

Cyclopropene als Komplexligenanden:**Metallinduzierte Ringöffnung und Carbonylierung eines Bicyclopropenyls unter Bildung eines Tropons.****Die Kristallstruktur von Tricarbonyl(4 – 7- η^4 -2,3,5,7-tetraphenyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-on)eisen, (C₆H₂Ph₄CO)Fe(CO)₃**

Jörg Klimes und Erwin Weiss*

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

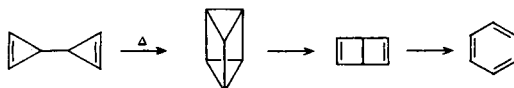
Eingegangen am 29. Oktober 1981

2,2',3,3'-Tetraphenylbi-2-cyclopropen-1-yl (1) und Fe₂(CO)₉ reagieren bei Raumtemperatur unter Bildung von (4 – 7- η^4 -2,3,5,7-Tetraphenyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-on)Fe(CO)₃ (3). Diese unerwartete Umlagerung eines Bicyclopropenyl-Derivats in einen Tropon-Komplex verläuft unter Öffnung beider Cyclopropen-Ringe, CO-Einschub und Ringschluß. Oxidation mit Cer(IV) liefert daraus das freie Tropon-Derivat. Die Kristallstruktur der Titelverbindung 3 wurde bestimmt.

Cyclopropenes as Complex Ligands:**Metal Induced Ring Opening and Carbonylation of a Bicyclopropenyl with Formation of a Tropone Derivative.****The Crystal Structure of Tricarbonyl(4 – 7- η^4 -2,3,5,7-tetraphenyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-one)-iron, (C₆H₂Ph₄CO)Fe(CO)₃**

2,2',3,3'-Tetraphenylbi-2-cyclopropen-1-yl (1) reacts with Fe₂(CO)₉ at room temperature to form (4 – 7- η^4 -2,3,5,7-tetraphenyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-one)Fe(CO)₃ (3). This unexpected transformation of a bicyclopropenyl derivative into a tropone complex involves the opening of both cyclopropene rings, insertion of CO, and ring closure. Oxidation with Cer(IV) yields the uncomplexed tropone derivative. The crystal structure of the title compound 3 has been determined.

Bicyclopropenyle können sich in die stabileren isomeren Benzolderivate umlagern. Bei den thermisch induzierten Umlagerungen werden Prisman und Dewarbenzol als Zwischenprodukte diskutiert¹⁾.



Die Isomerisierung kann ferner Ag¹-katalysiert²⁾ oder durch UV-Bestrahlung¹⁾ erfolgen, wobei hier auch andere Umlagerungsmechanismen vermutet werden.

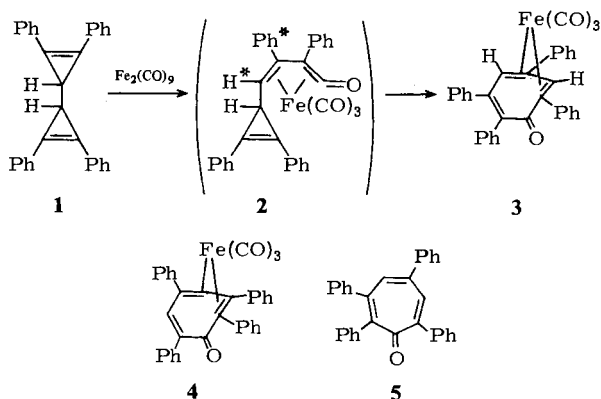
Das Reaktionsverhalten dieser Bicyclen gegenüber Metallcarbonylverbindungen wurde bisher noch nicht untersucht, obwohl die direkte Verknüpfung von zwei Cyclopropenyl-Einheiten interessante Ringöffnungsreaktionen erwarten läßt. Von Cyclopropenen ist nämlich bekannt, daß bei Einwirkung von Eisencarbonylen Ringöffnungen und

Carbonylierungen stattfinden und Vinylketen-Eisencarbonylkomplexe erhalten werden^{3,4}.

Wir untersuchten die Umsetzung von 2,2',3,3'-Tetraphenylbi-2-cyclopropen-1-yl (**1**) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Dabei entstand ganz unerwartet der Troponkomplex (4-7- η^4 -2,3,5,7-Tetraphenyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-on) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (**3**). Seine Struktur wurde röntgenographisch bestimmt.

Mit dieser Reaktion gelang erstmals die Umwandlung eines Bicyclopropenylderivats in ein Tropon. Formal läßt sich die Bildung eines Cycloheptatrienons aus **1** durch Öffnung beider Cyclopropenringe, Einschub einer Carbonylgruppe und erneuten Ringschluß beschreiben. Dabei kann der (Vinylketen) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex **2** als Zwischenprodukt angenommen werden. Bindungsverschiebungen unter Öffnung des zweiten Cyclopropenrings führen dann zu **3**.

Interessanterweise tauschen dabei die beiden gekennzeichneten Substituenten H^* und Ph^* ihre Plätze, wahrscheinlich vor oder während des Ringschlusses zum Cycloheptatrienon. Umlagerungsreaktionen im koordinierten Dien-Teil des Tropon-Komplexes sind aufgrund hoher Isomerisierungsbarrieren⁵ nicht anzunehmen.



Damit wurde ein (Cycloheptatrienon) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex mit bisher unbekanntem Substitutionsmuster am Ringsystem zugänglich. Das freie 2,3,5,7-Tetraphenyltropon (**5**) konnte aus der Komplexverbindung durch Oxidation mit $\text{Ce}(\text{IV})$ in guter Ausbeute erhalten werden.

Ungewöhnlich ist weiterhin die Tatsache, daß lediglich eines der beiden möglichen Strukturisomeren (**3** und **4**) beobachtet wird. Von **3** (und auch **4**) sind zwei optisch aktive Formen möglich^{6,7}.

Bereits früher wurden (η^4 -Tropon) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe aus Alkinen und Eisencarbonylen erhalten^{6,7}. Diese gleichfalls metallinduzierte cyclische Trimerisierung ergibt beim unsymmetrischen Phenylacetylen nur 2,4,6-Triphenyltropon und keine Isomeren mit benachbarten Phenylgruppen am Siebenring. Diese sind in Übereinstimmung mit der von uns beobachteten Umlagerung offensichtlich wenig begünstigt. Ferner bevorzugt die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe den elektronenreichsten Dien-Teil des Ringes (2H, 2Ph) und nicht 1H, 3Ph). Auch hieraus ergibt sich eine Präferenz von **3** gegenüber **4**.

Röntgenstrukturuntersuchung von $(C_6H_2Ph_4CO)Fe(CO)_3$ (3)^{*)}

Der Komplex kristallisiert aus Toluol/Hexan in Form leuchtend roter Prismen.

Kristalldaten: $C_{34}H_{22}FeO_4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 727.5$ (4), $b = 1895.7$ (24), $c = 1939.9$ (21) pm, $\beta = 92.62$ (6)°, $V = 2672 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{rönt.}} = 1.368$ gcm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 5.25$ cm⁻¹.

Ein Kristall ($0.2 \times 0.1 \times 0.4$ mm³) ergab bis $\Theta = 25^\circ$ 3421 symmetrieunabhängige und signifikante Reflexe ($F > 3\sigma$). Die Lösung und Verfeinerung der Struktur nach früher beschriebenen Verfahren⁴⁾ mit anisotropen Temperaturfaktoren (außer H) führte zum abschließenden R -Wert 0.055.

Die Strukturparameter, Atomabstände und Winkel sind in den Tab. 1 und 2 angegeben.

Tab. 1. Strukturparameter und Temperaturfaktoren^{*)} von $(C_6H_2Ph_4CO)Fe(CO)_3$ (3)

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe	0.96399(8)	0.23649(3)	0.42173(3)	348(3)	301(3)	357(3)	10(3)	-1(2)	6(3)
C(1)	1.0623(6)	0.1592(2)	0.3829(2)	44(3)	43(3)	50(3)	0(2)	1(2)	6(2)
O(2)	1.1301(5)	0.1122(2)	0.3583(2)	73(3)	50(2)	98(3)	-21(2)	15(2)	10(2)
C(2)	1.1647(6)	0.2844(2)	0.3983(2)	40(2)	41(3)	46(3)	-0(2)	0(2)	8(2)
O(2)	1.2937(5)	0.3140(2)	0.3832(2)	46(2)	53(2)	89(3)	7(2)	13(2)	-7(2)
C(3)	1.0250(6)	0.2172(2)	0.5117(2)	51(3)	45(3)	47(3)	7(2)	1(2)	-4(2)
O(3)	1.0509(5)	0.2069(2)	0.5682(2)	75(3)	99(3)	43(2)	21(2)	-9(2)	-2(2)
O(4)	0.4321(4)	0.1763(2)	0.4892(2)	46(2)	44(2)	63(2)	-7(2)	9(2)	-10(2)
C(4)	0.6981(6)	0.1891(2)	0.4274(2)	38(2)	30(2)	33(2)	0(2)	-2(2)	-3(2)
C(5)	0.7138(6)	0.2334(2)	0.3680(2)	37(2)	37(2)	37(2)	-7(2)	-6(2)	4(2)
C(6)	0.7696(6)	0.3043(2)	0.3758(2)	37(2)	32(2)	39(2)	1(2)	-3(2)	4(2)
C(7)	0.8199(6)	0.3301(2)	0.4443(2)	43(2)	24(2)	41(2)	-4(2)	0(2)	-1(2)
C(8)	0.7173(6)	0.3278(2)	0.5076(2)	36(2)	32(2)	39(2)	-2(2)	-7(2)	5(2)
C(9)	0.5971(5)	0.2766(2)	0.5245(2)	37(2)	32(2)	38(2)	-1(2)	-2(2)	4(2)
C(10)	0.5676(6)	0.2127(2)	0.4818(2)	37(2)	33(2)	41(2)	5(2)	-3(2)	-2(2)
C(41)	0.6957(6)	0.1099(2)	0.4186(2)	39(2)	26(2)	49(3)	-3(2)	1(2)	-2(2)
C(42)	0.6596(7)	0.0762(2)	0.3559(3)	71(3)	35(3)	60(3)	-5(2)	-9(3)	-4(2)
C(43)	0.6623(9)	0.0034(3)	0.3510(3)	82(4)	45(3)	85(4)	-22(3)	-2(3)	-9(3)
C(44)	0.7001(8)	-0.0377(3)	0.4073(4)	69(4)	33(3)	103(5)	-9(3)	10(3)	2(3)
C(45)	0.7337(9)	-0.0057(3)	0.4697(3)	96(5)	37(3)	86(4)	16(3)	6(4)	6(3)
C(46)	0.7335(8)	0.0669(2)	0.4753(3)	86(4)	37(3)	54(3)	7(2)	3(3)	2(3)
C(61)	0.7967(6)	0.3513(2)	0.3152(2)	49(3)	34(2)	36(2)	1(2)	-7(2)	-2(2)
C(62)	0.7140(7)	0.4178(2)	0.3145(2)	70(3)	40(3)	54(3)	3(2)	-7(2)	6(2)
C(63)	0.7381(10)	0.4628(3)	0.2585(3)	115(5)	32(3)	82(4)	9(3)	-37(4)	-1(3)
C(64)	0.8423(11)	0.4430(3)	0.2050(3)	133(6)	55(4)	49(3)	13(3)	-16(4)	-25(4)
C(65)	0.9236(9)	0.3776(3)	0.2062(3)	108(5)	71(4)	41(3)	-1(3)	12(3)	-16(4)
C(66)	0.8975(7)	0.3322(2)	0.2606(2)	73(3)	40(3)	43(3)	2(2)	-1(2)	-2(2)
C(81)	0.7553(6)	0.3902(2)	0.5541(2)	41(2)	42(3)	44(3)	-10(2)	3(2)	6(2)
C(82)	0.8110(7)	0.3806(3)	0.6236(2)	57(3)	50(3)	50(3)	-6(2)	-10(2)	-4(2)
C(83)	0.8417(8)	0.4396(3)	0.6660(3)	73(4)	68(4)	54(3)	-22(3)	-7(3)	-5(3)
C(84)	0.8149(9)	0.5066(3)	0.6408(3)	86(4)	57(4)	73(4)	-36(3)	-7(3)	-7(3)
C(85)	0.7624(9)	0.5163(3)	0.5728(3)	105(5)	41(3)	77(4)	-12(3)	-9(4)	2(3)
C(86)	0.7326(8)	0.4586(2)	0.5301(3)	84(4)	37(3)	57(3)	-9(2)	-7(3)	-1(3)
C(91)	0.4900(6)	0.2806(2)	0.5879(2)	37(2)	41(3)	44(3)	-9(2)	-5(2)	-5(2)
C(92)	0.5034(7)	0.2270(3)	0.6371(3)	55(3)	64(3)	50(3)	2(3)	0(2)	-6(2)
C(93)	0.4156(9)	0.2317(4)	0.6979(3)	80(4)	116(6)	48(3)	-1(4)	9(3)	-25(4)
C(94)	0.3123(10)	0.2881(5)	0.7119(3)	80(5)	137(7)	61(4)	-26(4)	24(4)	-37(5)
C(95)	0.2917(8)	0.3407(4)	0.6639(4)	55(4)	91(5)	115(6)	-54(4)	21(4)	-2(3)
C(96)	0.3775(7)	0.3375(3)	0.6012(3)	51(3)	56(3)	73(4)	-15(3)	6(3)	2(3)

^{*)} Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:

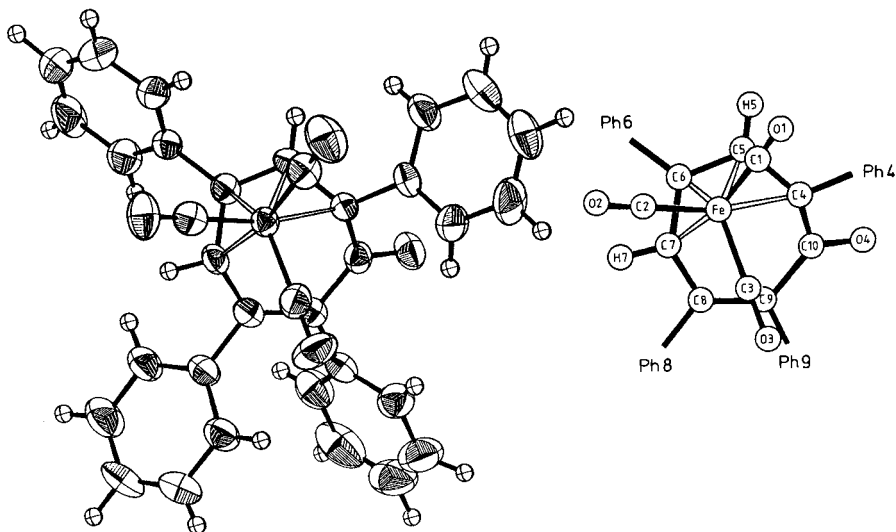
$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^*2h^2 + U_{22}b^*2k^2 + U_{33}c^*2l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)] \cdot (10^{-3}).$$

Die Fixierung der $Fe(CO)_3$ -Gruppe an zwei der drei Doppelbindungen des Tropon-systems (Abb. 1) hat wie in anderen (Tropon) $Fe(CO)_3$ -Komplexen⁸⁾ eine Abknickung des Rings an den Atomen C(4) und C(7) zur Folge. Der koordinierte Dien-Teil (C(4) bis C(7)) schließt gegenüber der Ebene der restlichen Ringatome einen Winkel von ca. 44°

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50098, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Abstände und Winkel mit Standardabweichungen in $(C_6H_2Ph_4CO)Fe(CO)_3$ (3)

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel ($^\circ$)
Eisen-Ligand-Abstände		Winkel am Eisenatom	
Fe-C(4)	214.0(4)	C(1)-Fe-C(2)	87.9(2)
Fe-C(5)	205.7(4)	C(2)-Fe-C(3)	100.3(2)
Fe-C(6)	208.2(4)	C(1)-Fe-C(3)	98.8(2)
Fe-C(7)	211.7(4)	Winkel in den Carbonylgruppen	
Eisen-Carbonylsystem		Fe-C(1)-O(1)	177.3(4)
Fe-C(1)	181.0(5)	Fe-C(2)-O(2)	179.0(4)
Fe-C(2)	179.6(5)	Fe-C(3)-O(3)	175.3(4)
Fe-C(3)	181.7(5)	Winkel im Liganden	
C(1)-O(1)	113.4(6)	C(5)-C(4)-C(10)	117.4(3)
C(2)-O(2)	114.3(6)	C(4)-C(5)-C(6)	120.3(4)
C(3)-O(3)	112.3(6)	C(5)-C(6)-C(7)	118.7(4)
Ligand		C(6)-C(7)-C(8)	129.9(4)
C(4)-C(5)	149.5(6)	C(7)-C(8)-C(9)	125.7(4)
C(5)-C(6)	141.0(6)	C(8)-C(9)-C(10)	122.0(4)
C(6)-C(7)	144.8(6)	C(9)-C(10)-C(4)	123.5(4)
C(7)-C(8)	146.7(6)		
C(8)-C(9)	146.7(6)		
C(9)-C(10)	147.7(6)		
C(4)-C(10)	151.8(6)		
C(10)-O(4)	121.7(5)		

Abb. 1. Struktur von $(C_6H_2Ph_4CO)Fe(CO)_3$ (3) (ORTEP-Zeichnung)

ein. Die Bindungswinkel an C(4) und C(7) weisen auf einen deutlichen Anteil an sp^3 -Hybridisierung hin. Nahezu ideale sp^2 -Geometrie wird an den zentralen C-Atomen C(5) und C(6) beobachtet. Die Bindungslängen im C-Gerüst des Butadien-Systems unterscheiden sich wenig und liegen im für (Dien)Fe(CO)₃-Komplexe üblichen Bereich. Das Fe-Atom ist nicht exakt symmetrisch an die Dien-Gruppe gebunden und hat den kleinsten Bindungsabstand zu C(5). Die Nichtäquivalenz der drei CO-Liganden manifestiert sich im IR-Spektrum durch das Auftreten von drei ν CO-Banden (2064, 2006 und 2001, Ketogruppe 1618 cm^{-1} , in Hexan).

NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Die ¹H-NMR-Spektren von **3** und dem freien Liganden 2,3,5,7-Tetraphenyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-on (**5**) sind wenig aufschlußreich. **5** zeigt ein Multipllett der Phenyl- und Siebenring-Protonen bei 6.8–7.2 ppm. Im Spektrum des Komplexes **3** hebt sich nur ein Proton durch Hochfeldverschiebung (3.56 ppm) ab.

Deutlich unterscheiden sich beide Verbindungen in ihren ¹³C-NMR-Spektren. Die C-Atome des Dien-Teils (C(4)–C(7)) werden durch Komplexierung um 40–65 ppm zu höherem Feld verschoben und lassen sich u. a. durch Vergleich mit (Tropon)Fe(CO)₃⁵⁾ und auf Grund des Kern-Overhauser-Effektes zuordnen. Die Interpretation des Spektrums von **5** ist durch sehr ähnliche Signallagen der aromatischen und olefinischen C-Atome erschwert. Das ¹³C-NMR-Spektrum bietet keine Hinweise auf das Vorliegen des Isomeren **4**.

Tab. 3. ¹³C-NMR-Daten von (2,3,5,7-Tetraphenyltropon)Fe(CO)₃ (**3**) und 2,3,5,7-Tetraphenyltropon (**5**) (CDCl₃, 22.63 MHz, Atombezeichnung wie in Abb. 1)

	C(5)	C(7)	C(4)	C(6)	C(8)	C(9)	C(Phenyl)	C(Keton)
3 ^{a)}	94.8	55.6	b)	109.3	156.3/131.8		130.8–126.1 (9 Signale) 144.4/142.7 138.2/136.8	195.1
5	144.0 142.5		147.3/143.0/138.7 137.4/133.7/132.5			128.7–126.9 (8 Signale)		190.0

a) C(CO-Ligand) 215.5/204.3. – b) Überlagerung mit Lösungsmittel-Signal wahrscheinlich.

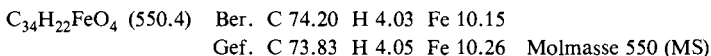
Wir danken Herrn Dr. *J. Kopf* für die Durchführung der Diffraktometermessungen, der *BASF AG*, Ludwigshafen, für eine Spende von Pentacarbonyleisen und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

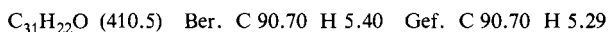
Alle Umsetzungen erfolgten unter Schutzgas mit getrockneten und N₂-gesättigten Lösungsmitteln.

Tricarbonyl(4-7-η⁴-2,3,5,7-tetraphenyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-on)eisen (**3**): 2.85 g (7.5 mmol) 2,2',3,3'-Tetraphenylbi-2-cyclopropen-1-yl (**1**) und 5.5 g (15 mmol) Fe₂(CO)₉ werden bei

Raumtemp. in 200 ml Toluol gerührt. Nach 20 h wird filtriert, das Lösungsmittel ohne Erwärmen abgezogen und entstandenes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei vermindertem Druck entfernt. Den Rückstand nimmt man in wenig Toluol/Hexan (1 : 3) auf und chromatographiert an Kieselgel (6 cm \times 50 cm). Mit Toluol/Hexan (1 : 5 bis 1 : 1) eluiert man etwas grünes $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, anschließend eine rotgelbe bis braune Verbindung und dann als hellrote Hauptfraktion **3**. Sie wird i. Vak. bis zur Trockene eingengt und aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (32%), Schmp. 187–188 °C (Zers.), hellrote Säulen, wenig löslich in Hexan und Ether, mäßig in Toluol, gut in Chloroform und Aceton.



2,3,5,7-Tetraphenyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-on (5): Eine auf -10°C gekühlte Lösung von 225 mg (0.50 mmol) **2** in 20 ml Aceton versetzt man unter Rühren portionsweise mit 820 mg (1.5 mmol) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. Nach 10 min wird die Kühlung entfernt und noch 20 min bei Raumtemp. weitergerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der gelbbraune Rückstand mit 3 \times 5 ml Toluol extrahiert. Chromatographie der vereinigten Extrakte an Kieselgel (3 cm \times 15 cm) mit Toluol als Laufmittel ergibt **5** als gelbe Hauptfraktion. Ausb. 160 mg (78%), gelbe Prismen (aus Toluol/Hexan), Schmp. 136–138 °C, wenig löslich in Hexan und Ether, gut in Chloroform und Aceton.



-
- ¹⁾ R. Breslow, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5139 (1965).
 - ²⁾ R. Weiss und S. Andrae, Angew. Chem. **85**, 145 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 150 (1973).
 - ³⁾ G. Dettlaf, U. Behrens und E. Weiss, Chem. Ber. **111**, 3019 (1978), und dort zitierte Literatur.
 - ⁴⁾ J. Klimes und E. Weiss, Chem. Ber. **115** (1982), im Druck.
 - ⁵⁾ L. Kruczinski und J. Takats, Inorg. Chem. **15**, 3140 (1976).
 - ⁶⁾ E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber. **95**, 1179 (1962).
 - ⁷⁾ E. H. Braye und W. Hübel, J. Organomet. Chem. **3**, 25 (1965).
 - ⁸⁾ D. L. Smith und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1743 (1962).

[377/81]