

Zur Umsetzung des Tricarbonyl(η^4 -6,6-diphenylpentafulven)eisens mit Nucleophilen

Peter Eilbracht* und Erhard Henkes

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

Eingegangen am 7. November 1980

Conversion of Tricarbonyl(η^4 -6,6-diphenylpentafulvene)iron with Nucleophiles

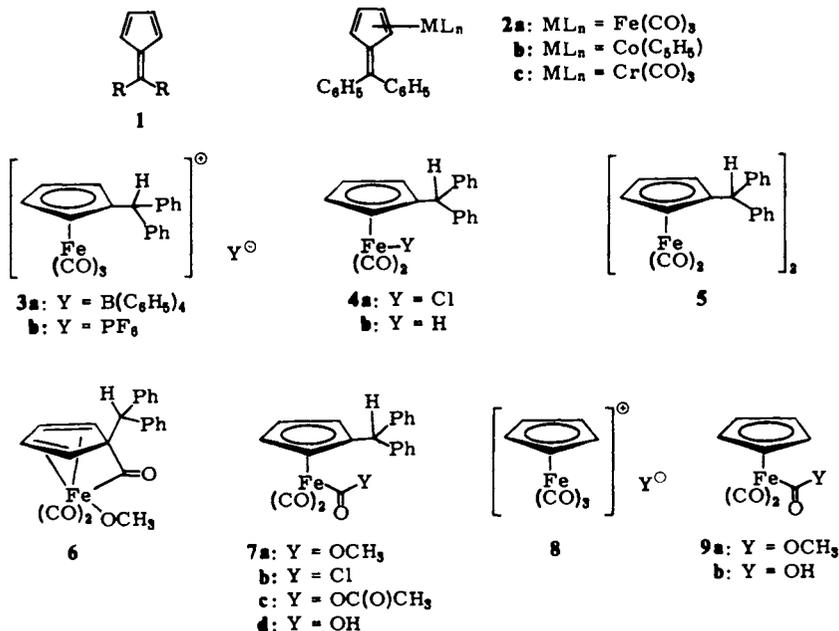
Tricarbonyl(η^4 -6,6-diphenylpentafulvene)iron (**2a**) reacts with methanol/methoxide to form the "metalloester" **7a** via nucleophilic attack of the carbon monoxide ligand. This is contrary to an earlier report in which a bridged cyclopentadiene system **6** has been proposed as reaction product.

Pentafulvene (**1**) lassen sich entsprechend ihrer Polarisierung von Elektrophilen im Fünfring und von Nucleophilen am exocyclischen C-Atom angreifen¹⁾. Bei einzelnen Übergangsmetall-komplexierten Fulvenen erfolgt dagegen die Protonierung am exocyclischen C-Atom (z. B. **2a**²⁾ und **2b**³⁾), während bei anderen das exocyclische C-Atom nucleophil angegriffen wird (z. B. **2c**⁴⁾) und die Protonierung am Metall erfolgt⁵⁾.

Der Ort des nucleophilen Angriffs bei **2a** ist dagegen weniger klar erkennbar. So hatten Weiss und Hübel²⁾ bei ihrer Studie an Tricarbonyl(η^4 -6,6-diphenylpentafulven)eisen (**2a**) gefunden, daß sich bei der Umsetzung mit HCl in Benzol bei 0°C nach Zugabe von Na[B(C₆H₅)₄] bzw. NH₄PF₆ die kationischen Systeme **3a** bzw. **3b** isolieren lassen, während mit konz. Chlorwasserstoff in Aceton das Chlorid **4a** unter Kohlenmonoxidabspaltung entsteht. Mit Eisessig bildet der Fulven-komplex **2a** in fast quantitativer Ausbeute das zweikernige System **5**, und mit Methanol wurde ein Produkt erhalten, dem die Autoren die überbrückte Struktur **6** zuordneten²⁾.

Während die Bildung des Zweikernkomplexes **5** nicht in einfacher Weise erklärt werden kann, deuten die Produkte **4a** und **6** auf einen nucleophilen Angriff am Zentralatom des durch Protonierung primär gebildeten Kations vom Typ **3** hin. Im Gegensatz hierzu ist aus neueren Untersuchungen bekannt, daß das Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen-Kation **8**, also das unsubstituierte Analogon zu **3**, durch Nucleophile entweder am Cyclopentadienylring oder am C-Atom eines Kohlenmonoxid-Liganden angegriffen wird⁶⁾. Zur Klärung dieser Widersprüche haben wir im Hinblick auf eine präparative Anwendung des geänderten Reaktionsverhaltens komplexierter Pentafulvene und anderer gekreuzt konjugierter Systeme die Chemie des Tricarbonyleisen-Komplexes **2a** nochmals untersucht.

In Methanol wird **2a** entsprechend den früheren Befunden²⁾ langsam zu dem beschriebenen Produkt umgewandelt. Durch Methylat kann diese Umsetzung merklich beschleunigt werden. Die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten der erhaltenen Verbindung lassen sich jedoch nicht mit der angegebenen Dienstruktur **6** vereinbaren. Die Lage der Protonen- und Kohlenstoffsignale des Fünfrings lassen vielmehr auf ein monosubstituiertes η^5 -Cyclopentadienyl-System schließen. Wir schlagen daher statt **6** die Struktur des (η^5 -Benzhydrylcyclopentadienyl)dicarbonyl(methoxycarbonyl)eisens (**7a**) vor. Das unsubstituierte Analogon **9a** ist bekannt⁷⁾ und weist nahezu übereinstimmende ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Verschiebungen für die „Metalloestergruppe“



auf. Auch für die Carbonylfrequenzen im IR-Spektrum findet sich für beide Systeme eine gute Übereinstimmung (vgl. Tab. 1).

Die vorliegenden Befunde sprechen für einen nucleophilen Angriff von Methanol bzw. Methylat auf eine Carbonylgruppe des Tricarbonylisen-Komplexes **2a** ohne vorherige Protonierung des komplexierten Fulvensystems. Somit reagiert der neutrale Fulvenkomplex **2a** mit Nucleophilen analog dem Kation **8**, das mit Methylat ebenfalls zum „Metalloester“ umgewandelt wird⁸⁾.

Auch die früher²⁾ beobachtete Bildung der Produkte **4a** und **5** läßt sich über einen nucleophilen Angriff von Cl^- bzw. Acetat-Anion auf einen CO-Liganden des durch Protonierung gebildeten Kations **3** erklären. Die danach zu erwartenden Acylkomplexe **7b** und **c** reagieren unter Decarboxylierung bzw. unter Protolyse, Decarboxylierung⁹⁾ und Oxidation¹⁰⁾ (über **7d** und **4b**) zu den isolierten Endprodukten weiter.

Die vorliegende Arbeit wurde durch ein Stipendium des *Fonds der Chemischen Industrie* (für E. H.) und Chemikalienspenden der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, dankenswerterweise unterstützt.

Experimenteller Teil

Umsetzung des Fulvenkomplexes 2a zu Dicarbonyl[η^5 -(diphenylmethyl)cyclopentadienyl](methoxycarbonyl)isen (7a): Eine Lösung von 0.60 g (1.6 mmol) **2a** in 20 ml absol. THF wurde unter Stickstoff bei Raumtemp. zu 30 ml einer methanolischen Natriummethylat-Lösung [aus 1.0 g (4.3 mmol) Na und 30 ml absol. Methanol] gegeben. Nach einstündigem Rühren (Farbveränderung von braun nach gelb) engte man die Lösung i. Vak. zur Hälfte des Volumens ein und ließ bei $-70^\circ C$ auskristallisieren. Ausb. 0.38 g (59%), gelbe Kristalle, Schmp. $108^\circ C$ [Lit.²⁾ für „6“: Schmp. $105 - 108^\circ C$, gelbe Kristalle; IR (KBr): ν_{CO} (cm^{-1}) = 2045, 1996, 1637]. – MS (EI, 70 eV): m/e (rel. Int. in %) = 402 (M^+ , ^{56}Fe , 3), 374 (4), 372 (6), 343 (11), 319 (39), 315 (17), 288

(67), 286 (54), 230 (97), 229 (100), 215 (45), 202 (37), 152 (48), 56 (42). – Weitere spektroskopische Daten vgl. Tab. 1.

Tab. 1. NMR- und IR-spektroskopische Daten für **7a** und **9a**

	7a	9a
<i>¹H-NMR (C₆D₆), δ</i>		
OCH ₃	3.50 (s)	3.52 (s)
Cyclopentadienyl	4.03 } (\approx t, $J = 2$ Hz)	4.30 (s)
	4.33 }	
CH (exocycl.)	5.23 (s)	–
Phenyl	7.0 (m)	–
<i>¹³C-NMR (C₆D₆), δ</i>		
CO (endständig)	214.4	214.5
CO (Acyl)	198.9	197.6
Cyclopentadienyl	82.9, 90.9, 107.9	86.17
OCH ₃	51.9	51.7
CH (exocycl.)	48.8	–
Phenyl	Signalgruppe bei 126–129 sowie 143.5	–
<i>IR (KBr): ν_{CO} (cm⁻¹)</i>		
CO (Acyl)	1630	1632
CO (endständig)	2045, 1998, 1987	2025, 1965 (breit)
OCH ₃	1032	1034

¹) P. Yates, Adv. Alicyclic Chem. **2**, 60 (1968).

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

³) J. E. Sheats, W. Miller und T. Kirsch, J. Organomet. Chem. **91**, 97 (1975).

⁴) F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **134**, 31 (1977).

⁵) R. L. Cooper, E. O. Fischer und W. Semmlinger, J. Organomet. Chem. **9**, 333 (1967).

⁶) E. A. Koerner v. Gustorf, F.-W. Grevels und I. Fischler, (Herausgeber), The Organic Chemistry of Iron, Vol. 1, S. 355 und 549, dort weitere Literatur, Academic Press, New York 1978.

⁷) R. B. King, M. B. Bisnette und A. Fronzaglia, J. Organomet. Chem. **5**, 341 (1966).

⁸) W. Beck, W. Hieber und G. Neumair, Z. Anorg. Allg. Chem. **344**, 285 (1966).

⁹) N. Grice, S. C. Kao und R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. **101**, 1627 (1979).

¹⁰) M. L. H. Green, C. N. Street und G. Wilkinson, Z. Naturforsch., Teil B **14**, 738 (1959).