

## Ringöffnende Umwandlungen des Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-Systems mit Eisencarbonylen

Peter Eilbracht\* und Ulrich Mayser

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 12. Oktober 1979

Die Umwandlung des Spiro[2.4]hepta-4,6-diens (**1**) mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  führt unter Öffnung des Dreirings und CO-Einschiebung zum überbrückten  $\eta^1$ -Acyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-Komplex **3**, der bei der Einwirkung von weiterem  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  unter Decarbonylierung, Einschub einer  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit und H-Verschiebung über die labile Zwischenstufe **6** zu dem vom Methylfulven abgeleiteten Zweikernkomplex **4** weiterreagiert.

### Ring Opening Conversions of the Spiro[2.4]hepta-4,6-diene System with Iron Carbonyls

Opening of the three-membered ring of spiro[2.4]hepta-4,6-diene (**1**) by  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  and CO insertion leads to the bridged  $\eta^1$ -acyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl complex **3**, which with additional  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  via the labile intermediate **6** forms the dinuclear methylfulvene complex **4** by decarbonylation, insertion of a  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  unit, and hydrogen migration.

Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**1**) reagiert mit Pentacarbonylisen erst bei erhöhter Temperatur (140°C) und bildet vorwiegend polymere Eisencarbonylkomplexe neben geringen Mengen des Bis[dicarbonyl(ethylcyclopentadienyl)eisen]-Komplexes **2**<sup>1)</sup>.

Mit dem reaktiveren Nonacarbonyldieisen tritt die Umsetzung schon bei Raumtemperatur ein<sup>2)</sup>. Als Hauptprodukt wird der überbrückte  $\eta^1$ -Acyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-Komplex **3** isoliert<sup>3)</sup>. Daneben erhält man eine labile Verbindung, der die Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{Fe}_2(\text{CO})_8$  zugeschrieben wurde und die sich in Lösung in den vom Methylfulven abgeleiteten zweikernigen Komplex **4** umwandelt<sup>2)</sup>.

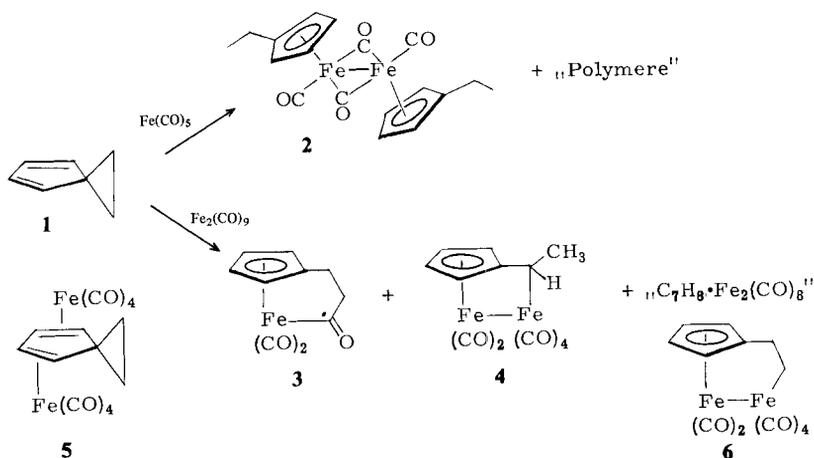
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Struktur der oben genannten labilen Zwischenstufe und über den Bildungsweg des fulvenartigen Liganden aus Spiroheptadien innerhalb der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls. Ferner wird die Einwirkung von Substituenten auf die Öffnung des Dreirings beschrieben. Über einen Teil der Arbeit haben wir bereits kurz berichtet<sup>4)</sup>.

### Umsetzung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**1**) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von **1** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Ether oder THF bei Raumtemperatur können neben dem Acylkomplex **3** als Hauptprodukt durch fraktionierte Kristallisation und Säulenchromatographie drei zweikernige Produkte in jeweils geringen Mengen isoliert werden.

Ein gelbes kristallines Produkt läßt sich aufgrund der analytischen und spektroskopischen Daten als Bis(tetracarbonylisen)-Komplex **5** des unveränderten Liganden identi-

fizieren. Die Differenz der chemischen Verschiebung der Fünfringprotonen ( $\delta = 4.22$  und  $2.93$  in  $C_6D_6$ ) weist auf das Vorliegen eines  $\eta^4$ -Cyclopentadien-Komplexes hin. In monoalkylsubstituierten  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Komplexen, wie z. B. in **3**, rücken die Signale der Protonenpaare des Fünfrings näher zusammen ( $\delta = 4.25$  und  $3.95$  in  $C_6D_6$ ). Die *anti*-Stellung der  $Fe(CO)_4$ -Einheiten ergibt sich aus dem  $^{13}C$ -NMR-Spektrum, das nur ein Signal für die zwei äußeren Kohlenstoffatome des Dreirings aufweist.



Der gelbe Dienkomplex **5** unterscheidet sich in seinen spektroskopischen Eigenschaften deutlich von einem roten, kristallinen Komplex, der sich durch fraktionierte Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch isolieren läßt. Für diese von *De Puy* und Mitarb.<sup>2)</sup> bereits früher isolierte, jedoch nicht rein gewonnene Substanz war von den Autoren die Summenformel  $C_7H_8 \cdot Fe_2(CO)_8$  und die Struktur **5** vorgeschlagen worden. Der von uns rein isolierten Substanz muß aufgrund der analytischen und massenspektroskopischen Daten jedoch die Summenformel  $C_7H_8 \cdot Fe_2(CO)_6$  zugeordnet werden. Im IR-Spektrum sind nur endständige CO-Liganden zu erkennen, und das  $^1H$ - sowie das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum lassen auf ein monosubstituiertes  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-System mit einer unsymmetrischen  $CH_2-CH_2$ -Kette schließen. Wir schlagen daher für diese Verbindung die Konstitution **6** vor, die auch die schon früher<sup>2)</sup> beobachtete leichte Umwandlung in den „Fulven-Komplex“ **4** durch H-Verschiebung zwanglos erklärt.

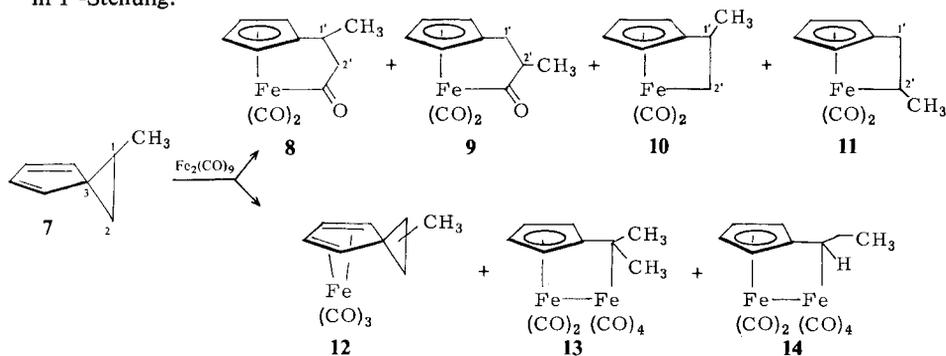
Ein Kontrollversuch zeigte, daß sich **6** in Hexan bei  $60^\circ C$  nach ca. 6 h vollständig umgewandelt hat. Als Reaktionsprodukt ließ sich vorwiegend der „Fulvenkomplex“ **4** (70%), daneben jedoch auch der Acylkomplex **3** (14%) isolieren.

Während sich **6** in einer recht sauberen Reaktion umwandelt, wird bei der thermischen Behandlung von **5** in Hexan bei  $50^\circ C$  nach 4 h weitgehende Zersetzung beobachtet. Als metallorganische Umwandlungsprodukte können **3** und **4** jeweils mit 7% Ausbeute isoliert werden. Das Auftreten von **6** läßt sich dünn-schichtchromatographisch beobachten, doch konnte das empfindliche Produkt aus diesem Reaktionsgemisch nicht isoliert werden.

### Umsetzung von 1-Methylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (7) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Die Ringöffnung der C-1 – C-3- oder der C-2 – C-3-Bindung in Spiroheptadien **1** liefert identische Produkte. Führt man dagegen Substituenten in 1-Stellung ein, so ist dies nicht mehr der Fall, und es lassen sich Orientierungseffekte beobachten. Eine Methylgruppe in 1-Stellung sollte die Ringöffnung vorwiegend durch sterische Effekte beeinflussen<sup>5)</sup>. Wenn bei der CC-Bindungsspaltung ionische oder radikalische Zwischenstufen durchlaufen werden, sollten sich auch Produkte unter Isomerisierung der Kette beobachten lassen. Setzt man 1-Methylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (**7**) mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Ether bei Raumtemperatur um, so erhält man erwartungsgemäß ein komplexes Gemisch zahlreicher Produkte, das säulenchromatographisch aufgetrennt wurde. Als Hauptprodukte isoliert man die beiden isomeren Acylkomplexe **8** und **9** in Ausbeuten von 17 bzw. 10%.

Die Stellung der Methylgruppen läßt sich aufgrund der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der 1'-H- und 2'-H-Signale aus dem NMR-Spektrum ableiten. Gestützt wird diese Interpretation durch Experimente mit dem Verschiebungsreagenz  $[\text{Eu}(\text{fod})_3]$ <sup>6)</sup>, das im Grundkörper die 2'-H-Signale in Nachbarstellung zur Acylgruppe stärker verschiebt als die 1'-H-Signale. Entsprechend werden auch die Protonensignale einer Methylgruppe in 2'-Stellung stärker verschoben als diejenigen einer Methylgruppe in 1'-Stellung.



Als weitere Produkte konnte mit 8% Ausbeute ein analysenreines Gemisch der isomeren Alkylkomplexe **10** und **11** im Verhältnis 1 : 1.5 (NMR) isoliert werden, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß **10** thermisch weniger stabil ist als **11**. Aufgrund dieser ungleich schnellen Zersetzung konnte das Isomere **11** frei von **10** isoliert und charakterisiert werden. Die Zuordnung der Stellung der Methylgruppen erfolgte NMR-spektroskopisch aufgrund der auffälligen Hochfeldverschiebung der  $^1\text{H}$ -2'- und  $^{13}\text{C}$ -2'-Signale in diesem gespannten System. Ähnliche Beobachtungen waren auch schon bei analogen Molybdän- und Wolfram-Komplexen gemacht worden<sup>7)</sup>.

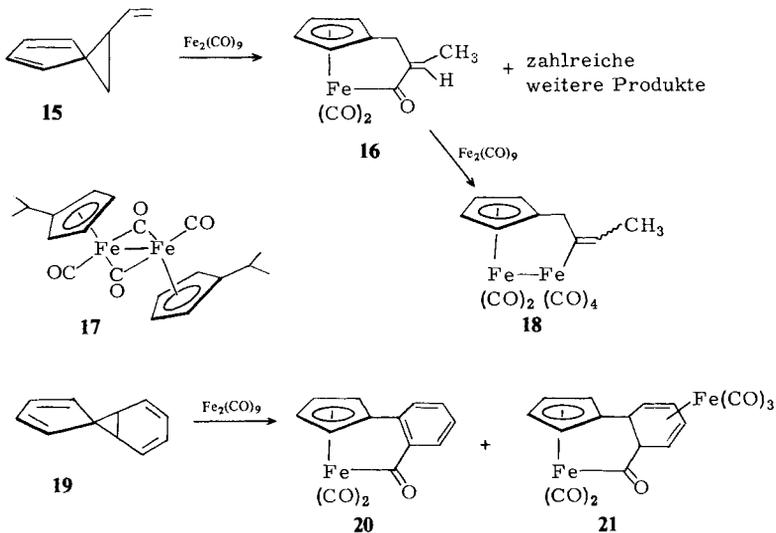
Als weiteres Umsetzungsprodukt ließ sich ein Tricarbonylisen-Komplex **12** des Methylspiroheptadiens **7** isolieren, in dem die Stellung der Methylgruppe nicht mit Sicherheit festgelegt werden konnte. Schließlich wurden noch die beiden isomeren „Fulvenkomplexe“ **13**<sup>8)</sup> und **14** beobachtet. Der erste Komplex konnte zu 2% rein isoliert werden. **14** konnte nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, ließ sich jedoch in einem weiter unten beschriebenen Versuch rein isolieren.

Die Isomerenverteilung der stabilen Reaktionsproduktpaare **8** und **9** sowie **13** und **14** läßt auf eine orientierende Wirkung der Methylgruppe bei der Ringöffnung und die bevorzugte Spaltung der der Methylgruppe gegenüberliegenden C-2 – C-3-Bindung schließen. Dieser Effekt dürfte auf eine sterische Behinderung der Primärkoordination des Substrats auf der der Methylgruppe zugewandten Molekülseite zurückzuführen sein. Für eine elektronische Beeinflussung des eigentlichen Ringöffnungsschritts durch die Methylgruppe gibt es im vorliegenden Fall keine Hinweise.

### Umsetzung von 1-Vinylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (**15**) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Bei der Umsetzung des 1-Methylspiroheptadiens **7** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  erscheint der Methylsubstituent unverändert in den primär gebildeten Ringöffnungsprodukten (hierzu zählen nicht die fulvenartigen zweikernigen Systeme, s. u.).

Ersetzt man jedoch die Methylgruppe in **7** durch eine Vinylgruppe, so ist eine Beteiligung dieser koordinationsfähigen Gruppe am Reaktionsgeschehen zu erwarten. Hierdurch werden dem System zahlreiche Folgereaktionen nach der primären Öffnung des Dreirings ermöglicht. Tatsächlich beobachtet man bei der Umsetzung von 1-Vinylspiroheptadien **15** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  eine Vielzahl verschiedener, größtenteils äußerst empfindlicher und nur in geringen Mengen auftretender Reaktionsprodukte, deren Konstitutionen nicht vollständig geklärt werden konnten. Ein Rückschluß auf einen Substituenteneffekt bei der Ringöffnung des Vinylspiroheptadiens **15** ist bei einem derartig komplexen Reaktionsverhalten nicht möglich.



Als stabilstes Produkt isoliert man den überbrückten Acylkomplex **16** mit einer Ethylidengruppierung in 2'-Stellung. Die Konstitutionszuordnung gründet sich auf die analytischen und spektroskopischen Daten sowie auf Vergleiche mit ähnlichen Produkten aus der Umsetzung des Grundkörpers **1** sowie des Methylspiroheptadiens **7**. Analoge Systeme waren auch bei der Umsetzung von **15** mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  oder  $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -

(Diglyme) erhalten worden<sup>9)</sup>. Die Bildung dieser Produkte läßt sich durch Öffnung der C-1 – C-3-Bindung, CO-Einschiebung und H-Verschiebung erklären. Die Umsetzung des strukturell verwandten Spiro[cyclopentadien-norcaradiens] **19** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  führt zu ähnlichen Produkttypen **20** und **21**<sup>10)</sup>.

### Umwandlung der Acylkomplexe **3**, **8**, **9** und **16** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Bekanntlich<sup>11,12)</sup> fördert  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  nicht nur die Spaltung von C – C-Einfachbindungen in Tricarbonyleisen-Komplexen 5,5-dialkylsubstituierter Cyclopentadiene, sondern es vermag auch die thermisch stabile Metall-Kohlenstoff-Bindung der resultierenden  $\eta$ -Alkyl- $\eta^5$ -alkylcyclopentadienyl-Komplexe zu aktivieren und zu lösen. Dies gilt auch für die aus den Spiroheptadienen erhaltenen Acylkomplexe. Der Acylkomplex **3** ist in Lösung bis über 100 °C längere Zeit thermisch stabil. In Gegenwart von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Ether bei Raumtemperatur wird das System jedoch in mehrkernige Komplexe umgewandelt. Als Reaktionsprodukte ließen sich neben nichtumgesetztem Ausgangsmaterial **3** der „Fulvenkomplex“ **4** und der zweikernige Bis( $\eta^5$ -ethylcyclopentadienyl)-Komplex **2** isolieren. Der labile zweikernige Alkylkomplex **6** ließ sich bei der dünnschichtchromatographischen Verfolgung der Umsetzung ebenfalls nachweisen, konnte jedoch nicht isoliert werden.

Zusammen mit der schon oben beschriebenen Beobachtung der leichten thermischen Umlagerung des labilen Alkylkomplexes **6** deuten diese Befunde auf eine Reaktionssequenz **3** → **6** → **4** hin. Demnach wird das Spiroheptadien **1** nach der Öffnung des Dreirings und CO-Einschiebung durch Eisencarbonyl weiter umgewandelt, indem die Eisen-Acylkohlenstoff-Bindung unter Decarbonylierung wieder gelöst wird. Nach Einschiebung einer  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit zu **6** tritt unter H-Verschiebung eine Stabilisierung zum „Fulvenkomplex“ **4** ein. Ähnliche Beobachtungen waren auch bei der Umwandlung eines aus Spiro[4.4]nona-1,3-dien und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  erhaltenen überbrückten  $\eta$ -Alkyl- $\eta^5$ -alkylcyclopentadienyl-Komplexes gemacht worden<sup>4,12)</sup>.

Ein alternativer Reaktionsweg zur Bildung des „Fulvenkomplexes“ **4** aus **3** unter der Einwirkung von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  besteht in der Rückbildung des freien Spiroheptadiens, das dann ähnlich den thermischen Umlagerungen dieses Systems<sup>13)</sup> auf einem unabhängigen Wege isomerisiert. Freies 6,6-Dimethylfulven konnte jedoch bei der Umsetzung von **3** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  nicht beobachtet werden. Auch müßten bei einem derartigen Reaktionsverlauf über das freie Spiroheptadiensystem die Acylkomplexe **8** und **9** jeweils zu einem Gemisch der „Fulvenkomplexe“ **13** und **14** umgewandelt werden. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Setzt man die Acylkomplexe **8** bzw. **9** entsprechend dem unsubstituierten Grundkörper **3** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  um, so wird ohne Umwandlung der vorgegebenen Sequenz der Kohlenstoffkette jeweils nur einer der zu erwartenden „Fulvenkomplexe“ **13** und **14** gebildet. Daneben entstehen auch hier wieder zweikernige Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-Komplexe. Im Falle der Umsetzung von **8** konnte das Bis( $\eta^5$ -isopropylcyclopentadienyl)-System **17**<sup>14)</sup> isoliert werden. Somit ist nahegelegt, daß die Fulvenkomplexe Folgeprodukte der primär entstehenden Acylkomplexe sind. Die in den letzteren beiden Fällen zu erwartenden labilen Zwischenprodukte analog **6** konnten hier nicht gefaßt werden.

Setzt man dagegen den aus 1-Vinylspiroheptadien **15** erhaltenen Acylkomplex **16** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  um, so bleibt die Reaktion auf der zu **6** analogen Stufe stehen. Als Reaktions-

produkt ließ sich das zweikernige System **18** isolieren. Dieser Befund stützt den oben postulierten Reaktionsweg für die Entstehung der Fulvenkomplexe aus dem Spiroheptadiensystem über Metallalkyle bzw. -acyle. Ein derartiger Reaktionsweg war von anderen Autoren<sup>2)</sup> als „sterisch unmöglich“ bezeichnet worden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Hafner für die Förderung dieser Arbeit, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, für eine Sachbeihilfe und der *BASF AG.*, Ludwigshafen, für zur Verfügung gestelltes Pentacarbonylisen.

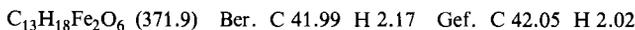
## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Aufarbeitungen wurden (wie die Handhabung der isolierten Materialien) unter Reinststickstoff oder Argon durchgeführt. – Chromatographische Trennungen: Aluminiumoxid der Firma Macherey, Nagel Co., Düren (B = basisch, I – IV = Aktivitätsstufen). – Schmelzpunkte: Heitzschmikroskop der Firma Reichert, Wien, nicht korrigiert. – IR-Spektren: 125 Perkin-Elmer, Infrarot-Gitterspektrophotometer. – UV-Spektren: DK 2 Beckman Spektralphotometer. – NMR-Spektren: A 60 A Varian NMR-Spektrometer und XL 100 Varian (TMS als innerer Standard bei  $\delta = 0.00$ ). – MS: Varian 311 A Massenspektrometer (mit Datensystem SS 100, Direkteinlaß, EI = Elektronenimpact, FI = Feldionisation).

1. *Umsetzung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (1) mit  $Fe_2(CO)_9$* : Eine Suspension von 8.00 g (0.087 mol) **1** und 40.0 g (0.11 mol)  $Fe_2(CO)_9$  in 400 ml wasserfreiem Ether wurde in der angegebenen Weise<sup>2,3)</sup> umgesetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch engte man i. Vak. ein und wusch den Rückstand mehrfach mit insgesamt 400 ml Hexan. Aus dem in Hexan schwerlöslichen Rückstand wurde wie beschrieben<sup>3)</sup> der Acylkomplex **3** isoliert. Dieser Rückstand enthält neben **3** auch Oligomere der Zusammensetzung  $(C_9H_8FeO_2)_x$  als in Ether unlöslichen und in  $CH_2Cl_2$  löslichen gelben Feststoff [MS (FI) bei 100°C:  $m/e$  (rel. Int.) = 232 (100%); bei 150°C: 408 (6), 232 (100), 204 (56); bei 220°C: 408 (100), 232 (32). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}_{CO} = 1995, 1930\text{ cm}^{-1}$ ].

Die oben erhaltenen vereinigten Hexan-Lösungen wurden auf ca. 150 ml eingeeengt. Bei  $-20^\circ\text{C}$  kristallisierten 0.15 g (2%) **6** als rotschwarze Nadelbüschel aus, die ab  $87 - 89^\circ\text{C}$  unscharf schmelzen (Zers. ab  $100^\circ\text{C}$ ).

*Tetracarbonyl(dicarbonylisen)- $\mu$ -( $\eta^5$ -ethylcyclopentadien-1,2'-diyl)eisen (Fe – Fe) (6)*: MS (EI, 70 eV):  $m/e$  (rel. Int.) = 372 ( $M^+$ ,  $^{56}\text{Fe}$ , 5%), 344 (6), 316 (14), 288 (28), 260 (56), 232 (44), 204 (100), 202 (43), 176 (38), 148 (52), 122 (18), 112 (45), 56 (60). – MS (FI):  $m/e$  (rel. Int.) = 372 (100%), 232 (34), 204 (2). – UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 382 (3.9), 501 nm (3.0). – IR (n-Hexan):  $\tilde{\nu}_{CO} = 2070, 2005, 1985\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -100-MHz-NMR ( $C_6D_6$ ,  $5^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.19$  ( $\approx t$ ,  $J = 7\text{ Hz}$ , 2H), 2.33 ( $\approx t$ ,  $J = 7\text{ Hz}$ , 2H), 3.74 (s, breit, 2H), 4.05 (s, breit, 2H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $C_6D_6$ ,  $6^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.1, 34.1, 80.0, 81.8, 115.3, 217.2$ .



Die dunkelrote Mutterlauge von **6** wurde eingeeengt und an  $Al_2O_3$  (B IV) mit Hexan chromatographiert.

a) Aus dem Eluat einer tiefgelben vorlaufenden Zone ließen sich durch Einengen und Umkristallisieren aus Hexan 0.68 g (2%) **5** als dunkelgelbe Stäbchen vom Schmp.  $65 - 66^\circ\text{C}$  erhalten.

*(4,5- $\eta$ ; 6,7- $\eta$ -Spiro[2.4]hepta-4,6-dien)bis(tetracarbonylisen) (5)*: MS (EI, 70 eV):  $m/e$  (rel. Int.) = 428 ( $M^+$ ,  $^{56}\text{Fe}$ , 6%), 372 (1), 344 (7), 316 (12), 288 (19), 260 (25), 232 (36), 204 (59), 176 (59), 148 (100), 122 (18), 112 (24), 92 (22), 91 (51), 84 (12), 65 (11), 56 (68). – MS (FI):  $m/e$  (rel. Int.) = 428 ( $M^+$ ,  $^{56}\text{Fe}$ , 100%). – UV (n-Hexan,  $-10^\circ\text{C}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 249 (Sch. 4.3), 305 nm (4.2). – IR (n-Hexan):  $\tilde{\nu}_{CO} = 2080, 2004, 2000, 1980\text{ cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}_{CO}$  (in KBr) = 2075, 1990  $\text{cm}^{-1}$ . –

$^1\text{H}$ -100-MHz-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $6^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.04$  (mc, 4H), 2.93 ( $\approx$  d,  $J = 4.5$  Hz, 2H), 4.22 ( $\approx$  d,  $J = 4.5$  Hz, 2H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $6^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 27.0, 41.0, 70.1, 74.3, 212.2$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Fe}_2\text{O}_8$  (427.9) Ber. C 42.10 H 1.88 Gef. C 42.21 H 1.87

Aus dem Eluat der nachfolgenden rotorangen Zone erhielt man durch Einengen und Umkristallisieren aus Hexan 0.62 g (2%) **4**<sup>2)</sup> als rote Nadeln vom Schmp.  $137\text{--}138^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>2)</sup>  $90^\circ\text{C}$ , Lit.<sup>15)</sup>  $140^\circ\text{C}$ .

*Tetracarbonyl(dicarbonylisen)- $\mu$ -( $\eta^5$ -ethylcyclopentadien-1,1'-diyl)isen(Fe-Fe) (4)*: MS (EI, 70 eV):  $m/e$  (rel. Int.) = 372 ( $\text{M}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}$ , 12%), 344 (9), 316 (11), 288 (15), 260 (32), 232 (36), 204 (100), 202 (52), 176 (15), 148 (20), 122 (17), 112 (26), 56 (25). – MS (FI):  $m/e$  (rel. Int.) = 372 (100%). – UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 490 (2.9), 348 (Sch, 3.7), 315 (Sch, 3.8), 269 nm (Sch, 4.0). – IR (n-Hexan):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2076, 2002, 2000, 1980, 1948\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -60-MHz-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.31$  (d,  $J = 7$  Hz, 3H), 2.05 (q,  $J = 7$  Hz, 1H), 3.30 (mc, 1H), 3.63 (mc, 1H), 4.18 (mc, 2H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 12.0, 23.3, 73.5, 74.3, 83.5, 84.6, 100.6, 213.6$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Fe}_2\text{O}_6$  (371.9) Ber. C 41.99 H 2.17 Gef. C 41.91 H 2.07

Eine analoge Umsetzung in THF statt Ether ergab nach 4.5 h Reaktionszeit 11% **5** und 6% **4** sowie 13% Acylkomplex **3**.

2. *Thermisches Verhalten von 6*: Eine Lösung von 200 mg (0.54 mmol) **6** in 35 ml Hexan wurde unter Rühren auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt. Das Fortschreiten der Umsetzung konnte dünn-schichtchromatographisch verfolgt werden. Nach 6 h wurde auf  $-40^\circ\text{C}$  abgekühlt. Es kristallisierten 18 mg (14%) **3** aus. Die verbliebene Hexanlösung ergab nach Eindampfen 140 mg (70%) rohes **4**, das nach chromatographischer Reinigung 114 mg (57%) reines Produkt lieferte.

3. *Thermisches Verhalten von 5*: Eine Lösung von 100 mg (0.23 mmol) **5** in 100 ml Hexan wurde unter Rühren 4 h auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt. Dünn-schichtchromatographisch ließ sich eine fortschreitende Umwandlung in **3**, **4** und **6** beobachten. Nach 4 h Reaktionszeit wurde das Gemisch eingengt und der Rückstand mit Hexan/Ether ausgewaschen und so von größeren Anteilen schwerlöslicher, gelbbrauner Zersetzungsprodukte abgetrennt. Die Hexan/Ether-Lösungen wurden in der in Versuch 1) angegebenen Weise chromatographisch aufgearbeitet. Es wurden 4 mg (7%) **3** und 6 mg (7%) **4** gewonnen. Das chromatographisch nicht isolierbare (langsame Zersetzung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und nur durch fraktionierte Kristallisation zu gewinnende **6** konnte bei diesem Versuch nicht isoliert werden.

4. *Umsetzung von 1-Methylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (7) mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$* : Ein Gemisch aus 5.30 g (50 mmol) **7** und 23.6 g (65 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 250 ml absol. Ether wurde unter Stickstoff 45 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend filtrierte man das dunkelbraune Reaktionsgemisch, engte ein und chromatographierte das so erhaltene dunkelbraune Öl an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B IV) mit Hexan/Ether (1:1). Es wurde eine unpolare, gelbrote Fraktion erhalten, die sich nach erneuter Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B IV) mit Hexan in mehrere Zonen auftrennen ließ, sowie zwei gelbe polare Fraktionen, die durch erneute Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B IV) mit Hexan/Ether (4:1) vollständig aufgetrennt wurden. Die weitere Aufarbeitung der Einzelfractionen führte zu folgenden Resultaten:

a) Eine vorlaufende gelbe Zone ergab nach Einengen des Eluats 0.45 g (4%) eines der Isomeren vom Typ **12** als gelbes Öl.

*Tricarbonyl( $\eta^4$ -1-methylspiro[2.4]hepta-4,6-dien)isen (12)*: MS (EI, 70 eV):  $m/e$  (rel. Int.) = 246 (12%,  $\text{M}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ), 218, 190, 162, 160, 134 (100%), 121, 106, 91, 56. – UV (n-Hexan,  $-13^\circ\text{C}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 294 nm (3.7). – IR (n-Hexan):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2045, 1982, 1970\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -100-

MHz-NMR ( $C_6D_6$ ,  $6^\circ C$ ):  $\delta = 0.0-0.35$  (m, 1H), 0.50 (d,  $J = 5.5$  Hz, 3H), 0.7-1.0 (m, 1H), 1.0-1.8 (m, 1H), 2.22 (m, 2H), 4.8-5.0 (m, 2H).

$C_{11}H_{10}FeO_3$  (246.0) Ber. C 53.70 H 4.10 Gef. C 54.02 H 3.97

Die Substanz wandelt sich nach einiger Zeit in die isomeren Acylkomplexe **8** und **9** (s. u.) um.

b) Das Eluat einer nachfolgenden gelben Zone ergab nach Eindampfen 0.91 g (8%) eines analysereinen Gemischs der Isomeren **10** und **11** (1:1.5, NMR, s. u.) als gelbbraunes, leicht zersetzliches Öl. Eine chromatographische Auftrennung an  $Al_2O_3$  konnte nicht erreicht werden. Beim Stehenlassen des Gemischs zersetzte sich jedoch das Isomere **10** bevorzugt, so daß hierdurch **11** isomerenfrei (NMR) isoliert werden konnte.

*Dicarbonyl*[ $\eta^5$ -(1-methylethyl)cyclopentadien-1,2'-diyl]eisen (**10**) und *Dicarbonyl*( $\eta^5$ -propylcyclopentadien-1,2'-diyl)eisen (**11**): **11**: MS (EI, 70 eV):  $m/e$  (rel. Int.) = 218 (14%,  $M^+$ ,  $^{56}Fe$ ), 190, 162, 160, 134 (100%), 121, 56. - UV (n-Hexan,  $-13^\circ C$ ):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 360 (2.9), 269 nm (3.8). - IR (n-Hexan):  $\tilde{\nu}_{CO} = 2001, 1944$   $cm^{-1}$ . -  $^1H$ -100-MHz-NMR ( $C_6D_6$ ,  $6^\circ C$ ):  $\delta = 0.64$  (m, 1H), 1.24 (d,  $J = 6.0$  Hz, 3H), 1.82 (dd,  $J = 5.5$  und 12.5 Hz, 1H), 2.47 (dd,  $J = 10.0$  und 12.5 Hz, 1H), 3.96 (m, 1H), 4.10 (m, 1H), 4.3-4.6 (m, 2H). -  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ,  $6^\circ C$ ):  $\delta = -28.4, 29.2, 31.1, 71.4, 78.8, 80.0, 90.8, 92.8, 218.0$ .

**10**: aus dem Spektrum des Gemischs (s. o.) ermittelt:  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -0.65$  (dd,  $J = 6.0$  und 4.5 Hz, 1H), 0.15 (dd,  $J = 4.5$  und 9.5 Hz, 1H), 0.80 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H), 2.1-2.7 (m, 1H), 3.85-4.7 (m, 4H).

$C_{10}H_{10}FeO_2$  (218.0) Ber. C 55.09 H 4.62 Isomerenmischung: Gef. C 55.29 H 4.68

**11**: Gef. C 55.36 H 4.58

c) Aus dem Eluat der nachfolgenden orangefarbenen Zone ließen sich durch Eindampfen und Umkristallisieren aus Hexan 0.29 g (2%) **13** als rote Nadeln von Schmp. 126-127°C (Lit.<sup>8)</sup> 115-126°C, Zers.) isolieren.

*Tetracarbonyl*(dicarbonyleisen)- $\mu$ -[ $\eta^5$ -(1-methylethyl)cyclopentadien-1,1'-diyl]eisen(Fe-Fe) (**13**): MS (EI, 70 eV):  $m/e$  (rel. Int.) = 386 (7%,  $M^+$ ,  $^{56}Fe$ ), 358, 330, 302, 274, 246, 218 (100%), 216, 162, 121, 112, 56. - UV (n-Hexan):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 487 (2.9), 349 (Sch, 3.8), 325 (Sch, 3.8), 272 nm (4.0). - IR (n-Hexan):  $\tilde{\nu}_{CO} = 2075, 2000, 1978, 1947$   $cm^{-1}$ . -  $^1H$ -60-MHz-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.32$  (s, 6H), 3.49 ( $\approx t$ ,  $J = 2.1$  Hz, 2H), 4.22 ( $\approx t$ ,  $J = 2.1$  Hz, 2H).

$C_{14}H_{10}Fe_2O_6$  (385.9) Ber. C 43.57 H 2.61 Gef. C 43.72 H 2.63

Im Rückstand der eingengten Mutterlauge dieses Produkts ließen sich NMR-spektroskopisch geringe Mengen des Isomeren **14** erkennen, das in einer weiter unten beschriebenen Umsetzung rein isoliert werden konnte (vgl. Versuch 8).

d) Das Eluat der ersten polaren, gelben Zone ergab nach Einengen und Umkristallisieren aus Hexan 1.26 g (10%) **9** als gelbe Stäbchen vom Schmp. 76°C.

*Dicarbonyl*[ $\eta^5$ -(2-methyl-3-oxopropyl)cyclopentadien-1,3'-diyl]eisen (**9**): MS (EI, 70 eV):  $m/e$  (rel. Int.) = 246 (32%,  $M^+$ ,  $^{56}Fe$ ), 218, 190, 162, 160, 134 (100%), 121, 56. - UV (n-Hexan):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 326 (3.6), 251 nm (3.8, Sch). - IR (KBr):  $\tilde{\nu}_{CO} = 2010, 1960, 1950, 1920, 1680, 1635$   $cm^{-1}$ . -  $^1H$ -60-MHz-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.93$  (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H), 1.13 (dd,  $J = 12.0$  und 13.0 Hz, 1H), 1.73 (dd,  $J = 8.0$  und 13.0 Hz, 1H), 2.9-3.5 (m, 1H), 3.7-3.9 (m, 1H), 4.0-4.25 (m, 1H), 4.25-4.4 (m, 2H).

$C_{11}H_{10}FeO_3$  (246.0) Ber. C 53.70 H 4.10 Gef. C 53.74 H 4.09

e) Das Eluat der zweiten polaren, gelben Fraktion ergab nach Einengen und Umkristallisieren aus Hexan 2.05 g (17%) **8** als gelbe Kristallbüschel vom Schmp. 55-57°C.

*Dicarbonyl* $[\eta^5\text{-}(1\text{-methyl-3-oxopropyl)cyclopentadien-1,3'-diyl}]$ isen (**8**): MS (EI, 70 eV): *m/e* (rel. Int.) = 246 (35%,  $\text{M}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ), 218, 190, 162 (98%), 160, 134 (100%), 121, 65, 56. – UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 327 (3.6), 250 nm (3.8, Sch). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  = 2020, 1955, 1643  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -60-MHz-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.78 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 3H), 1.75–2.3 (m, 1H), 2.93 (dd,  $J$  = 6.0 und 14.5 Hz, 1H), 3.33 (dd,  $J$  = 7.5 und 14.5 Hz, 1H), 4.10 (m, 2H), 4.42 (m, 1H), 4.53 (m, 1H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeO}_3$  (246.0) Ber. C 53.70 H 4.10 Gef. C 53.94 H 4.04

5. *Umsetzung von 1-Vinylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (15) mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$* : Eine Mischung von 4.73 g (40 mmol) **15** und 14.9 g (40 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 450 ml absol. Ether wurde unter Stickstoff 16 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend dampfte man das dunkle Reaktionsgemisch bei  $-10^\circ\text{C}$  i. Vak. ein und chromatographierte das verbliebene dunkelgelbe Öl an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B IV) mit Hexan/Ether (2:1). Dabei wurden zahlreiche Fraktionen teils sehr zersetzlicher Produkte erhalten.

Aus einer hellgelben polaren Zone wurden durch Einengen des Eluats und Umkristallisieren aus Hexan/Ether (1:1) 0.49 g (5%) **16** als hellgelbe Kristalle vom Schmp.  $115\text{--}117^\circ\text{C}$  gewonnen.

*Dicarbonyl* $[\eta^5\text{-}(2\text{-ethyliden-3-oxopropyl)cyclopentadien-1,3'-diyl}]$ isen (**16**): MS (EI, 70 eV): *m/e* (rel. Int.) = 258 (18%,  $\text{M}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ), 230, 202, 174, 172, 148, 134, 56 (100%). – UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 326 (3.4), 278 (4.0), 228 (4.2, Sch). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  = 2030, 2010, 1990, 1968, 1962, 1943, 1922, 1918, 1640, 1592  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -60-MHz-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.22 (dt,  $J$  = 1.7 und 7.0 Hz, 3H), 2.25 (mc, 2H), 3.91 ( $\approx$  t,  $J$  = 2.0 Hz, 2H), 4.24 ( $\approx$  t,  $J$  = 2.0 Hz, 2H), 5.88 (mc, 1H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{FeO}_3$  (258.1) Ber. C 55.85 H 3.91 Gef. C 55.87 H 3.80

6. *Umsetzung von 3 mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$* : 0.50 g (2.2 mmol) **3** und 2.00 g (5.5 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 50 ml absol. Ether wurden unter Stickstoff 18 h bei Raumtemp. gerührt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Es konnte die Bildung von **4**, **6** und **2** neben  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  und nicht umgesetztem Ausgangsmaterial **3** beobachtet werden (DC-Vergleich mit authentischen Proben). Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wurde eingedampft und der Rückstand mit Hexan aufgenommen. Aus dieser Lösung kristallisierte beim Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  lediglich **4** (IR, NMR), nicht jedoch **6**. Die Lösung wurde eingengt und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B IV) mit Hexan/Ether (3:1) chromatographiert:

a) Aus der ersten roten Zone wurden 0.29 g (36%) **4** erhalten (IR, NMR).

b) Die zweite dunkelbraune Zone enthielt 0.08 g (18%) **2** als purpurfarbene Nadeln vom Schmp.  $69\text{--}70^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>1)</sup>  $61\text{--}62^\circ\text{C}$ ).

*Di- $\mu$ -carbonyl-dicarbonylbis-( $\eta^5$ -ethylcyclopentadienyl)dieisen(Fe–Fe) (2)*: MS (EI, 70 eV): *m/e* (rel. Int.) = 410 (22%,  $\text{M}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ), 382, 354, 326, 296 (100%), 294, 282, 268, 254, 242, 226, 212, 205, 177, 149, 148, 147, 145, 134, 122, 121, 91, 56. – UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 524 (2.9), 410 (3.3, Sch), 350 nm (4.0). – IR (n-Hexan):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  = 2000, 1953, 1787  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -60 MHz-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.02 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 6H), 2.28 (q,  $J$  = 7.5 Hz, 4H), 4.1–4.4 (m, 8H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (410.0) Ber. C 52.73 H 4.42 Gef. C 52.78 H 4.34

c) Aus der gelben, langsam laufenden Zone ließen sich 0.13 g (26%) **3** zurückgewinnen.

7. *Umsetzung von 8 mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$* : 0.25 g (1.0 mmol) **8** und 1.0 g (2.8 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 25 ml absol. Ether wurden wie oben behandelt. Nach entsprechender Aufarbeitung ergab die Chromatographie:

a) 0.20 g (52%) **13** (NMR und Vergleich mit der in Versuch 4 erhaltenen Probe).

b) 40 mg (16%) **17**<sup>14</sup>) (MS, NMR, IR).

c) 70 mg (28%) **8**.

8. *Umsetzung von 9 mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>*: 0.25 g (1.0 mmol) **9** und 1.0 g (2.8 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in 25 ml absol. Ether wurden wie oben behandelt. Nach entsprechender Aufarbeitung ergab die Chromatographie:

a) 0.10 g (26%) **14** als rote Kristalle vom Schmp. 93–94 °C (aus Hexan).

*Tetracarbonyl(dicarbonyleisen)-μ-(η<sup>5</sup>-propylcyclopentadien-1,1'-diyl)eisen(Fe–Fe) (14)*: MS (EI, 70 eV): *m/e* (rel. Int.) = 386 (21%, M<sup>+</sup>, <sup>56</sup>Fe), 358, 330, 302, 274, 272, 246, 218 (100%), 216, 214, 158, 134, 121, 112, 91, 84, 56. – IR (n-Hexan):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  = 2080, 2000, 1977, 1945 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-100-MHz-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.83 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.3–1.9 (m, 2H), 2.04 (dd, *J* = 4.0 und 11.0 Hz, 1H), 3.30 (m, 1H), 3.52 (m, 1H), 4.05–4.25 (mc, 2H).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (385.9) Ber. C 43.57 H 2.61 Gef. C 43.53 H 2.44

b) 0.13 g (53%) **9**.

9. *Umsetzung von 16 mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>*: 0.26 g (1.0 mmol) **16** und 1.0 g (2.8 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in 25 ml absol. Ether wurde wie oben behandelt. Nach entsprechender Aufarbeitung ergab die Chromatographie:

a) 60 mg (15%) **18** als dunkelrote feine Nadelchen vom Schmp. 114–115 °C (aus Hexan/Ether, 1:1).

*Tetracarbonyl(dicarbonyleisen)-μ-(η<sup>5</sup>-(2-butenyl)cyclopentadien-1,2'-diyl)eisen(Fe–Fe) (18)*: MS (EI, 70 eV): *m/e* (rel. Int.) = 398 (1%, M<sup>+</sup>, <sup>56</sup>Fe), 370, 342, 314, 286, 258, 230, 228, 204, 202, 174, 172, 148, 134, (100%), 112, 56. – UV (n-Hexan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 470 (2.4, Sch), 332 (3.7), 250 (4.2, Sch), 228 nm (4.4, Sch). – IR (n-Hexan):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  = 2056, 2031, 1995, 1982, 1960 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-100-MHz-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.17 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H), 2.0–2.55 (m, 3H), 3.7–3.85 (m, 1H), 4.15–4.3 (m, 1H), 4.3–4.45 (m, 1H), 4.7–4.85 (m, 1H).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (397.9) Ber. C 45.28 H 2.53 Gef. C 45.14 H 2.52

b) 40 mg (16%) **16**.

## Literatur

- 1) B. F. Hallam und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. **1958**, 646.
- 2) C. H. De Puy, V. M. Kopal und D. H. Gibson, J. Organomet. Chem. **13**, 266 (1968).
- 3) P. Eilbracht, Chem. Ber. **109**, 1429 (1976).
- 4) P. Eilbracht und U. Maysen, J. Organomet. Chem. **135**, C 26 (1977).
- 5) K. C. Bishop III, Chem. Rev. **76**, 461 (1976).
- 6) R. v. Ammon und R. D. Fischer, Angew. Chem. **84**, 737 (1972); Angew. Chem., Int. Éd. Engl. **11**, 675 (1972).
- 7) S. Braun, P. Dahler und P. Eilbracht, J. Organomet. Chem. **146**, 135 (1978).
- 8) E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber. **95**, 1186 (1962).
- 9) P. Eilbracht, J. Organomet. Chem. **120**, C 37 (1976).
- 10) R. Moriarty, K.-N. Chen, M. R. Churchill und S. W.-Y. Chang, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3661 (1974).
- 11) P. Eilbracht und P. Dahler, J. Organomet. Chem. **135**, C 23 (1977).
- 12) P. Eilbracht und P. Dahler, Chem. Ber. **113**, 542 (1980).
- 13) J. M. E. Krekels, J. W. de Haan und H. Kloosterziel, Tetrahedron Lett. **1970**, 2751.
- 14) P. McArdle und A. R. Manning, J. Chem. Soc. A **1970**, 2119.
- 15) R. Aumann, J. Organomet. Chem. **76**, C 32 (1974).