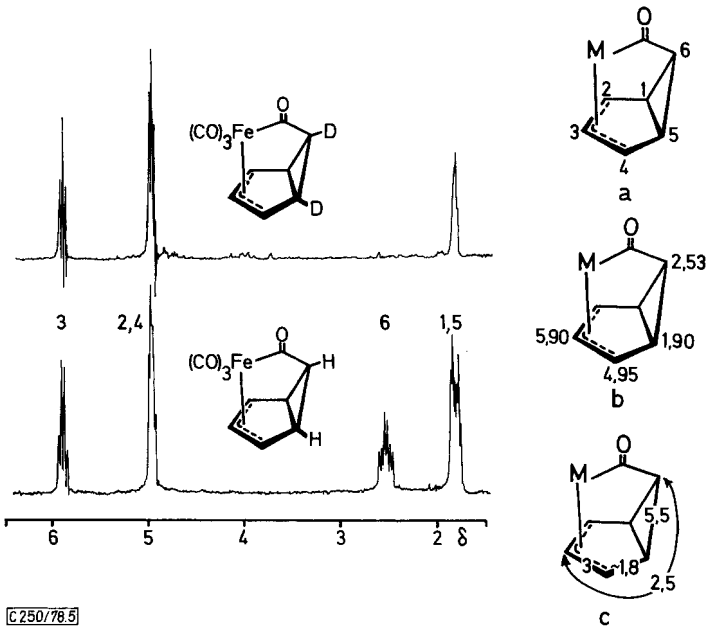


Abb. 5. ^1H -NMR-Spektrum von **4** (in CDCl_3 , -10°C , 100 MHz). Chemische Verschiebungen in δ -Werten (b; int. TMS), Kopplungskonstanten in Hz (c)⁹⁾

Der Acylium-Komplex **7** durch Protonierung von **4**

Durch Protonierung von **4** wird erneut die Spaltung einer CC-Bindung induziert. Löst man **4** in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$ (-80°C), so entsteht quantitativ ein Kation **7**. Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser thermolabilen Verbindung zeigt außer dem Resonanzsignal für $\text{Fe}(\text{CO})_3$ bei $\delta = 197.6$ ¹⁸⁾ vier Signale bei 109.9, 99.8, 78.4 und 54.0 ppm (angenähert 2:2:1:1). Durch Off-resonance konnte das Signal bei 78.4 ppm einer Methylen-, die übrigen Signale Methingruppen zugeordnet werden, die paarweise enantiotop sind. In Übereinstimmung damit weist auch das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 6) vier Signale bei $\delta = 6.68$, 5.81, 4.25 und 4.07 im Verhältnis 2:2:2:1 auf. Wir folgern daraus, daß die Protonierung von **4** an C-6 eintritt. Die Deuterierung mit FSO_3D bestätigt dies, da in diesem Fall das Signal bei 4.25 ppm nur noch halbe Intensität aufweist (Abb. 6, oben). Bei Deuterierung von $[\text{D}_2]$ -**4** (Abb. 6, zweites Spektrum von oben) ist erwartungsgemäß die Intensität der Resonanzsignale bei 5.81 ppm auf 75%, bei 4.25 auf 50% und bei 4.07 auf 50%, verglichen mit der Allproteoform (Abb. 6, zweites Spektrum von unten), reduziert. Eine Umverteilung des Deuteriums läßt sich bei -80°C auch nach 24 h nicht beobachten. Durch diesen Befund können sowohl entartete Gerüstumlagerungen als auch rasch austauschende Protonen ausgeschlossen werden. Die Brückencarbonylgruppe wurde im ^{13}C -NMR-Spektrum vermutlich wegen der hohen Relaxationszeit des entsprechenden Kohlenstoffs nicht beobachtet. Ihre Anwesenheit kann jedoch einerseits aus den chemischen Verschiebungen der NMR-Signale von 6-H und C-6 gefolgert werden, die eine direkte Bindung von C-6 an Fe ausschließen, andererseits aus den Ergebnissen der Methanolyse von **7**

(s. u.), bei der der Ester **8** gebildet wird. Im Einklang mit der für **7** vorgeschlagenen Fünfring-Struktur sind die Protonenkopplungskonstanten gering und gut mit den beobachteten Linienbreiten vereinbar. Der kleine Wert von $J_{1,6}$ ist vergleichbar mit der bei ähnlich gebauten Ringsystemen¹⁹⁾ gefundenen Kopplung von Methylen- mit Brückenkopffprotonen. Die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -Atome des Rings entsprechen denen von protonierten Tricarbonyl(cyclohexadien)eisen²⁰⁾ und zeigen somit, daß der Fünfring eine hohe Partialladung trägt.

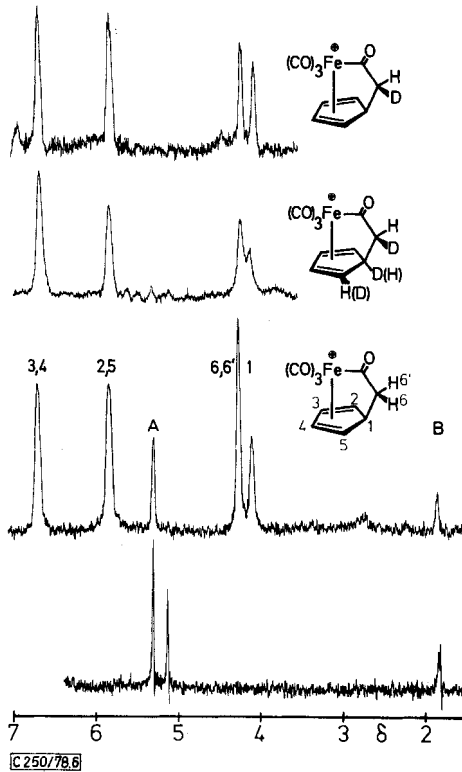


Abb. 6. ^1H -NMR-Spektrum von **7** (in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$ bzw. $\text{FSO}_3\text{D}/\text{SO}_2\text{ClF}$ [oben], -60°C , 100 MHz; A, B: Signale von **9**, die bei zwischenzeitlichem, kurzem Aufwärmen der Probe auf -10°C entstehen; unten: Spektrum einer Lösung von **11** in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$ nach ca. 60proz. Umwandlung des Primärprodukts **10** in **9**)

Formal kann **7** als Komplex eines Acylium-Ions betrachtet werden, da die Methanolyse der Verbindung bei -78°C glatt Tricarbonyl[2- η -1-endo-(methoxycarbonylmethyl)-2,4-cyclopentadien]eisen (**8**) ergibt. Die Konstitution von **8** läßt sich durch Analyse des Protonenkopplungsmusters (Abb. 7), durch Vergleich der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten mit Literaturdaten²¹⁾ sowie mit $\text{Pr}(\text{fod})_3$ -Shiftexperimenten leicht aufklären. Die *endo*-Stellung der $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ -Gruppe folgt aus dem Fragmentierungsmuster im Massenspektrum, da *exo*-substituierte Cyclopentadien-Komplexe zuerst den Substituenten abspalten, während *endo*-substituierte Isomere schrittweise CO

verlieren und erst dann weiter fragmentieren²²). Die IR-Absorptionen bei 2047 (schmale, starke Bande) und 1967 (breit) cm^{-1} sind typisch für Tricarbonyl(1,3-dien)eisen-Komplexe²¹).

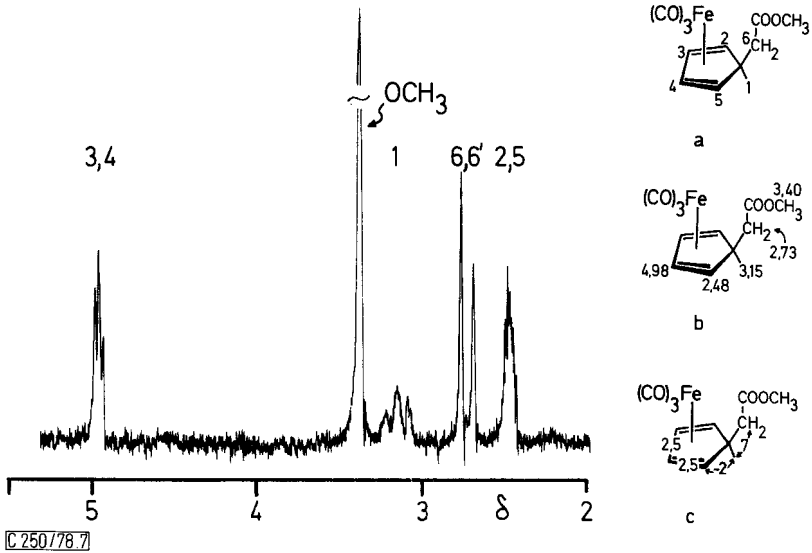


Abb. 7. ¹H-NMR-Spektrum von **8** (in C₆H₆, 30 °C, 100 MHz). Chemische Verschiebungen in δ -Werten (b; int. Benzol $\delta = 7.27$), Kopplungskonstanten in Hz (c)⁹⁾

Im ¹H-NMR-Spektrum von **7** treten beim Aufwärmen auf -10°C mit einer Halbwertszeit von ca. 30 min zwei neue Signale auf (Abb. 6: A [5H, $\delta = 5.30$], B [2H, $\delta = 1.82$]), die wir dem kationischen Keten-Komplex **9** zuordnen. Hydrolysiert man nach vollständigem Umsatz durch Gießen auf Eis bei -80°C , so kann mit ca. 80% Ausbeute Dicarbonyl(carboxymethyl)(cyclopentadienyl)eisen (**11**)²³ extrahiert werden. **11** wiederum liefert bei Protonierung mit FSO₃H bei -30°C zunächst ein am Sauerstoff protoniertes Kation **10** ($\delta = 5.16$ [5H], 1.84 [2H])²⁴, das bei -10°C unter Wasserabspaltung in **9** übergeht (Abb. 6 unten; $t_{1/2} = \text{ca. } 45 \text{ min}$ bei -10°C)²⁵. **9** ist in Fluorsulfonsäure sogar bei $+60^\circ\text{C}$ mindestens 1 h stabil.

Die Protonierung von **11** mit konz. Schwefelsäure liefert ebenfalls **10**, das jedoch in diesem Medium langsam ($t_{1/2} = 1 \text{ h}$ bei 30°C) zu $(^5\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}^+$ (Singulett bei $\delta = 5.00$) sowie partiell protonierte Essigsäure ($\delta = 2.50$; ext. CHCl₂ $\delta = 5.32$; vgl. Lit.²⁵) zerfällt. Die Zuordnung erfolgte durch Zumischen von $(^5\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeCH}_3$, das in saurer Lösung $(^5\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}^+$ und CH₄ liefert²⁶), bzw. Zumischen von Essigsäure zum Reaktionsmedium. Essigsäure kann nach Hydrolyse auch gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Thermolyse von **4**

Erwärmt man **4** in Methanol (40°C , 15 min), so entsteht ausschließlich der Ester **18**²³) und Benzol (ca. 4:1). Die Reaktion scheint ähnlich wie bei **14**⁶), einer zu **4** homologen

Verbindung, über Keten-Zwischenstufen **16** und **17** zu verlaufen. Hinweise darauf ergibt die Thermolyse (30 °C) von **4** in inerten Lösungsmitteln wie $[D_8]$ Toluol oder $[D_6]$ Aceton.

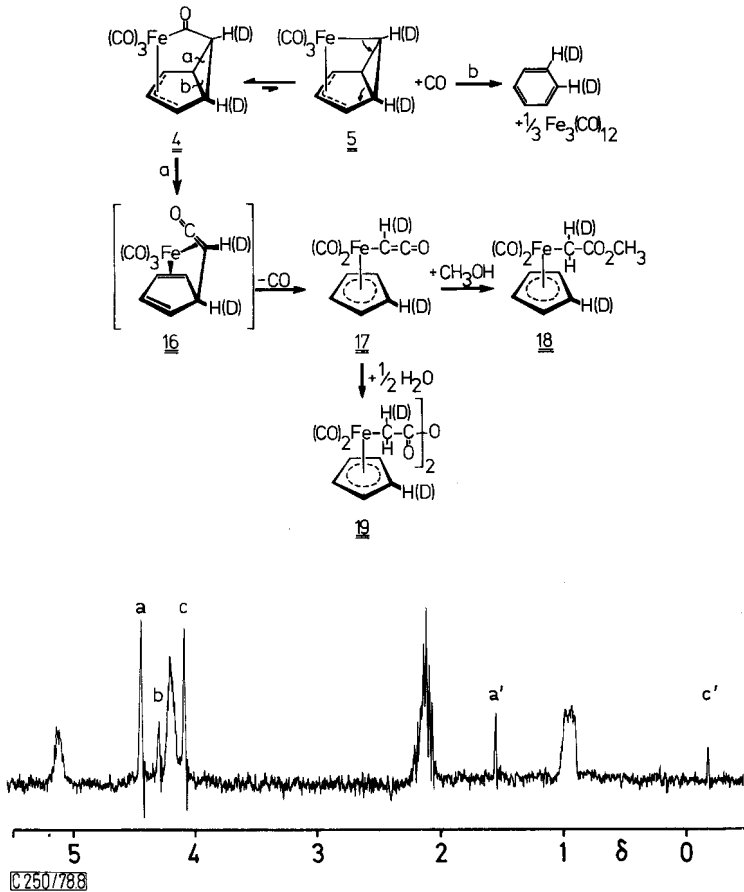


Abb. 8. 1H -NMR-Spektrum von **4** während der thermischen Zersetzung (in $[D_8]$ Toluol + 10% Benzol, 30 °C, nach ca. 20 min, 100 MHz). Die Resonanz von 6-H des Ausgangsmaterials ist vom Restprotonensignal des Lösungsmittels verdeckt. Weitere Erläuterung s. Text

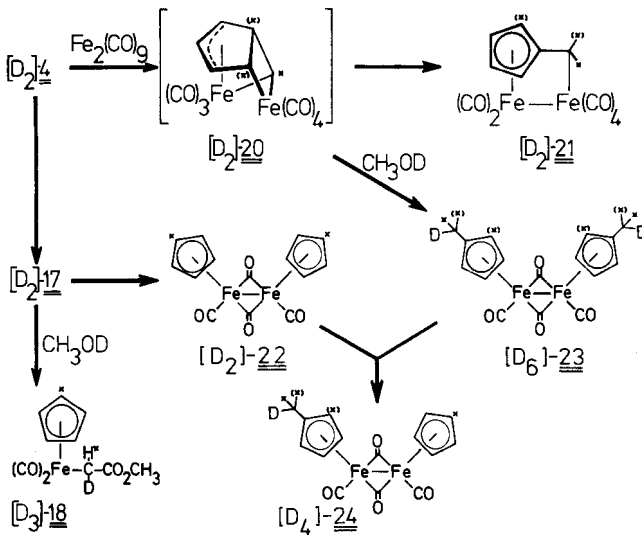
Verfolgt man die Reaktion anhand von NMR-Spektren (Abb. 8), so beobachtet man die Bildung von Benzol (Reaktionsweg b) und **22** (Signal b, $\delta = 4.35$) sowie von zwei weiteren, allerdings sehr instabilen Verbindungen **17** (Signale c, c': $\delta = 4.06$ [5H], -0.16 [1H]) und **19** (a, a': $\delta = 4.45$ [5H], 1.54 [2H]). Die Signale c, c' wachsen bis zur in Abb. 8 gezeigten Maximalhöhe und werden dann wieder kleiner; dagegen nimmt die Konzentration an **19**, **22** und Benzol stetig zu. Bei Zusatz einer geringen Menge CH_3OH (0 °C) verschwinden die Signale c, c' (Verb. **17**) augenblicklich, dafür tauchen die Signale des Esters **18** auf. Das Signal c' erscheint nicht bei der Thermolyse von $[D_2]$ -**4** und stammt somit von 6-H des Ausgangsmaterials. Aus diesem Verhalten sowie den chemischen Verschiebungen und der Integration schließen wir auf eine $^1\eta$ -Ketenyl-Gruppe. Auffallend ist die Hochfeld-

verschiebung des Ketenyl-Protons mit $\delta = -0.16$. Die verglichen mit Keten ($\delta = 2.47$)^{27,28)} höhere Abschirmung führen wir auf den Einfluß der σ -gebundenen Eisencarbonyl-Gruppe zurück. Auch das Cyclopentadienyl-Signal ist signifikant zu höherem Feld verschoben, da der α -Kohlenstoff der Ketenyleinheit elektronenreich ist und eine direkte Beziehung zwischen chemischer Verschiebung der Cyclopentadienyl-Protonen und induktiver Wirkung der Substituenten am Eisen besteht²⁹⁾.

Verbindung **19** (Signale a,a') reagiert ebenfalls mit Methanol zu **18**, jedoch wesentlich langsamer als **17** (2–3 h, 20°C). Da **19** bei Zugabe einer geringen Menge Wasser aus **17** entsteht, könnte es sich um ein Anhydrid aus zwei Molekülen **17** und H₂O handeln. Dafür spricht auch die Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen der CH₂-Gruppe mit der von **18** im ¹H- und ¹³C-NMR⁷⁾. Eine vollständige Charakterisierung von **17** sowie des „Anhydrids“ war wegen der Instabilität der Verbindungen aber nicht möglich.

Thermische Reaktion von Benzvalen mit Fe₂(CO)₉

Im Gegensatz zur photochemisch induzierten Reaktion von **1** mit Fe(CO)₅ können bei der thermischen Reaktion mit Fe₂(CO)₉ keine Primärprodukte gefaßt werden³⁰⁾. Rührt man eine etherische Lösung von Benzvalen (**1**) 20 h mit Fe₂(CO)₉, so erhält man die Komplexe **11**, **21**, **22** und **23** (0.2:1:1:1; Gesamtausbeute ca. 40%) sowie wenig **24**.



Die gemeinsame Vorstufe dieser Verbindungen ist offensichtlich der Acylkomplex **4**, da dieser bei Umsetzung mit Fe₂(CO)₉ die gleiche Produktverteilung liefert. Wie im vorherigen Kapitel dargelegt, entstehen **11** und **22** aus **4** durch Addition von Wasser bzw. durch thermischen Zerfall. Für die Bildung von **21** und **23** ist jedoch die Einwirkung von Fe₂(CO)₉ erforderlich. Hinweise auf den Reaktionsverlauf geben Markierungsexperimente. So liefert die Reaktion von **1** mit Fe₂(CO)₉ in Gegenwart von CH₃OD den in der Methylengruppe monodeutierten Ester **18** und den nichtdeutierten Fulvenkomplex **21**³¹⁾ (¹H-NMR: Abb. 9 rechts) im Verhältnis 2:1 (Gesamtausbeute ca. 60%) sowie

geringe Mengen an Cyclopentadienyl-Komplexen **22**, **23** und **24**, die durch Dismutierung im Gleichgewicht stehen³²⁾. **23** ist in der Methylgruppe monodeutertiert (¹H-NMR: Abb. 9 links), die Wasserstoff-Übertragung erfolgt also nicht radikalisch³³⁾, sondern ionisch.

Als Vorstufe von **23** wäre ein Fulven-Fe(CO)₃ denkbar³³⁾, das im Gegensatz zu freiem Fulven an der exocyclischen Methylengruppe elektrophil reagieren sollte, da ein nucleophiler Angriff an dieser Position die Abspaltung von CO bewirken sollte. Die Bildung von **23** erfordert jedoch die Anwesenheit von Fe₂(CO)₉, so daß die Zwischenstufe **20** plausibel erscheint, zumal eine dazu homologe Verbindung isoliert und kristallographisch charakterisiert werden konnte³⁴⁾.

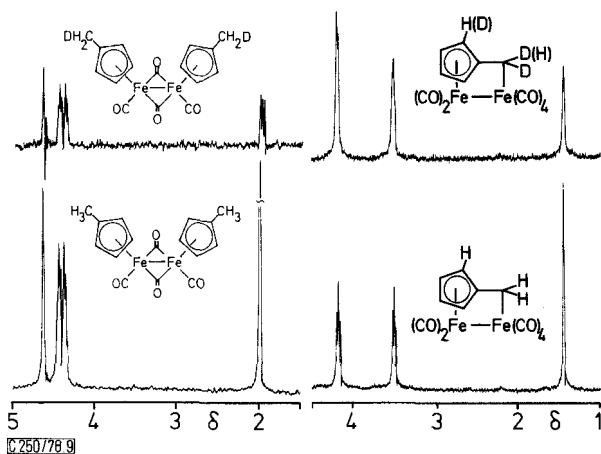


Abb. 9. ¹H-NMR-Spektren von **22** (Singulett bei $\delta = 4.62$) und **23** (links, in CDCl₃/TMS, 30 °C, 100 MHz) sowie **21** (rechts, in C₆H₆, 30 °C, 100 MHz)

Aus [1,6-D₂]Benzvalen erhält man mit Fe₂(CO)₉ die entsprechenden dideutierten Produkte (Position des Deuteriums im Formelschema gekennzeichnet, x bedeutet vollständige Deuterierung, (x) 50% Deuterium), wobei [D₄]-**23** in der Methylgruppe ca. 75% des Deuteriums, in den α -Ringpositionen ca. 25% enthält. Auch [D₂]-**21** zeigt die Isotopenverteilung, wie man sie aufgrund der Gleichwertigkeit der Bindungen C-1/C-6 und C-5/C-6 in **4** bei der Ringöffnung erwartet.

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

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer 421. — Massenspektren: Varian CH-7, 70 eV. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WH 90 bei 22.63 MHz. — ¹H-NMR-Spektren: Varian HA 100; Bruker WH 90 bei 90 MHz. NMR-Proben der z. T. thermolabilen Verbindungen wurden in einer einfachen Abfüllapparatur bereitet (Abb. 10).

Nach sorgfältigem Füllen mit Stickstoff oder Argon mit der üblichen Vakuumtechnik (Einlaß über 3, Auslaß 7) taucht man die Apparatur bis zur Höhe AA in ein Kühlbad, schließt 7 und gibt unter strömendem Schutzgas (Einlaß 3) die Probenlösung auf die Fritte. Man läßt 1 zunächst oben offen und leitet über 7 eine Minute lang Argon durch die Lösung. Dann verschließt man 1 mit

einem Stopfen und filtriert die Lösung mit leichtem Überdruck (Einlaß 3) in das NMR-Rohr. Anschließend senkt man das Kühlbad bis BB, nimmt 1 ab (unter Spülen mit Schutzgas durch 7) und verschließt das NMR-Rohr mit einem gasdichten Stopfen.

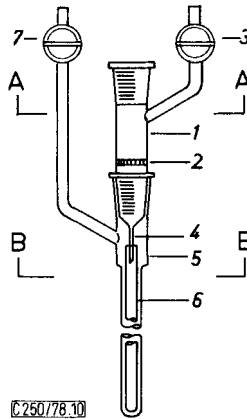


Abb. 10. Abfüllapparat zur Bereitung von NMR-Proben.

1: Oberteil mit D-3-Fritte (2), Gaseinlaß mit Hahn (3) und Ablaufkapillare (4). 5: Unterteil zur Aufnahme des NMR-Röhrchens (6), mit Gaseinlaß (7)

Darstellung der Verbindungen

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluß in Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre durchgeführt. Benzvalen (1) wird nach Literaturangaben^{3, 35)} dargestellt. [1,6-D₂]Benzvalen erhält man nach der für Bicyclobutane üblichen Methode³⁶⁾. 7.2 g (9.2 mmol) 1 in Ether werden mit 14 g (230 mmol) n-Butyllithium (20% in Hexan) bei 0°C metalliert. Nach 12 h Stehenlassen bei 0°C tropft man 4.6 ml (230 mmol) D₂O zu, destilliert i. Vak., trocknet das Destillat mit MgSO₄ und einigen Stückchen Natrium und wiederholt die Prozedur. Deuterierungsgrad > 95%.

1. *Tetracarbonyl(3,4-η-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en)eisen* (2): 1.6 g (20.5 mmol) 1 und 10 ml Fe(CO)₅ in 190 ml trockenem Ether werden in einer geschlossenen Photolyse-Apparatur (Druckausgleich über Hg-Überdruckventil) mit einem 125-W-Hg-Hochdruckbrenner durch ein auf -60°C gekühltes Tauchrohr aus Duran belichtet. Nach 2 h hat sich ein gelbbrauner, lichtundurchlässiger Belag auf dem Tauchrohr gebildet. Die Photolyse wird abgebrochen, die dunkelgelbe Lösung bei -60°C filtriert und bei -30°C/0.1 mbar destilliert (zuletzt kurze Zeit bei -10°C zur Entfernung von Fe(CO)₅-Resten). Das Destillat enthält nichtumgesetztes Ausgangsmaterial 1 und Fe(CO)₅ und kann erneut photolysiert werden. Die Photolyse wird insgesamt dreimal durchgeführt. Durch frühzeitigen Abbruch der Photolyse und Isolierung von 2 soll die photolytische Folgereaktion 2 → 4 eingeschränkt werden. Der Rückstand aus drei Photolysen wird in 15 ml vorgekühltem Pentan aufgenommen und die Lösung bei -30°C filtriert. Der Festkörper enthält 4, das mit Dichlormethan von der Fritte gewaschen wird. Das Filtrat bleibt 16 h bei -80°C, wobei sich ein brauner Belag abscheidet. Man dekantiert und engt auf 5 ml ein. Nach 24–48 h bei -80°C kristallisieren 4.5 g (90%) 2 in orangeroten Prismen, Schmp. -28°C. 2 kann durch Umkristallisieren aus wenig TMS (-80°C) pentanfrei erhalten werden.

IR (Hexan): $\nu(\text{M}\equiv\text{O})$ 2077, 1993, 1972 (breit) cm^{-1} (2 lagert rasch in 4 um, wie man am Auftreten der entsprechenden Absorptionsbanden sieht, vgl. 3.1). - ¹H-NMR: Abb. 1. - ¹³C-NMR (CDCl₃, -10°C): δ_{TMS} = 211.5, 210.5 (FeC≡O); 63.7 (C-3, C-4); 53.8 (C-1); 43.5 (C-2, C-5); 17.9

(C-6). – MS (70 eV): $m/e = 246$ (0.7%, M^+), 218 (2%, $M^+ - CO$), 190 (11%, $M^+ - 2CO$), 162 (36%, $M^+ - 3CO$), 134 (100%, $M^+ - 4CO$), 78 (32%, C_6H_6). – Wegen der hohen Instabilität konnten weder Elementaranalysenwerte noch die exakte Molmasse aus einem hochaufgelösten Massenspektrum erhalten werden.

2.1. *Tetracarbonyl(2-4- η -bicyclo[3.1.0]hex-2-en-3-yl)eisen-Kation (3) durch Protonierung von 2*: Die Lösung von etwa 80 mg pentanfreiem **2** in 0.5 ml CH_2Cl_2 wird bei $-30^\circ C$ in der vorgekühlten Abfüllapparatur (s. Abb. 10) in ein NMR-Röhrchen filtriert und anhand eines NMR-Spektrums auf Reinheit geprüft. Danach kühlt man unter sorgfältigem Luftausschluß im Unterteil der Abfüllapparatur auf $-80^\circ C$, läßt 0.3 ml CF_3CO_2H/CH_2Cl_2 (1:1) an der Innenwand des schräggestellten NMR-Rohrs vorsichtig hinunterlaufen und rührt diese mit einem dünnen Glasstab nach und nach in die Lösung ein. Ein erneutes Filtrieren der Probe aufgrund einer eventuell eintretenden Konzentrationsfällung ist meist nicht erforderlich; sie kann sofort bei $-60^\circ C$ NMR-spektroskopisch untersucht werden.

3: 1H -NMR: Abb. 2. – ^{13}C -NMR ($CF_3CO_2H/CH_2Cl_2/ext.$ $CDCl_2$, $-70^\circ C$): $\delta = 211.4$, 198.9 (rel. Intensität 1:2; $FeC\equiv O$); 105.6 (C-2, C-4); 86.8 (C-3); 52.3 (C-6); 30.9 (C-1, C-5). – Auf eine Isolierung der Substanz wurde verzichtet. **3** zerfällt oberhalb $-50^\circ C$ unter Abspaltung von CO zum Tricarbonyl($^5\eta$ -cyclohexadienyl)eisen-Kation (**6**) ($t_{1/2(-47^\circ C)} = 52$ min). **6**: 1H -NMR: Abb. 3.

2.2. *exo-Tetracarbonyl(2-endo-trifluoracetoxy-3,4- η -bicyclo[3.1.0]hex-3-en)eisen-Kation (12) und exo-Tetracarbonyl(2-exo-trifluoracetoxy-3,4- η -bicyclo[3.1.0]hex-3-en)eisen-Kation (13) durch Addition von CF_3CO_2H an 2*: Man verfährt, wie unter 2.1 angegeben, verwendet jedoch eine 9:1-Mischung aus [D_6]Aceton und Benzol (Locksubstanz) als Lösungsmittel. Wird die Protonierung unter sorgfältiger Kühlung ausgeführt, erhält man ausschließlich die Signale von **12**. Nach ca. 5 min Erwärmen der Probe auf $-10^\circ C$ stellt sich ein 1:3-Gleichgewicht aus **12** und **13** (1H -NMR Abb. 4) ein. Gleichzeitig wachsen die Signale des thermisch stabilen Endprodukts **6**.

3.1. *4-(Tricarbonylferra)-6,7- η -tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-6-en-3-on (4) durch thermische Isomerisierung von 2*: Man löst 1.0 g (4.0 mmol) **2** bei $25^\circ C$ in 20 ml entgastem, wasserfreiem Aceton und engt i. Wasserstrahlvak. ein, wobei die Lösung langsam auf $0^\circ C$ abkühlt. Den öligen, mit Kristallen durchsetzten Rückstand nimmt man in 10 ml Aceton auf und wiederholt die Prozedur zwei- bis dreimal, bis der Rückstand vollständig durchkristallisiert. Man wäscht nichtumgesetztes **2** mit wenig vorgekühltem Hexan heraus und trocknet die gelben Kristalle bei $0^\circ C/0.1$ mbar (Rohausb. 0.8 g, 80%). Das Rohprodukt kann – allerdings verlustreich – aus wenig Aceton/Pentan (20:1) bei $-80^\circ C$ umkristallisiert werden. Gelbe, luftempfindliche Kristalle, die in reiner Form bei $-20^\circ C$ unter Inertgas wochenlang haltbar sind. Zers. oberhalb $70^\circ C$ unter Gasentwicklung. Gut löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, mäßig löslich in Ether, schlecht in Hexan.

IR (Hexan): $\nu(M)C\equiv O$ 2065, 2008, 1992 cm^{-1} ; (KBr): $\nu C=O$ 1652 cm^{-1} . – 1H -NMR: Abb. 5. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, $-20^\circ C$): $\delta_{TMS} = 252.7$ ($FeCO$); 210.0, 207.2 (rel. Intensität 2:1; $FeC\equiv O$); 97.7 (C-3); 77.3 (C-2, C-4); 28.8 (C-1, C-5); der C-6-Peak ist vom $CDCl_3$ -Signal verdeckt, läßt sich aber in [D_6]Aceton, $-20^\circ C$, bei 77.9 ppm beobachten. – MS (70 eV): $m/e = 246$ (8%, M^+), 218 (34%, $M^+ - CO$), 190 (12%, $M^+ - 2CO$), 162 (100%, $M^+ - 3CO$), 134 (93%, $M^+ - 4CO$). – Wegen der hohen thermischen Instabilität konnten weder Elementaranalysenwerte noch die exakte Molmasse durch "peak matching" erhalten werden.

3.2. *4-[(Dicarbonyl)(triphenylphosphin)ferra]-6,7- η -tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-6-en-3-on (4a)*: 0.75 g (3.05 mmol) **4** und 0.72 g (2.77 mmol) Triphenylphosphan löst man in 2 ml sorgfältig entgastem Aceton. Nach kurzer Zeit setzt lebhafte Gasentwicklung ein, und es scheiden sich hellgelbe Nadeln des Komplexes **4a** ab. Man läßt 1 h bei $25^\circ C$ und zur Vervollständigung der Fällung über Nacht bei $-10^\circ C$ stehen, dekantiert, wäscht mit wenig kaltem Aceton und trocknet bei $0^\circ C/0.1$ mbar. Ausb. 0.95 g (65%, bezogen auf **4**). Hellgelbe Nadeln aus Aceton; Sintern oberhalb $60^\circ C$ unter Zers. Schwer löslich in Aceton, Benzol; mäßig löslich in Dichlormethan.

IR (Hexan/CH₂Cl₂): $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$ 2004, 1941 (breit) cm^{-1} ; (KBr): $\nu\text{C}=\text{O}$ 1630 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 30°C, 90 MHz, Atom-Numerierung wie in Abb. 5): $\delta = 7.1-7.8$ (m, Ph₃P), 5.12 (dq, $J_{\text{PH}} = 25$, $J_{3,2} = J_{3,4} = 3$ Hz; 3-H), 4.35 (m; 2-H, 4-H), 2.40 (m; 6-H), 1.56 (m; 1-H, 5-H). – ¹³C-NMR: Die Substanz ist bei normaler Meßtemperatur zu zersetzlich, für Tieftemperaturmessung zu schwer löslich. – MS (70 eV): Zersetzung unter Abspaltung von (Ph₃P)(CO)₄Fe (M⁺: $m/e = 430$).

C₂₇H₂₁FeO₃P (480.3) Ber. C 67.52 H 4.40 Gef. C 67.03 H 4.58

4.1. *Tricarbonyl[2-(2-5-η-2,4-cyclopentadien-1-yl)acetyl]eisen-Kation (7) durch Protonierung von 4*: 80 mg **4** in CHFCl₂ werden, wie unter 2.1 beschrieben, in ein NMR-Rohr abgefüllt. Nach Aufnahme eines Kontrollspektrums wird die Lösung mittels eines Stickstoffstroms auf etwa 0.2 ml eingengt (–30°C). Man kondensiert ca. 0.4 ml SO₂ClF auf und friert die Probe mit flüss. Stickstoff ein. Nun läßt man 0.3 ml entgaste Fluorsulfonsäure aus einer Pipette in das NMR-Rohr laufen, wobei die Säure z. T. im oberen Drittel des Rohrs auskristallisiert. Diese Manipulationen lassen sich bequem in der oben beschriebenen Abfüllapparatur durchführen. Man nimmt die Apparatur nun aus dem Kühlbad und rührt die Säure bei möglichst tiefer Temperatur mit einem Glasstab in die Lösung ein, die dann bei –60°C gemessen wird. Wegen der relativ geringen Löslichkeit von **7** in SO₂ClF tritt gelegentlich eine Konzentrationsfällung auf, die zu Linienverbreiterung im NMR-Spektrum führt. Die Probe kann dann gegebenenfalls ohne Zersetzung filtriert werden (–80°C). Höhere Konzentration an **7** (für das ¹³C-NMR-Spektrum) erreicht man durch Abdampfen von SO₂ClF nach der Protonierung in schwachem Vakuum, anschließendes Aufkondensieren von SO₂ und Filtrieren bei –80°C. Direkte Protonierung in SO₂ scheint zu einer Nebenreaktion zu führen.

¹H-NMR: Abb. 6. – ¹³C-NMR (FSO₃H/SO₂, ext. [D₆]Aceton, –43°C): $\delta = 197.6$ (FeC≡O)¹⁸⁾; 109.9 (C-3, C-4); 99.8 (C-2, C-5); 78.4 (C-6); 54.0 (C-1).

4.2. *Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(1,2-η-ethenon)eisen-Kation (9) aus 7; Dicarbonyl(carboxymethyl)(cyclopentadienyl)eisen (11) durch Hydrolyse von 9*: Eine nach 4.1 hergestellte Lösung von **7** in FSO₃H/SO₂ClF wird auf –10°C erwärmt. Sobald das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß **7** vollständig zu **9** reagiert hat (vgl. Abb. 6), wird bei –78°C auf Eis gegossen. Aus der schwach gelben Emulsion kann mit Chloroform die Carbonsäure **11** extrahiert werden (Ausb. geschätzt 70–80%).

9: ¹H-NMR (FSO₃H/SO₂ClF, –60°C, int. CHFCl₂ $\delta = 7.80$ und 7.26): $\delta = 5.30$ (s; 5H, C₅H₅), 1.82 (s; 2H, =CH₂).

11: IR (CCl₄): $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$ 2025, 1966; $\nu\text{C}=\text{O}$ 1650 cm^{-1} (Lit.²³⁾; (KBr) $\nu\text{C}=\text{O}$ 1647 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 4.87$ (s; 5H, C₅H₅), 1.55 (s; 2H, –CH₂–); Lit.²³⁾ (CDCl₃): $\delta = 4.85$ (5H), 1.48 (2H), 7.65 (breit) (CO₂H).

C₉H₈FeO₄ (236.0) Ber. C 45.80 H 3.41 Fe 23.70 Gef. C 45.06 H 3.43 Fe 23.76

4.3. **9** und *Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(²η-1,1-dihydroxyethen)eisen-Kation (10) durch Protonierung von 11*: Man extrahiert, wie unter 4.1 angegeben, 1 ml einer gesättigten, filtrierten Lösung von **11** in CHFCl₂ bei –50°C mit 0.8 ml FSO₃H. Beim Stehenlassen tritt eine Phasentrennung ein, so daß CHFCl₂ dekantiert werden kann. Das ¹H-NMR-Spektrum der nicht aufgewärmten Probe zeigt ausschließlich Signale von **10** ($\delta = 5.16$, s, 5H; 1.84, s, 2H), die bei –10°C mit einer Halbwertszeit von 45 min verschwinden, wobei Signale bei $\delta = 5.30$ (s, 5H) und 1.82 (s, 2H) auftauchen, deren chemische Verschiebungen exakt denen von **9** (s. 4.2) entsprechen. Durch Hydrolyse der Probe (s. 4.2) erhält man das Ausgangsmaterial **11** zurück.

4.4. *Tricarbonyl[2-5-η-1-endo-(methoxycarbonylmethyl)-2,4-cyclopentadien]eisen (8) durch Methanololyse von 7*: Eine nach 4.1 hergestellte Lösung des Kations **7** in FSO₃H/SO₂ClF wird unter Luftausschluß in 5 ml Methanol (–80°C) gegossen. Man engt bei 0°C/1 mbar ein und extrahiert mit wenig Chloroform. Nach Abdampfen des Lösungsmittels (20°C, 20mbar) bleibt **8** NMR-

spektroskopisch rein zurück (Ausb. geschätzt 80%). Gelbes, mäßig luftempfindliches Öl. Gut löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Hexan. Eine Benzollösung von **8** ist bei 80°C mindestens 10 min stabil (NMR-Kontrolle).

IR (Hexan): $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$ 2047, 1967 (breit) cm^{-1} ; (KBr): $\nu\text{C}=\text{O}$ 1730 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Abb. 7. Hochfeldverschiebung bei Zusatz einer aliquoten Menge $\text{Pr}(\text{fod})_3$: 0.11 (3-H, 4-H), 0.21 (2-H, 5-H), 0.4 (1-H), 0.47 (6,6'-H), 0.52 ppm (OCH_3). – MS (70 eV): kein M^+ ($m/e = 278$); $m/e = 250$ (3%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 222 (49%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 194 (57%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 152 (100%, $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeOCH}_3^+$), 150 (20%, $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeCOH}^+$), 134 (15%, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Fe}^+$), 122 (57%, $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeH}^+$).

5.1. *Thermolyse von 4*: 40 mg (0.16 mmol) **4** werden bei 0°C in 0.8 ml $[\text{D}_6]$ Aceton/10% TMS oder $[\text{D}_8]$ Toluol/10% Benzol gelöst. Unter NMR-Kontrolle (Abb. 8) läßt man die Probe bei 30°C reagieren (Halbwertszeit ca. 40 min); über den Verlauf der Reaktion vgl. Bemerkungen zu Abb. 8). Als thermisch stabile Endprodukte beobachtet man Benzol, **19** und **22** im Verhältnis 0.2:1:1 (Anteil an **19** variiert je nach Wassergehalt des Lösungsmittels).

19: IR (Hexan): $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$ 2026, 1970 cm^{-1} ; (KBr): $\nu\text{C}=\text{O}$ 1726, 1679 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol/10% Benzol): $\delta = 4.50$ (s; 5H, C_5H_5), 1.64 (s; 2H, $-\text{CH}_2-$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -30°C): $\delta_{\text{TMS}} = 214.7$ (s; $\text{FeC}\equiv\text{O}$), 179.6 (s; $>\text{C}=\text{O}$), 85.4 (d; C_5H_5), -3.0 (t; $-\text{CH}_2-$).

22: Identifiziert durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen von authentischem Material. $^1\text{H-NMR}$: Abb. 9.

5.2. *Thermolyse von 4 in Gegenwart von CH_3OH* : Einer wie unter 5.1 bereiteten Probe werden 0.05 ml Methanol zugesetzt. Man erwärmt 15 min auf 40°C und erhält Benzol sowie **18** im Verhältnis ca. 1:4 als einzige Reaktionsprodukte.

18: IR (CCl_4): $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$ 2020, 1965 (breit), $\nu\text{C}=\text{O}$ 1685 cm^{-1} ; (Film) 1675, 1220, 1040 cm^{-1} (Lit.²³) 2034, 1983, 1677, 1238, 1090 cm^{-1}). – $^1\text{H-NMR}$ (CS_2/TMS): $\delta = 4.75$ (s; 5H, C_5H_5), 3.43 (s; 3H, OCH_3), 1.38 (s; 2H, $-\text{CH}_2-$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 20°C): $\delta_{\text{TMS}} = 215.9$ (s; $\text{FeC}\equiv\text{O}$), 183.3 (s; $>\text{C}=\text{O}$), 85.5 (d; C_5H_5), 50.3 (q; OCH_3), -5.0 (t; $-\text{CH}_2-$). – MS (70 eV): $m/e = 250$ (3%, M^+), 222 (30%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 194 (90%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$).

6.1. *Umsetzung von 1 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$* : Die Lösung von 2.0 g (25 mmol) **1** und 20.0 g (55 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 150 ml trockenem Ether wird durch Verdampfen von 2–3 ml Lösungsmittel entgast und unter Luftausschluß 20 h bei 20°C lebhaft gerührt. Man filtriert nichtumgesetztes $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ab und verdampft das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (20°C/20 mbar). Aus dem Rückstand entnimmt man eine Probe, löst in Schwefelkohlenstoff, zentrifugiert und bestimmt NMR-spektroskopisch die Produktzusammensetzung: **11**:**21**:**22**:**23** = ca. 0.2:1:1:1. **24** kann nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden ($m/e = 368$). Gesamtausb. ca. 40%. Die präparative Trennung^{30b}) an Kieselgel liefert mit Petrolether als Laufmittel zunächst $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und unmittelbar folgend eine rote Zone mit **21**. Mit Benzol/Dichlormethan (1:1) erhält man in einer roten Zone die Cyclopentadienyl-Komplexe **22**, **23** und **24**, die – bis auf **24** – durch fraktionierende Kristallisation aus Hexan getrennt werden. **11** eluiert man anschließend mit Ether.

21: IR (Hexan): $\nu(\text{M})\text{C}\equiv\text{O}$ 2077, 1990 (breit), 1940, 1910 cm^{-1} . Lit.^{30b}) (KBr): 2060, 1980, 1958, 1916 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 4.90$ (t; 2H), 4.00 (t; 2H), 1.85 (s; 2H). Lit.^{30b}): $\delta = 4.97$ (t), 4.04 (t), 1.94 (s). (C_6H_6): Abb. 9. – MS (70 eV): $m/e = 358$ (M^+), 330 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 302 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 274 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 246 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$), 218 ($\text{M}^+ - 5\text{CO}$), 190 ($\text{M}^+ - 6\text{CO}$), 134, 112, 78.

23: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 4.44$ (m; 2H), 4.37 (m; 2H), 2.00 (s; 3H); vgl. Abb. 9. Lit.^{30b}) (CDCl_3): $\delta = 4.52$ (m; 4H), 2.03 (s; 3H). – MS (70 eV): $m/e = 382$ (M^+), 354 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 326 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 298 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 270 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$), 214 ($[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3]_2\text{Fe}^+$), 135 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Fe}^+$).

6.2. *Umsetzung von 1 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Gegenwart von Methanol*: Die unter 6.1 beschriebene Reaktion wird unter Zugabe von 5 ml Methanol (bzw. CH_3OD) durchgeführt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether liefert nach einer grünen Zone mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ eine rote Fraktion

mit **21**. Elution mit Benzol/Dichlormethan (1:1) ergibt eine undeutlich aufgedgliederte rote Zone, die **22**, **23** und **24** enthält. Mit CH_2Cl_2 läßt sich schließlich gelbes **18** eluieren. **18:21** = 2:1 (Gesamtausb. ca. 55–60%); **22:23** = 1:1 (Gesamtausb. 6–10%); identifiziert durch Vergleich der IR- und NMR-Daten mit denen von authentischem Material.

6.3. Umsetzung von **4** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: Man tropft eine auf 0°C gekühlte Lösung von 0.4 g (1.6 mmol) **4** in 80 ml Benzol/Ether (1:1) zu einer lebhaft gerührten Suspension von 6.5 g (17.8 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 50 ml trockenem Ether. Man rührt noch 3 h bei 20°C, filtriert, verdampft das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und erhält so 0.17 g eines braunen Öls, dessen NMR-Analyse (CS_2 -Lösung) folgende Produktverteilung zeigt: **11:21:22:23** = 4:5:6:4 (Gesamtausb. ca. 40%).

Literatur

- ¹ E. Hückel, *Z. Elektrochem.* **45**, 752 (1937).
- ² K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher und L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1031 (1967); L. Kaplan und K. E. Wilzbach, ebenda **90**, 3291 (1968); H. R. Ward und J. S. Wishnok, ebenda **90**, 1085 (1968).
- ³ T. J. Katz, E. J. Wang und N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3782 (1971).
- ⁴ N. J. Turro, C. A. Renner, T. J. Katz, K. B. Wiberg und H. A. Connon, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 133.
- ⁵ Vgl. L. A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* **4**, 280 (1971); U. Burger und F. Mazenod, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2885, und **1977**, 1757.
- ⁶ R. Aumann, H. Wörmann und C. Krüger, *Chem. Ber.* **110**, 1442 (1977).
- ⁷ ¹³C-NMR-Daten: s. Experimenteller Teil.
- ⁸ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., S. 96, Thieme, Stuttgart 1973.
- ⁹ Die Protonenkopplungskonstanten wurden anhand von Doppelresonanzexperimenten und einfachen Rechnungen abgeschätzt.
- ¹⁰ J. A. Berson und N. M. Hasty jr., *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1549 (1971).
- ¹¹ P. Vogel, M. Saunders, N. M. Hasty jr. und J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1551 (1971).
- ¹² R. F. Childs und M. Zeya, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6418 (1974); R. F. Childs und S. Winstein, ebenda **96**, 6409 (1974); **90**, 7146 (1968).
- ¹³ W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8908 (1972).
- ¹⁴ R. Sustmann und F. Lübke, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6037 (1976).
- ¹⁵ G. A. Olah, G. Liang und S. P. Jindal, *J. Org. Chem.* **40**, 3259 (1975).
- ¹⁶ ^{16a}) H. Prinzbach und E. Druckrey, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2959. — ^{16b}) J. Meinwald und P. H. Mazzocchi, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1755 (1967). — ^{16c}) M. P. Schneider und R. J. Crawford, *Can. J. Chem.* **48**, 628 (1970).
- ¹⁷ Die in Abb. 5 verwendete Atom-Numerierung schließt sich an die vorhergehenden Formeln an und weicht von derjenigen im systematischen Namen ab.
- ¹⁸ Man erwartet zwei Signale im Verhältnis 2:1, falls die Rotation der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe gehindert ist, wie man aufgrund von Modellbetrachtungen annehmen kann. Die Beobachtung von nur einem Signal könnte auf zufällige Koaleszenz, wahrscheinlicher aber auf Überlagerung mit dem Carbonyl-Signal des $[\text{D}_6]$ Acetons zurückzuführen sein.
- ¹⁹ J. S. Webb, R. W. Broschard, D. B. Cosulich, J. H. Mowat und J. E. Lancaster, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3183 (1962).
- ²⁰ M. Brookhart, Th. H. Whitesides und J. M. Crockett, *Inorg. Chem.* **15**, 1550 (1976).
- ²¹ H. Müller und G. Herberich, *Chem. Ber.* **104**, 2772 (1971).
- ²² J. Müller, G. Herberich und H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **55**, 165 (1973).
- ²³ J. K. P. Ariyaratne, A. M. Bjerrum, M. L. H. Green, M. Ishaq, C. K. Prout und G. Swanwick, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1309.
- ²⁴ A. Cutler, S. Raghu und M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **77**, 381 (1974).
- ²⁵ G. A. Olah und A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3591, und 7072 (1967).
- ²⁶ M. Brookhart und G. O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6099 (1977).
- ²⁷ A. L. Allred, D. M. Grant und W. Goodlett, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 673 (1965).
- ²⁸ J. Firl und W. Runge, *Angew. Chem.* **85**, 671 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 668 (1973).
- ²⁹ A. N. Nesmeyanov, I. F. Lescheva, I. V. Polovnyuk, Yu. A. Ustynyuk und L. G. Makarova, *J. Organomet. Chem.* **37**, 159 (1972).

- ³⁰⁾ ^{30a)} R. M. Moriarty, K. N. Chen und J. L. Flippen, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6489 (1973). – ^{30b)} K. N. Chen, Reaction of Iron Carbonyl with the Vinylcyclopropyl System, Univ. Illinois, Chicago, Ill. **1974**. Xerox, Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich.; order no. 75-10,428 (Diss. Abstr. Int. B **1975**, 35 (11), 3523).
- ³¹⁾ E. Weiss, W. Hübel und R. Merenyi, *Chem. Ber.* **95**, 1155 (1962); J. Meunier-Piret, P. Piret und M. van Meersche, *Acta Crystallogr.* **19**, 85 (1965).
- ³²⁾ Th. Whitesides und J. Shelly, *J. Organomet. Chem.* **92**, 215 (1975).
- ³³⁾ U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **96**, 399 (1975).
- ³⁴⁾ R. Aumann, H. Wörmann und C. Krüger, *Angew. Chem.* **88**, 640 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 609 (1976).
- ³⁵⁾ T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton und E. J. Carnahan, *Org. Synth.* **53**, 157 (1973); M. Christl, persönliche Mitteilung.
- ³⁶⁾ G. L. Closs und R. B. Larabee, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 287; G. L. Closs und E. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2022 (1963).

[250/78]