

## Zur Regio- und Stereoselektivität der metallinduzierten Ringöffnung von Di- und Tetramethylspiro[2.4]hepta-4,6-dienen

Peter Eilbracht\*,\*), Walter Fassmann und Werner Diehl

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

Eingegangen am 25. Juni 1984

Die Regio- und Stereoselektivität der metallinduzierten Ringöffnung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dienen wurde mit Nickel-, Molybdän- und Eisencarbonylen an 1,1-Dimethyl- (4), 1,1,2,2-Tetramethyl- (5) sowie an den *E*- und *Z*-Isomeren des 1,2-Dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-diens (6) untersucht. Die Umsetzungen ergaben teilweise labile Produktgemische, die eine klare Interpretation der Resultate erschweren. Während die mit Molybdän- und Nickelcarbonylen erhaltenen Produkte auf eine normale Öffnung der sterisch weniger gehinderten Dreiringbindung und Konfigurationserhalt schließen lassen, geben die mit Eisencarbonylen gefundenen Komplexe Hinweis auf einen neuen, bisher nicht beobachteten Reaktionsverlauf über eine Öffnung der *exo*-CC-Bindung des Cyclopropansystems, die ohne Konfigurationserhalt verläuft.

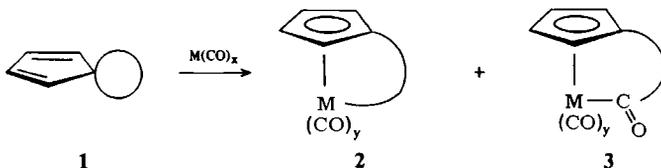
### Regio- and Stereoselectivity of the Metal-induced Ring Opening of Di- and Tetramethylspiro[2.4]hepta-4,6-dienes

Metal-induced ring opening of spiro[2.4]hepta-4,6-dienes was investigated using nickel, molybdenum, and iron carbonyls for 1,1-dimethyl- (4), 1,1,2,2-tetramethyl- (5), and the *E*- and *Z*-isomers of 1,2-dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-diene (6). The reactions partially yielded labile product mixtures and therefore caused difficulties towards a clear interpretation of the results. While the products obtained with molybdenum and nickel carbonyls suggest a normal opening of the sterically less hindered cyclopropane bond and retention of configuration, the complexes found with iron carbonyls indicate a new, hitherto not observed reaction course involving cleavage of the *exo*-CC bond of the cyclopropane ring without retention of configuration.

Aufgrund ihrer hohen Bildungstendenz werden  $\eta^5$ -Cyclopentadienylkomplexe nicht nur unter CH-Bindungsspaltung, sondern auch unter CC-Bindungsspaltung leicht mit niedervalenten Übergangsmetallkomplexen aus Cyclopentadienen gebildet<sup>1,2)</sup>. Im Falle der CC-Bindungsspaltung kann das abgespaltene Bruchstück in verschiedener Weise weiterreagieren<sup>2)</sup>. Besondere Bedeutung kommt hierbei der erstmals von Green et al.<sup>3)</sup> beobachteten Alkylgruppenübertragung vom Liganden zum Metall zu, da derartige Reaktionen als Modell für die metallinduzierte CC-Bindungsspaltung innerhalb metallorganischer Komplexe betrachtet werden können<sup>4)</sup>. Sie werden auch als die entscheidenden Prozesse für die heterogen katalysierte Aktivierung und Skeletumlagerung von Paraffinkohlenwasserstoffen unter CC-Bindungsspaltung angesehen<sup>5)</sup>.

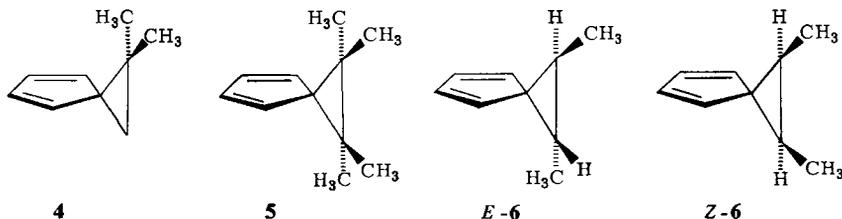
\* \*) Neue Adresse: Fachbereich 6, Organische/Metallorganische Chemie, Universität-Gesamthochschule Duisburg, Lotharstr. 65, D-4100 Duisburg.

An der erstmals von *Moriarty* et al.<sup>6)</sup> beschriebenen Ringöffnung von Spirocyclopentadienen **1** zu überbrückten Cyclopentadienyl-alkyl- oder -acyl-Komplexen **2** bzw. **3** konnte dieser Reaktionstyp in eigenen Arbeiten<sup>2,7-12)</sup> eingehend mit verschiedenen Metallcarbonylen studiert werden. Andere Autoren<sup>13,14)</sup> untersuchten in der Folge entsprechende Umsetzungen von Spirodienen mit Metallatomen.



Der Verlauf dieser Reaktionen ist nach den bisherigen Ergebnissen mechanistisch nicht einheitlich. So lassen Kreuzungsversuche<sup>2)</sup> an den analogen offenkettigen 5,5-Dialkylcyclopentadienen auf eine intramolekulare Übertragung der *endo*-Alkylgruppe (im Sinne einer „oxidativen Addition“ einer koordinativ ungesättigten Metall-Ligand-Einheit an die CC-Bindung) schließen. Auch die Regioselektivität aufgrund sterischer Einflüsse bei der Primärkomplexierung des organischen Substrats spricht für diese Interpretation<sup>7-9)</sup>. Dagegen wurde an anderen Beispielen die bevorzugte Abspaltung der *exo*-ständigen Gruppe beobachtet<sup>15)</sup>. Weiterhin können Disproportionierungs- und Kupplungsreaktionen der abgespaltenen Alkylgruppe im Anschluß an die metallinduzierte CC-Bindungsspaltung als Hinweis auf eine homolytische Bindungsspaltung gedeutet werden<sup>13)</sup>. Auch heterolytische Reaktionswege sind vorgeschlagen worden<sup>16)</sup>.

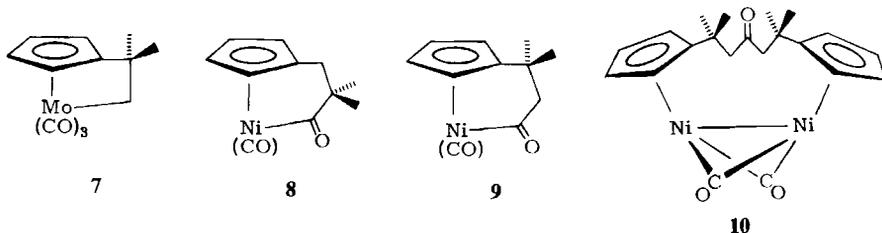
Besonders schwierig gestaltet sich die Interpretation bei Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-Systemen vom Typ **1**, da hier in Abhängigkeit vom eingesetzten Metallcarbonyl verschiedenartige Produkttypen gewonnen werden<sup>7-9)</sup>, die auf den alternativen oder gleichzeitigen Ablauf verschiedener Reaktionswege schließen lassen. Wir haben daher an 1,1-Dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (**4**)<sup>17)</sup>, 1,1,2,2-Tetramethylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (**5**)<sup>18)</sup> sowie an den *E*- und *Z*-Isomeren des 1,2-Dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-diens (**6**)<sup>19)</sup> weitergehende Untersuchungen zur Regio- und Stereoselektivität dieser metallinduzierten Ringöffnung durchgeführt.



### Metallinduzierte Ringöffnung des 1,1-Dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-diens (**4**)

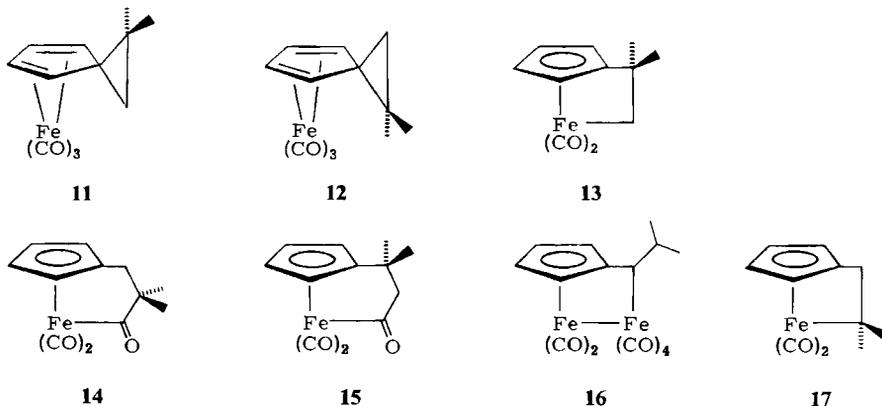
Durch Umsetzungen des 1-Methylspiro[2.4]hepta-4,6-diens mit verschiedenen Metallcarbonylen war gezeigt worden, daß jeweils bevorzugt diejenige Dreiringbindung geöffnet wird, die der Methylgruppe gegenüberliegt<sup>7-9)</sup>. Diese Regioselektivität wurde

mit einer bevorzugten Primärkoordination von der sterisch weniger gehinderten Seite des Diensystems und anschließender CC-Bindungsspaltung innerhalb dieses Komplexes begründet<sup>7-9</sup>). Bei Einführung einer zweiten Methylgruppe in die 1-Position des Spiroheptadiensystems setzt sich dieser Trend jedoch nach den vorliegenden Untersuchungen nicht in jedem Falle fort.



1,1-Dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (**4**) liefert mit aktivierten Derivaten von Hexacarbonylmolybdän zu 79% ausschließlich das aufgrund sterischer Überlegungen zu erwartende Cyclopentadienyl-alkyl-System **7** mit den beiden Methylgruppen in Nachbarstellung zum Cyclopentadienylring.

Auch mit Tetracarbonylnickel verläuft die Ringöffnung offensichtlich bevorzugt unter der Öffnung der sterisch weniger gehinderten CC-Bindung. Allerdings ließen sich die Produkte dieser Umsetzung aufgrund ihrer Labilität unter den Bedingungen der chromatographischen Trennung nicht analysenrein isolieren, doch können ihre Strukturen und relativen Anteile eindeutig NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit früher isolierten Vergleichsmaterialien<sup>8</sup>) zugeordnet werden. Danach ist die Ringöffnung neben den Methylgruppen nur mit einer einprozentigen Bildung des Acylkomplexes **8** zu erkennen, während die Spaltung der den Methylgruppen gegenüberliegenden CC-Bindung des Dreirings überwiegt. Mit 24 bzw. 12% Ausbeute wurde ein Gemisch des Acylkomplexes **9** und des zweikernigen Komplexes **10** erhalten.



Die Ringöffnung von **4** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  zeigt dagegen bei der Bildung der Acylkomplexe **14** und **15** eine andere Orientierung. Durch Umsetzung in Ether bei Raumtemperatur (16 h) werden die stabilen Acylkomplexe **14** und **15** zu **5** bzw. **4**% rein isoliert. Bei

längeren Reaktionszeiten bzw. beim Übergang auf THF als Lösungsmittel und leicht erhöhter Temperatur (35 °C) wächst der Anteil von **14** auf 16% an, während sich die Menge des Isomeren **15** nicht verändert.

Die geringen Ausbeuten dieser Umsetzung sind auf die gleichzeitige Bildung mehrerer labiler Reaktionsprodukte zurückzuführen. Eine Trennung und Reinisolierung dieser im Gemisch anfallenden Verbindungen gelang nicht, doch konnten die Strukturen und die Anteile auch hier NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit analogen Verbindungen<sup>9)</sup> ermittelt werden. Danach werden bei der Umsetzung in Ether bei Raumtemperatur überwiegend die beiden Dienkomplexe **11** und **12** des unveränderten Ausgangsmaterials sowie der Alkylkomplex **13** in jeweils gleichen Anteilen (je ca. 18%) gebildet. Bei Veränderung der Reaktionsbedingungen (s. o.) tritt mit dem Anwachsen der Menge an **14** der Dienkomplex **11** bis auf 0% zurück, während die Mengen der übrigen Produkte (**12**, **13** und **15**) weitgehend unverändert bleiben. Als weiteres Reaktionsprodukt konnten bei allen Versuchen geringe Mengen (1%) eines sehr labilen und nicht völlig rein isolierbaren zweikernigen Komplexes nachgewiesen werden, dem nach den spektroskopischen Daten und Vergleich mit analogen Verbindungen die Struktur **16** zugeschrieben werden kann. Der ebenfalls zu erwartende Alkylkomplex **17** ließ sich dagegen in keinem Fall nachweisen.

Die Stellung der Methylgruppen in den beiden Acylkomplexen **14** und **15** sowie im Alkylkomplex **13** wurde aufgrund der auch in verwandten Systemen<sup>9)</sup> beobachteten unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Signale der Methylenprotonen in der Brücke zugeordnet. Die Stellung der Methylgruppen in den Dienkomplexen **11** und **12** ergibt sich nach einer allgemein für Cyclopentadien- und Cyclohexadienkomplexe gültigen Regel, nach der die Signale *exo*-ständiger Ringprotonen und *exo*-ständiger Methyl- und Ethylgruppen eine deutlich erkennbare Hochfeldverschiebung erfahren<sup>15)</sup>. Es wurde davon ausgegangen, daß diese Regel auch für die Protonen und Methylgruppen an Dreiringen gilt.

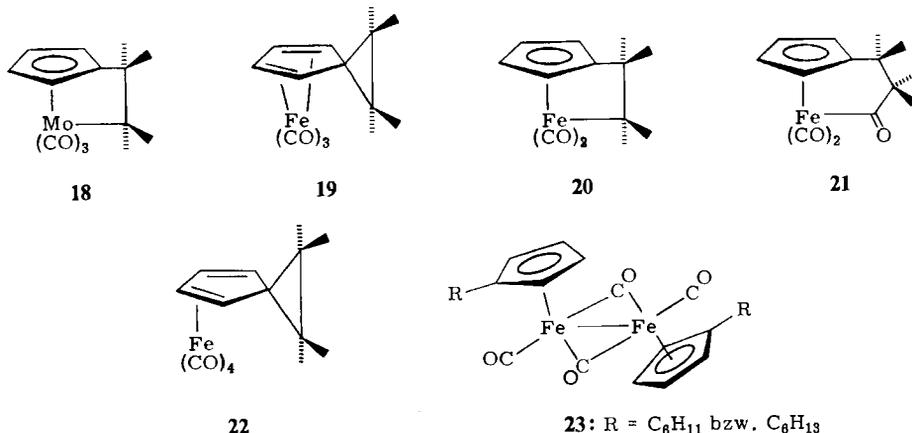
Der durch die vorliegenden Ergebnisse nahegelegte Schluß, daß der Dienkomplex **11** als Vorläufer für den Acylkomplex **14** fungiert, wurde durch einen Kontrollversuch erhärtet. Ein ca. 1:1-Gemisch des Dienkomplexes **12** und des Alkylkomplexes **13** ergab nach weiterer Behandlung mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , überwiegend (3:1) den Acylkomplex **15** neben dem Isomeren **14**, während sich **13** unverändert zurückgewinnen ließ. Daß **15** bei diesem Kontrollversuch nicht ausschließlich gebildet wird, kann mit der Labilität dieser Dienkomplexe, der Freisetzung des Liganden sowie einer Neukomplexierung begründet werden, die dann erwartungsgemäß nicht ausschließlich das Isomere **12**, sondern auch **11** und das entsprechende Folgeprodukt **14** liefert.

Ein weiterer Kontrollversuch zeigte, daß sich die Acylkomplexe **14** und **15** unter den Reaktionsbedingungen mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  nicht umwandeln oder gar ineinander überführen lassen. Die Stereochemie der Reaktionsprodukte wird demnach nicht durch eine nachgeschaltete thermodynamische Gleichgewichtseinstellung bestimmt.

### Metallinduzierte Ringöffnung des 1,1,2,2-Tetramethylspiro[2.4]hepta-4,6-diens (**5**)

Die oben beschriebenen Versuche an 1,1-Dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (**4**) deuten darauf hin, daß bei der metallinduzierten Ringöffnung mit Nickel- und Molybdän-carbonylen die Spaltung einer CC-Bindung des Dreiringes durch benachbarte Methyl-

gruppen behindert ist, während im Gegensatz dazu mit Eisencarbonylen gerade solche Bindungen bevorzugt geöffnet werden. Dieser unterschiedliche Effekt der Methylsubstituenten sollte sich bei **5** noch deutlicher bemerkbar machen.



Tatsächlich läßt sich mit Tetracarbonylnickel unter den oben angewandten Bedingungen am Tetramethylderivat **5** keine Ringöffnung herbeiführen. Gegenüber den aktivierten Molybdäncarbonylen ist die Reaktivität dieser Verbindung dagegen nur leicht abgeschwächt. Während 1,1-Dimethylspiroheptadien **4** eine Ausbeute von 79% des Ringöffnungsprodukts liefert, wird das Tetramethylsystem **5** unter gleichen Bedingungen nur zu 61% in das entsprechende Alkylsystem **18** übergeführt.

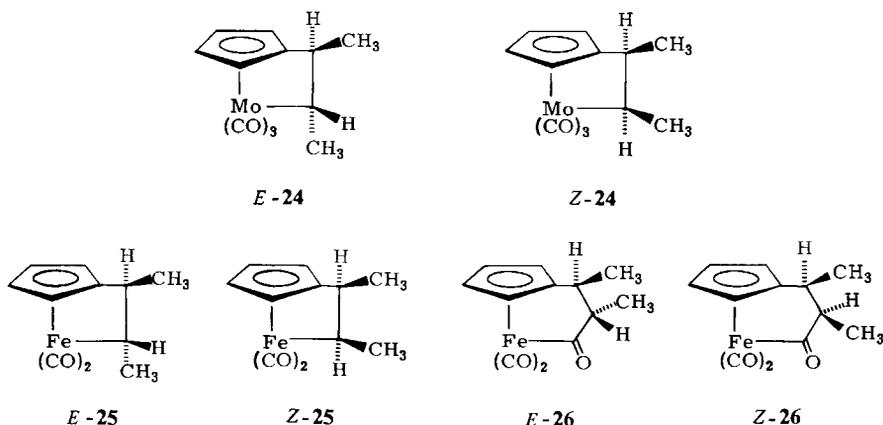
Mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> wurde bei der Umsetzung mit **5** in Ether wiederum kein einheitliches Reaktionsprodukt gebildet. Hauptprodukt ist mit 14% Ausbeute der Acylkomplex **21**. Daneben wurden Gemische mehrerer Verbindungen erhalten, die nicht aufgetrennt und rein isoliert werden konnten. Die spektroskopischen Daten und Vergleich mit analogen Strukturen<sup>9)</sup> lassen auf die Dienkomplexe **19** und **22** sowie den Alkylkomplex **20** schließen. Weiterhin sind mehrere, nicht trennbare zweikernige (Cyclopentadienyl)eisenkomplexe des Typs **23** mit unterschiedlichen Seitenketten (R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, nach MS) zu erkennen. Unter veränderten Reaktionsbedingungen (THF, 35°C) ließ sich auch der Alkylkomplex **20** rein isolieren. Hierbei wird **19** nicht gefunden, während die Ausbeute von **21** auf 37% zunimmt.

### Metallinduzierte Ringöffnung des (*E*)- und (*Z*)-1,2-Dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-diens (**6**)

Die Umsetzung des *E*- und des *Z*-Isomeren von **6** mit Molybdän- und Eisencarbonylen sollte schließlich zeigen, ob und ggf. in welcher Richtung sich die relative Konfiguration der beiden Methylgruppen im Dreiring bei der metallinduzierten Ringöffnung verändert, da hieraus Rückschlüsse auf den stereochemischen Verlauf der Reaktion gezogen werden können.

Die als Reaktionsprodukte isolierten Alkylkomplexe **24** der Umsetzungen der *E*- und *Z*-Isomeren von **6** mit aktivierten Molybdäncarbonylen enthalten jeweils die gleiche relative Konfiguration wie ihre Ausgangsmaterialien. Die Zuordnung der Stellung der

Methylgruppen in der Brücke erfolgte NMR-spektroskopisch aufgrund der nach der Karplus-Beziehung<sup>20)</sup> zu erwartenden höheren Kopplungskonstanten der vicinalen *cis*-Protonen (10–11 Hz) gegenüber denen der *trans*-Protonen (6–7 Hz).



Mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  wird dagegen jeweils die gleiche, von der Konfiguration des Ausgangsmaterials **6** unabhängige Produktzusammensetzung erhalten. Bei den Alkylkomplexen **25** (Ausb. zusammen 44%) überwiegt das *Z*-Isomere mit 2.2:1 gegenüber dem *E*-Isomeren. Die Acylkomplexe **26** werden mit 32% Ausbeute im *Z/E*-Verhältnis 5.7:1 isoliert.

Als Nebenprodukt wird zu 2% auch der Zweikernkomplex **27** isoliert. Verbindungen dieses Typs sind schon bei Umsetzungen von Spiroheptadienen mit Eisencarbonylen erhalten worden<sup>9)</sup>.



Veränderungen der Reaktionsbedingungen beeinflussen auch die Isomerenverhältnisse. So wird bei längeren Reaktionszeiten und größeren Mengen an  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  eine geringere Bevorzugung des *Z*-isomeren Acylkomplexes **26** beobachtet. Dies ist auf eine höhere Reaktivität des *Z*-Isomeren von **26** zurückzuführen. Denn bei der nachträglichen Behandlung des Gemischs der isomeren Acylkomplexe **26** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  unter den Reaktionsbedingungen wird das *Z*-Isomere bevorzugt gegenüber dem *E*-Isomeren umgewandelt. Ob gleichzeitig eine *E/Z*-Isomerisierung eintritt, kann aus diesem Kontrollversuch nicht entnommen werden, da neben den Acylkomplexen **26** auch der zweikernige Komplex **28** erhalten wurde. Ähnliche Umsetzungen unter der Einwirkung von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  waren bereits früher beobachtet worden<sup>9)</sup>.

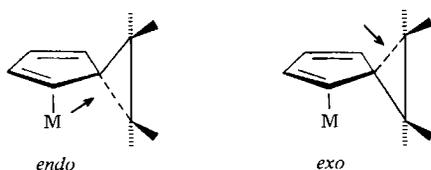
Bei der Strukturaufklärung der erhaltenen Eisencarbonylkomplexe wurde die Zuordnung der *E*- und *Z*-Isomeren wiederum aufgrund der Kopplungskonstanten der beiden Protonen in der Brücke der Alkyl- und Acylsysteme getroffen.

## Diskussion

Die vorliegenden Untersuchungen lassen auf einen vom Metall und Substrat abhängigen, unterschiedlichen Verlauf der metallinduzierten Cyclopropanringöffnung im Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-System schließen. Die Interpretation der Ergebnisse wird allerdings durch die Labilität einiger Reaktionsprodukte sowie teilweise geringe Ausbeuten und Selektivitäten erschwert.

Der Cyclopropanring im 1,1-Dimethylderivat **4** wird durch Molybdäncarbonyl bevorzugt (nur **7**, 79% Ausbeute) an der den Methylgruppen gegenüberliegenden C2–C3-Bindung gespalten. Damit wird der schon beim 1-Methylspiroheptadien beobachtete<sup>7–9</sup> Effekt der bevorzugten Komplexierung von der sterisch weniger gehinderten Seite des Diensystems und die Spaltung der damit dem Metall zugewandten *endo*-CC-Bindung deutlich verstärkt. Auch die Resultate mit Tetracarbonylnickel sprechen für diesen Reaktionsverlauf.

Die meist wenig selektiven Umsetzungen mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  liefern dagegen ein wesentlich differenzierteres Bild. Während es für die Bildung der Alkylkomplexe (**13**, 12–21%, kein **17**) keinen Hinweis für Abweichungen von der oben genannten Regel gibt, werden die Acylkomplexe **14** und **15** mit entgegengesetzter Orientierung gebildet. Nach den oben beschriebenen Untersuchungen kann der labile und nicht rein isolierte Dienkomplex **11** (bis 18%) mit den Methylgruppen in *exo*-Position als Vorläufer für den Acylkomplex **14** mit den Methylgruppen direkt neben der Carbonylfunktion betrachtet werden. Umgekehrt liefert der isomere Dienkomplex **12** (15–21%) bevorzugt den Acylkomplex **15**. Während unter milden Bedingungen nur eine geringe Regioselektivität zugunsten **14** (5% gegenüber 4% **15**) zu erkennen ist, tritt dieses Produkt gegenüber **15** bei längeren Reaktionszeiten (in Ether) und beim Wechsel des Lösungsmittels (THF) deutlich (bis 16% gegenüber 4% **15**) hervor. Der zugehörige Dienkomplex **11** weicht dabei zurück. Somit werden die Acylkomplexe **14** und **15** offensichtlich auf einem unabhängigen Reaktionsweg durch Spaltung der *exo*-CC-Bindung gebildet.



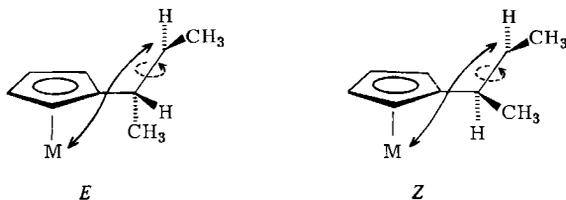
Offensichtlich ist jedoch diese Bevorzugung der Spaltung der *exo*-CC-Bindung nur dann gegeben, wenn zwei Alkylgruppen am Dreiring vorhanden und bestimmte Reaktionsbedingungen vorgegeben sind. Beim Monomethylspiroheptadien konnte dieser Effekt so ausgeprägt nicht beobachtet werden<sup>9</sup>. Alkylgruppen in *endo*-Position des Dreirings von **12** behindern dagegen unter diesen Bedingungen die Ringöffnung zum Acylkomplex **15**. Diese Umsetzung wird erst bei der nachträglichen Behandlung dieses Dienkomplexes mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  beobachtet.

Die Ringöffnung des Tetramethylspiroheptadiens **5** wird bei Einsatz der Molybdän- (**18** zu 61%) und Nickelcarbonyl (keine Umsetzung) behindert, während bei  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  keine signifikante Veränderung der Reaktivität zu erkennen ist.

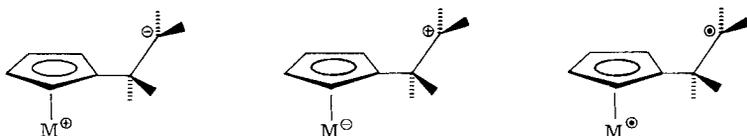
Im Einklang mit den oben gezogenen Schlußfolgerungen steht der Befund, daß bei der durch Molybdäncarbonyle herbeigeführten Ringöffnung die relative Konfiguration der *E*- bzw. *Z*-Isomeren des 1,2-Dimethylspiroheptadiens **6** erhalten bleibt, während bei den Eisencarbonylen aus beiden Stereoisomeren sowohl im Falle der Alkylkomplexe **25** als auch der Acylkomplexe **26** das gleiche Stereoisomerengemisch gebildet wird. Die beobachtete nachträgliche Weiterreaktion bzw. Isomerisierung der Acylkomplexe **26** ist viel langsamer als die Ringöffnungsreaktion und kann demnach nicht für die Stereokontrolle der Reaktion verantwortlich gemacht werden.

Aufgrund dieser Beobachtungen kann die Ringöffnung mit Molybdäncarbonylen als stereospezifisch (unter Konfigurationserhalt, im Sinne einer oxidativen Addition) verlaufende Einschlebung des Metalls in die CC-Bindung betrachtet werden. Die Ringöffnung mit Eisencarbonylen ist dagegen nicht stereospezifisch, führt aber dennoch stereoselektiv bevorzugt zu den thermodynamisch ungünstigeren *Z*-Isomeren von **25** (44%, *E*:*Z* = 1:2.2) und **26** (32%, *E*:*Z* = 1:5.7). Die Selektivität ist also bei den Acylkomplexen **26** stärker ausgeprägt.

Insgesamt weisen die letzteren Befunde auf eine offenkettige ionische oder radikalische Zwischenstufe bei der Ringöffnung hin. Bei der anschließenden Bildung der Metall-Kohlenstoff-Bindung muß die freie Drehbarkeit der Alkyl-Seitenkette jedoch behindert sein, da sonst sowohl aus dem *E*- als auch aus dem *Z*-Isomeren bevorzugt die *E*-isomeren Reaktionsprodukte gebildet werden sollten. Es ist daher anzunehmen, daß die Isomerbildung durch sterische Effekte während der Drehung der Alkylkette zur Metallcarbonyl-Einheit hin gesteuert wird. Modellbetrachtungen lehren, daß nur das offenkettige Zwischenprodukt des *Z*-isomeren Diens **6** ungehindert die Seitenkette zum Metall hin drehen kann. Beim *E*-Isomeren muß in jeder Drehrichtung eine der beiden Methylgruppen an der Eisencarbonyl-Einheit vorbeibewegt werden. Der dadurch auftretenden sterischen Hinderung weicht das System durch Rotation der Seitenkette in die *Z*-Anordnung aus.



Welcher Art die geforderte offenkettige Zwischenstufe ist, kann mit dem vorliegenden Material nicht entschieden werden. Die Alkylseitenkette kann prinzipiell kationischer, anionischer oder radikalischer Natur sein. Aufgrund der Substituenteneffekte (Förderung dieses Reaktionstyps durch Methylgruppen) dürfte jedoch die von Kerber<sup>16)</sup> formulierte anionische Seitenkette ausscheiden.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ei 123/4–5) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten durch Sachbeihilfen und der BASF AG, Ludwigshafen am Rhein, für die zur Verfügung gestellten Metallcarbonyle.

## Experimenteller Teil

Säulenchromatographische Trennungen: Aluminiumoxid Woelm, Eschwege, und Macherey, Nagel & Co., Düren (B = basisch, S = sauer, I–IV = Aktivitätsstufen) und Kieselgel 60 (70–230 mesh) Merck, Darmstadt. – Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Tottoli-Schmelzpunktapparat der Firma Büchi, Flawil. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 125. – NMR-Spektren: Bruker WM 300 und Varian XL-100-15 (TMS innerer Standard bei  $\delta = 0.0$ ). – Massenspektren: Varian-MAT 311 a (mit Datensystem SS 100), EI = Elektronenstoßionisation bei 70 eV, FI = Feldionisation. – Elementaranalysen: Elementaranalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt. – Die spektroskopischen Daten der Komplexe sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

1) *Umsetzung des 1,1-Dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-diens (4) mit Tricarbonyltris(tetrahydrofuran)molybdän*: Eine Suspension von 1.1 g (4.2 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  in 40 ml absol. Acetonitril wurde unter Stickstoff 5 h zum Sieden erhitzt. Anschließend zog man das Lösungsmittel i. Vak. ab und versetzte bei Eiskühlung den gelben, festen Acetonitrilkomplex unter Stickstoff mit 10 ml absol. und argongesättigtem THF. Nach 15 min Rühren gab man zu diesem Gemisch 2.0 g (16.6 mmol) **4** und rührte 3.5 h bei Raumtemperatur. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. nahm man den Rückstand mit Hexan auf und chromatographierte mit Hexan an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B IV). Nach Einengen des Eluats der gelben Fraktion erhielt man 1.0 g (79%) **7** als orangefarbene Kristalle vom Schmp. 61°C.

### *Tricarbonyl[2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2-methylpropyl]molybdän (7)*

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{MoO}_3$  (300.2) Ber. C 48.02 H 4.03  
Gef. C 48.05 H 3.91 Molmasse 300 ( $\text{M}^+$ ,  $^{96}\text{Mo}$ )

2) *Umsetzung von 4 mit Tetracarbonylnickel*: Ein Gemisch von 6.0 g (50 mmol) **4** und 13 ml (17.2 g, 100 mmol)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in 450 ml absol. Hexan wurde unter Stickstoff zunächst 2 h bei 40°C und anschließend 24 h bei 80°C (Badtemp.) gerührt. Nachdem man die dunkelrote Reaktionslösung von schwarzen Abscheidungen an der Kolbenwand dekantiert hatte, engte man ein und erhielt ein dunkelrotes, öliges Produktgemisch. Dieses wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) aufgetrennt. Man erhielt dabei zwei rote Fraktionen, die jeweils nochmals chromatographiert wurden. Die Isolierung analysenreiner Produkte gelang jedoch nicht.

Aus der ersten Fraktion ließen sich 150 mg (1%) *Carbonyl[3-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2,2-dimethylpropionyl]nickel (8)* als gelbes Öl isolieren.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NiO}_2$  (234.9) Molmasse 234 ( $\text{M}^+$ ,  $^{58}\text{Ni}$ )

Aus der zweiten roten Fraktion der ersten Chromatographie wurden 5.6 g eines 2:1-Gemischs aus dem Acylkomplex **9** (24%) und dem zweikernigen Komplex **10** (12%) erhalten (relative Anteile NMR-spektroskopisch bestimmt). Eine Auftrennung und Reinisolierung ließ sich nicht erreichen, da sich die Produkte bei weiterer Säulenchromatographie zersetzten. Doch konnte durch die bevorzugte Zersetzung von **9** der Komplex **10** frei von einkernigen Produkten erhalten werden.

### *Carbonyl[3-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-3-methylbutyryl]nickel (9)*

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NiO}_2$  (234.9) Molmasse 234 ( $\text{M}^+$ ,  $^{58}\text{Ni}$ )

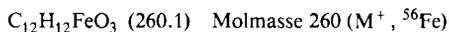
### *Di- $\mu$ -carbonyl- $\mu$ -[2,6-di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2,6-dimethyl-4-heptanon]-dinickel(Ni–Ni) (10)*

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Ni}_2\text{O}_3$  (441.8) Molmasse 442 ( $\text{M}^+$ ,  $^{58}\text{Ni}$ )

## 3) Umsetzung von 4 mit Nonacarbonyldieisen

a) Eine Mischung aus 2.0 g (16.6 mmol) 4 und 8.3 g (23 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 100 ml absol. Ether wurde unter Stickstoff 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die rotbraune Reaktionsmischung wurde anschließend filtriert und eingeeengt, der ölige Rückstand mit wenig Hexan aufgenommen und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B IV) mit Hexan/Ether (4:1) chromatographiert. Aus dem Eluat der ersten gelben Zone ließen sich durch eine zweite Chromatographie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , BIV, Hexan) 2.2 g eines nicht weiter aufgetrennten Gemischs der beiden isomeren Dienkomplexe 11 und 12 sowie des überbrückten Alkylkomplexes 13 im ungefähren Verhältnis 1:1:1 (je 18%) gewinnen. Weiterhin konnten 60 mg (1%) eines sehr labilen roten Komplexes abgetrennt werden [16: ( $\text{C}_9\text{H}_{12}$ ) $\text{Fe}(\text{CO})_6$ ; MS (EI):  $m/e$  (rel. Int.) = 400 (11%,  $\text{M}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ), 344 (6), 316 (23), 288 (41), 260 (21), 232 (100), 204 (12), 176 (12), 148 (12), 134 (29) und 56 (29). – IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  = 2068, 1988, 1930  $\text{cm}^{-1}$ ].

Tricarbonyl( $\eta^4$ -exo-1,1-dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-dien)eisen (11)



Tricarbonyl( $\eta^4$ -endo-1,1-dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-dien)eisen (12)



Dicarbonyl[2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2-methylpropyl]eisen (13)



Aus dem Eluat der zweiten, gelben Fraktion der ersten Chromatographie wurden 220 mg (5%) des überbrückten Acylkomplexes 14 als gelbe Kristalle vom Schmp. 97–98 °C gewonnen.

Dicarbonyl[3-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2,2-dimethylpropionyl]eisen (14)



Die dritte gelbe Fraktion der ersten Chromatographie enthielt 160 mg (4%) des überbrückten Acylkomplexes 15 als gelbe Kristalle vom Schmp. 113–114 °C.

Dicarbonyl[3-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-3-methylbutyryl]eisen (15)



b) Die im ersten Versuch angewandten Reaktionsbedingungen (Diethylether, 25 °C, 16 h) wurden unter Beibehaltung der Ansatzgrößen variiert:

Versuch 2: Diethylether, 25 °C, 48 h.

Versuch 3: THF, 35 °C, 16 h.

Nach Aufarbeitung in der oben beschriebenen Weise wurden die folgenden Ausbeuten erhalten (%):

Versuch	11	12	13	14	15	16
1	18	18	18	5	4	1
2	4	21	21	10	4	1
3	0	15	12	16	4	1

4) Umsetzung eines Gemischs aus dem Dienkomplex 12 und dem Alkylkomplex 13 mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ : Ein nach Versuch 3/3 (s. o.) erhaltenes Gemisch aus 12 und 13, das weiterhin noch das Dien 4 enthielt (relative molare Anteile 6:5:1, 1.1 g), wurde in 50 ml absol. THF mit 3.6 g (10 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  16 h unter Stickstoff bei 35 °C gerührt. Nach Einengen und Filtrieren wurde mit wenig Hexan aufgenommen und in der oben beschriebenen Weise chromatographisch aufgearbeitet. 13 ließ sich quantitativ zurückgewinnen. Weiterhin wurden 0.90 g (100%, bezogen auf

13, ohne Berücksichtigung des noch vorhandenen 4) der Acylkomplexe 14 und 15 im Verhältnis 1:3 gewonnen.

5) *Versuche zur Umsetzung der Acylkomplexe 14 bzw. 15 mit  $Fe_2(CO)_9$  unter verschiedenen Bedingungen:* Jeweils 200 mg (0.80 mmol) 14 bzw. 15 wurden unter den folgenden Bedingungen mit 0.60 g (1.6 mmol)  $Fe_2(CO)_9$  unter Stickstoff umgesetzt und die Reaktionsgemische in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet:

- a) 22 h in 20 ml absol. Diethylether bei 25 °C.
- b) 16 h in 20 ml absol. THF bei 25 °C.
- c) 6 h in 20 ml absol. THF bei 50 °C.
- d) 22 h in 20 ml absol. Benzol bei 25 °C.

Bei keinem dieser Versuche konnte ein neues Reaktionsprodukt isoliert werden. In allen Fällen wurden die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen.

6) *Versuch zur Umsetzung des 1,1,2,2-Tetramethylspiro[2.4]hepta-4,6-diens (5) mit Tetracarbonylnickel:* Eine Lösung von 0.90 g (6.0 mmol) 5 und 2 ml (2.6 g, 15 mmol)  $Ni(CO)_4$  in 60 ml absol. Hexan wurde unter Stickstoff zunächst 2 h bei 40 °C und anschließend weitere 24 h bei Rückflußtemp. gerührt. Danach dekantierte man die blaßgelbe Reaktionslösung von den schwarzen Abscheidungen und zog das Lösungsmittel i. Vak. ab. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (10:1) ließen sich 0.50 g Ausgangsverbindung zurückgewinnen. Metallorganische Reaktionsprodukte konnten nicht isoliert werden.

7) *Umsetzung von 5 mit Tricarbonyltris(tetrahydrofuran)molybdän:* Eine Suspension von 0.26 g (1.0 mmol)  $Mo(CO)_6$  in 20 ml absol. Acetonitril wurde unter Stickstoff 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. versetzte man bei 0 °C den gelbgrünen, festen Acetonitrilkomplex unter Stickstoff mit 10 ml absol. und sauerstofffreiem THF. Nach 15 min Rühren wurden zu diesem Gemisch 0.30 g (2.0 mmol) 5 gegeben, und 3.5 h wurde bei Raumtemp. gerührt. Anschließend zog man das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm den Rückstand in wenig Ether auf und chromatographierte mit Hexan/Ether (10:1) an Kieselgel. Aus dem Eluat der ersten gelben Zone ließen sich 200 mg (61%) 18 als orangefarbene Kristalle vom Schmp. 69 °C isolieren.

*Tricarbonyl[2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,1,2-trimethylpropyl]molybdän (18)*

$C_{14}H_{16}MoO_3$  (328.2) Ber. C 51.23 H 4.91

Gef. C 51.54 H 4.86 Molmasse 328 ( $M^+$ ,  $^{96}Mo$ )

8) *Umsetzung von 5 mit Nonacarbonyldi Eisen:* Eine Mischung aus 1.0 g (6.8 mmol) 5 und 3.7 g (10 mmol)  $Fe_2(CO)_9$  in 50 ml absol. Ether wurde unter Stickstoff 20 h bei Raumtemp. gerührt. Die rotbraune Reaktionsmischung wurde anschließend filtriert und eingeeengt, der ölige Rückstand mit wenig Hexan aufgenommen, an  $Al_2O_3$  (B IV) mit Hexan/Ether (4:1) chromatographiert und in eine orangefarbene und eine nachlaufende gelbe Zone aufgetrennt. Das Eluat der orangefarbenen Zone wurde einer erneuten Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Ether (12:1) unterzogen. Hierbei ließen sich mehrere Fraktionen gewinnen, die teils labile und teils nur in sehr geringen Mengen anfallende Komplexe enthielten. Diese konnten nicht vollständig abgetrennt und rein isoliert werden. Eine erste gelbe Fraktion dieser zweiten Chromatographie ergab 340 mg eines Gemischs, das nach der NMR- und massenspektroskopischen Analyse neben Ausgangsmaterial 5 und dem Tetracarbonyleisen-Komplex 22 des unveränderten organischen Liganden  $[C_{15}H_{16}FeO_4$  (316.1): MS (EI):  $m/e = 316$  ( $M^+$ ,  $^{56}Fe$ )] den Tricarbonyleisen-Komplex 19 enthielt  $[C_{14}H_{16}FeO_3$  (288.1): MS (EI):  $m/e = 288$  ( $M^+$ ,  $^{56}Fe$ ). -  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ) (aus dem Gemisch zugeordnet):  $\delta = 0.51$  (s, 6H, *exo*-Methyl), 0.97 (s, 6H, *endo*-Methyl), 2.41 ( $\approx$  t, 2.5 Hz, 2H, Cp), 4.93 ( $\approx$  t, 2.5 Hz, 2H, Cp)]. Die relativen Anteile der Verbindungen 5, 22 und 19 wurden NMR-spektroskopisch zu 5:2:4 ermittelt.

Eine zweite, grüngelbe Fraktion dieser Chromatographie ergab 300 mg eines Gemischs, das ca. zur Hälfte den Alkylkomplex **20** (Reinisolierung siehe weiter unten) neben dem aus **19** bzw. **22** nachgebildeten **21** (s. u.) und dem Ausgangsmaterial **5** enthielt.

Das Eluat einer nachlaufenden roten Zone dieser Chromatographie ergab nach Einengen 120 mg eines Gemischs mehrerer zweikerniger Komplexe vom Typ **23** ( $R = C_6H_{13}$  bzw.  $C_6H_{11}$ ) als rotes Öl [ $C_{26}H_{32}Fe_2O_4$  (520.2): MS (EI):  $m/e = 520$  ( $M^+$ ,  $^{56}Fe$ ). – IR (Film):  $\tilde{\nu}_{CO} = 1985, 1940, 1795, 1780$  und  $1755\text{ cm}^{-1}$ ].

Aus dem Eluat der bei der ersten Chromatographie erhaltenen zweiten Fraktion wurden 280 mg (14%) des überbrückten Acylkomplexes **21** als gelbe Nadeln vom Schmp.  $106^\circ\text{C}$  gewonnen.

*Dicarbonyl[3-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2,2,3-trimethylbutyryl]eisen (**21**)*

$C_{14}H_{16}FeO_3$  (288.1) Ber. C 58.36 H 5.60  
Gef. C 58.31 H 5.43 Molmasse 288 ( $M^+$ ,  $^{56}Fe$ )

Bei einem analogen Versuch (10 mmol **5**, 18 mmol  $Fe_2(CO)_9$ , 100 ml THF, 20 h,  $35^\circ\text{C}$ ) konnte bei entsprechender Aufarbeitung **20** (4%) als gelbe Kristalle vom Schmp.  $90^\circ\text{C}$  isoliert werden. Daneben fielen **21** (37%) und **23** (1%) an.

*Dicarbonyl[2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,1,2-trimethylpropyl]eisen (**20**)*

$C_{13}H_{16}FeO_2$  (260.1) Ber. C 60.03 H 6.20  
Gef. C 60.26 H 6.23 Molmasse 260 ( $M^+$ ,  $^{56}Fe$ )

9) *Umsetzung des (Z)-1,2-Dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-diens (Z-6) mit Tricarbonyltris(tetrahydrofuran)molybdän*: Eine Suspension von 1.1 g (4.2 mmol)  $Mo(CO)_6$  in 30 ml absol. Acetonitril wurde unter Stickstoff 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. versetzt man bei Eiskühlung den gelbgrünen, festen Acetonitrilkomplex unter Stickstoff mit 10 ml absol. und sauerstofffreiem THF. Nach 15 min Rühren wurden 0.50 g (4.2 mmol) Z-6 zugegeben, und 3.5 h wurde bei Raumtemp. gerührt. Anschließend zog man das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm den Rückstand in wenig Hexan auf und chromatographierte mit Hexan an  $Al_2O_3$  (B II – III). Aus dem Eluat der ersten orangegelben Fraktion ließen sich 0.70 g (56%) Z-24 als orange Kristalle vom Schmp.  $49^\circ\text{C}$  gewinnen.

*(Z)-Tricarbonyl[2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1-methylpropyl]molybdän (Z-24)*

$C_{12}H_{12}MoO_3$  (300.2) Ber. C 48.02 H 4.03  
Gef. C 48.08 H 4.01 Molmasse 300 ( $M^+$ ,  $^{96}Mo$ )

10) *Umsetzung des (E)-1,2-Dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-diens (E-6) mit Tricarbonyltris(tetrahydrofuran)molybdän*: Wie vorstehend mit 1.0 g (3.8 mmol)  $Mo(CO)_6$  in 25 ml absol. Acetonitril und 0.50 g (4.2 mmol) E-6. Nach Chromatographie mit Hexan an  $Al_2O_3$  (B IV) ließen sich aus dem Eluat der ersten orangegelben Fraktion 0.67 g (59%) E-24 als orangefarbene Kristalle vom Schmp.  $39^\circ\text{C}$  gewinnen.

*(E)-Tricarbonyl[2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1-methylpropyl]molybdän (E-24)*

$C_{12}H_{12}MoO_3$  (300.2) Ber. C 48.02 H 4.03  
Gef. C 47.93 H 3.91 Molmasse 300 ( $M^+$ ,  $^{96}Mo$ )

11) *Umsetzung von Z-6 mit  $Fe_2(CO)_9$  in Ether*: Eine Mischung aus 1.0 g (8.4 mmol) Z-6 und 4.0 g (10 mmol)  $Fe_2(CO)_9$  in 50 ml absol. Ether wurde unter Stickstoff 16 h zum Sieden erhitzt. Anschließend gab man weitere 4.0 g (10 mmol)  $Fe_2(CO)_9$  zu und erhitze nochmals 24 h unter Rückfluß. Nach Filtrieren und Einengen der Reaktionsmischung wurde der Rückstand mit Pentan/Ether (2:1) aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Das Gemisch ließ sich so in

Tab. 1. Spektroskopische Daten der erhaltenen Komplexe

Nr.	<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) δ (ppm)	IR (Lösungsmittel) ν̄ (cm <sup>-1</sup> )	Massenspektrum (Hauptfragmente) m/e (rel. Int. %)o
7	-0.43 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 0.77 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 4.59 (s, 4H, Cp)	(KBr) 2006, 1962, 1892	300 (19, M <sup>+</sup> , <sup>96</sup> Mo), 272 (18), 244 (21), 216 (100), 96 (42)
8	1.04 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.38 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 4.80 (s, 2H, Cp), 5.44 (s, 2H, Cp)	(CHCl <sub>3</sub> ) 2049, 1724, 1686, 1647	234 (4, M <sup>+</sup> , <sup>58</sup> Ni), 206 (23), 178 (37), 136 (80), 58 (100)
9	(Gemisch mit 10): 0.95 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 3.18 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 4.80 (≈ t, 2H, Cp), 5.52 (≈ t, 2H, Cp)	(CCl <sub>4</sub> ) 2053, 1692	FI: 234 (M <sup>+</sup> , <sup>58</sup> Ni)
10	1.19 (s, 12H, CH <sub>3</sub> ), 2.26 (s, 4H, CH <sub>2</sub> ), 5.21 (m, 4H, Cp), 5.26 (m, 4H, Cp)	(CCl <sub>4</sub> ) 1890, 1845, 1720	FI: 440 (M <sup>+</sup> , <sup>58</sup> Ni)
11	(aus dem Gemisch): 0.52 (s, 2H, <i>endo</i> -CH <sub>2</sub> ), 0.60 (s, 6H, <i>exo</i> -CH <sub>2</sub> ), 2.48 (≈ t, 2.5 Hz, 2H, Cp), 5.06 (≈ t, 2.5 Hz, 2H, Cp)		FI (Gemisch): 260 (M <sup>+</sup> , <sup>56</sup> Fe)
12	(aus dem Gemisch): -0.23 (s, 2H, <i>exo</i> -CH <sub>2</sub> ), 1.00 (s, 6H, <i>endo</i> -CH <sub>2</sub> ), 2.53 (≈ t, 2.5 Hz, 2H, Cp), 5.17 (≈ t, 2.5 Hz, 2H, Cp)		FI (Gemisch): 260 (M <sup>+</sup> , <sup>56</sup> Fe)
13	(aus dem Gemisch): -0.18 (s, 2H, FeCH <sub>2</sub> ), 0.83 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 4.11 (≈ t, 2.5 Hz, 2H, Cp), 4.66 (≈ t, 2.5 Hz, 2H, Cp)		FI (Gemisch): 232 (M <sup>+</sup> , <sup>56</sup> Fe)
14	1.02 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.49 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 4.02 (≈ t, 2 Hz, 2H, Cp), 4.40 (≈ t, 2 Hz, 2H, Cp)	(KBr) 2020, 1955, 1670, 1630	260 (27, M <sup>+</sup> , <sup>56</sup> Fe), 204 (25), 176 (38), 174 (100), 134 (38), 121 (33), 56 (59)
15	0.90 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 3.00 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 4.15 (≈ t, 2 Hz, 2H, Cp), 4.43 (≈ t, 2 Hz, 2H, Cp)	(KBr) 2020, 1970, 1942, 1630	260 (20, M <sup>+</sup> , <sup>56</sup> Fe), 204 (21), 176 (19), 174 (100), 134 (35), 121 (26), 56 (61), 77 (22), 51 (10)
18	0.82 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.51 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 4.46 (mc, 4H, Cp)	(CHCl <sub>3</sub> ) 2010, 1930, 1900	330 (19, M <sup>+</sup> , <sup>98</sup> Mo), 300 (19), 270 (37), 242 (100), 98 (31)
20	0.84 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.36 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 4.03 (≈ t, 2 Hz, 2H, Cp), 4.40 (≈ t, 2 Hz, 2H, Cp)	(CHCl <sub>3</sub> ) 1988, 1925	260 (8, M <sup>+</sup> , <sup>56</sup> Fe), 232 (27), 204 (6), 202 (100), 162 (45), 121 (21), 56 (33)
21	0.73 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 0.91 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 3.93 (≈ t, 2 Hz, 2H, Cp), 4.33 (≈ t, 2 Hz, 2H, Cp)	(KBr) 2015, 1955, 1630	288 (23, M <sup>+</sup> , <sup>56</sup> Fe), 232 (27), 230 (24), 204 (13), 202 (100), 162 (34), 56 (36)
Z-24	0.68 (dq, 7.25/10 Hz, 1H, CH), 0.79 (d, 7.25 Hz, 3H,	(KBr) 1995, 1953,	302 (9, M <sup>+</sup> , <sup>98</sup> Mo), 274 (8), 246 (15),

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) δ(ppm)	IR (Lösungsmittel) ν̄(cm <sup>-1</sup> )	Massenspektrum (Hauptfragmente) m/e (rel. Int. %)
	CH <sub>3</sub> , 1.35 (d, 7.25 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.70 (dq, 7.25/10 Hz, 1H, CH), 4.4–4.5 (m, 3H, Cp), 4.62 (m, 1H, Cp)	1935, 1900, 1870	218 (100)
E-24	–0.18 (dq, 7/7 Hz, 1H, CH), 0.72 (d, 7 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.41 (d, 7 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.91 (dq, 7/7 Hz, 1H, CH), 4.39 (m, 1H, Cp), 4.49 (m, 1H, Cp), 4.54 (m, 2H, Cp)	(KBr) 2010, 1930, 1905, 1890	300 (9, M <sup>+</sup> , <sup>96</sup> Mo), 272 (8), 244 (15), 216 (100)
Z-25	(Gemisch): 0.84 (d, 8 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.05 (dq, 11/8 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.18 (dq, 8 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.50 (dq, 11/8 Hz, 1H, CH), 3.90 (s, br., 1H, Cp), 4.15 (s, br., 1H, Cp), 4.43 (s, br., 1H, Cp), 4.60 (s, br., 1H, Cp)	(Film) 1990, 1930	232 (12, M <sup>+</sup> , <sup>56</sup> Fe), 204 (28), 176 (33), 148 (100), 56 (75) FI: 232 (100, M <sup>+</sup> )
E-25	(Gemisch): 0.22 (dq, 6.5/6.5 Hz, 1H, CH), 0.76 (d, 6.5 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.26 (d, 6.5 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.92 (dq, 6.5/6.5 Hz, 1H, CH), 4.02 (s, br., 1H, Cp), 4.05 (s, br., 1H, Cp), 4.51 (s, br., 2H, Cp)		
Z-26	(Gemisch): 0.83 (d, 6.75 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.91 (d, 6.75 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.54 (dq, 6.75/11 Hz, 1H, CH), 2.91 (dq, 6.75/11 Hz, 1H, CH), 3.81 (s, br., 1H, Cp), 4.14 (s, br., 1H, Cp), 4.35 (s, br., 2H, Cp)	(KBr) 2013, 1953, 1635	260 (32, M <sup>+</sup> , <sup>56</sup> Fe), 232 (3), 204 (31), 176 (69), 148 (100), 122 (29), 56 (72)
E-26	(Gemisch): 0.55 (d, 7.25 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.86 (d, 7.25 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.85 (dq, 7.25/7.25 Hz, 1H, CH), 3.26 (dq, 7.25/7.25 Hz, 1H, CH), 3.85 (s, br., 1H, Cp), 4.23 (s, br., 2H, Cp), 4.35 (s, br., 1H, Cp)		
27	0.78 (t, 7 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.06–1.42 (m, 2H), 1.42–1.60 (m, 1H), 1.68–1.84 (m, 1H), 2.18 (dd, 4/11 Hz, 1H), 3.32 (s, br., 1H, Cp), 3.56 (s, br., 1H, Cp), 4.16 (s, br., 1H, Cp), 4.20 (s, br., 1H, Cp)	(KBr) 2075, 1988, 1929	400 (13, M <sup>+</sup> , <sup>56</sup> Fe), 372 (1), 344 (5), 316 (13), 288 (33), 260 (61), 232 (67), 204 (35), 176 (38), 148 (80), 56 (100)
28	0.76 (dd, 7/7 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.34 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.62 (dq, 7/14 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> ), 1.80 (dq, 7/14 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> ), 3.42 (≈ d, 15 Hz, 2H, Cp), 4.00 (≈ d, 10 Hz, 2H, Cp)	(CHCl <sub>3</sub> ) 2075, 1987, 1930	400 (9, M <sup>+</sup> , <sup>56</sup> Fe), 372 (2), 344 (4), 316 (8), 288 (21), 260 (22), 232 (100), 204 (22), 176 (18), 112 (19), 56 (41)

eine vorlaufende gelbrote Zone und eine nachlaufende gelbe Fraktion auftrennen. Die erste Fraktion wurde durch erneute Chromatographie an Kieselgel mit Pentan in eine gelbe und eine nachlaufende rote Fraktion aufgetrennt. Aus dem Eluat der gelben Fraktion ließen sich 0.85 g (44%) eines 1:2.2-Gemischs der *E*- und *Z*-isomeren Alkylkomplexe **25** als gelbes Öl gewinnen. Die zweite rote Fraktion ergab 80 mg (2%) des Zweikernkomplexes **27** als rotes Öl.

(*E*)- und (*Z*)-Dicarbonyl[2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1-methylpropyl]eisen (**25**)

$C_{11}H_{12}FeO_2$  (232.1) Ber. C 56.93 H 5.21  
Gef. C 56.90 H 5.37 Molmasse 232 ( $M^+$ ,  $^{56}Fe$ )

Tetracarbonyl- $\mu$ -[2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)butyl]-(dicarbonyleisen)eisen(Fe-Fe) (**27**)

$C_{15}H_{12}Fe_2O_6$  (400.0) Ber. C 45.05 H 3.02  
Gef. C 45.21 H 2.88 Molmasse 400 ( $M^+$ ,  $^{56}Fe$ )

Aus dem Eluat der bei der ersten Chromatographie gewonnenen zweiten, gelben Fraktion wurden 0.68 g (32%) eines Gemischs der *E*- und *Z*-Isomeren des überbrückten Acylkomplexes **26** im Verhältnis 1:5.7 (NMR-spektroskopisch) gewonnen.

(*E*)- und (*Z*)-Dicarbonyl[3-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2-methylbutyryl]eisen (**26**)

$C_{12}H_{12}FeO_3$  (260.1) Ber. C 55.40 H 4.65  
Gef. C 55.41 H 4.58 Molmasse 260 ( $M^+$ ,  $^{56}Fe$ )

12) *Umsetzung von E-6 mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in Ether*: Führt man den oben beschriebenen Versuch unter analogen Bedingungen und bei gleicher Aufarbeitung mit dem *E*-Isomeren von **6** durch, so erhält man die gleichen Produkte in derselben Zusammensetzung (**25**: *E/Z* = 1:2.2 und **26**: *E/Z* = 1:5.7). Bei längerer Reaktionszeit und mit größeren Mengen an Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> werden die Acylkomplexe **26** in einer anderen Zusammensetzung der *E*- und *Z*-Isomeren (1:1.6) isoliert.

Die Zusammensetzung eines nach den oben beschriebenen Versuchen gewonnenen Gemischs der Acylkomplexe **26** (20 mmol, *E/Z* = 1:5.7) wurde durch Behandlung mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (16 mmol) in Ether bei Rückflußtemp. (3 d, portionsweise Zugabe des Metallcarbonyls) zugunsten des *E*-Isomeren (*E/Z* = 1:3.8) verändert. Neben dem zu ca. 65% zurückgewonnenen Gemisch der Acylkomplexe **26** wurde der zweikernige Komplex **28** zu 11% als rote Kristalle vom Schmp. 113 °C isoliert.

Tetracarbonyl- $\mu$ -[1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1-methylpropyl]-(dicarbonyleisen)eisen(Fe-Fe) (**28**)

$C_{15}H_{12}Fe_2O_6$  (400.0) Ber. 399.9360 Gef. 399.9360

- 
- 1) 1a) B. F. Hallam und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. **1958**, 646. – 1b) G. F. Grant und P. L. Pauson, J. Organomet. Chem. **9**, 553 (1967).
  - 2) Vgl. Diskussion in P. Eilbracht und P. Dahler, Chem. Ber. **113**, 542 (1980), und dort zitierte Literatur.
  - 3) F. W. S. Benfield und M. L. H. Green, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 1324.
  - 4) P. Eilbracht, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Darmstadt 1978.
  - 5) F. G. Gault, Adv. Catal. **30**, 1 (1981).
  - 6) R. M. Moriarty, K.-N. Chen, M. R. Churchill und S. W. Y. Chang, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3661 (1974).
  - 7) P. Eilbracht, P. Dahler, U. Mayser und E. Henkes, Chem. Ber. **113**, 1033 (1980).
  - 8) P. Eilbracht, U. Mayser und G. Tiedtke, Chem. Ber. **113**, 1420 (1980).
  - 9) P. Eilbracht und U. Mayser, Chem. Ber. **113**, 2211 (1980).
  - 10) P. Eilbracht, P. Dahler und G. Tiedtke, J. Organomet. Chem. **185**, C 25 (1980).
  - 11) W. Gerhartz, G. Ellerhorst, P. Dahler und P. Eilbracht, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1296.
  - 12) P. Eilbracht und W. Totzauer, Chem. Ber. **115**, 1669 (1982).

- 13) <sup>13a)</sup> J. A. Gladysz, J. G. Fulcher, R. C. Ugolick, A. J. Lee Hanlan und A. B. Bocarsly, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3388 (1979). – <sup>13b)</sup> A. J. Lee Hanlan, R. C. Ugolick, J. G. Fulcher, S. Togashi, A. B. Bocarsly und J. A. Gladysz, Inorg. Chem. **19**, 1543 (1980).
- 14) <sup>14a)</sup> M. L. H. Green, J. Organomet. Chem. **200**, 119 (1980). – <sup>14b)</sup> A. Baretta, F. G. N. Cloke, A. Feigenbaum, M. L. H. Green, A. Gourdon und K. Prout, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 156. – <sup>14c)</sup> K. S. Chong und M. L. H. Green, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 991. – <sup>14d)</sup> A. Baretta, K. S. Chong, F. G. N. Cloke, A. Feigenbaum und M. L. H. Green, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1983**, 861.
- 15) <sup>15a)</sup> H. Müller und G. E. Herberich, Chem. Ber. **104**, 2772 (1971). – <sup>15b)</sup> J. Müller, G. E. Herberich und H. Müller, J. Organomet. Chem. **55**, 165 (1973).
- 16) R. C. Kerber in E. A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels und I. Fischler (Hrsg.), The Organic Chemistry of Iron, Vol. 2, S. 1, Academic Press, New York **1981**.
- 17) W. C. Schroer und W. Friedrichsen, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1648.
- 18) <sup>18a)</sup> R. A. Moss, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1965**, 622. – <sup>18b)</sup> R. A. Moss, J. Org. Chem. **31**, 3296 (1966).
- 19) <sup>19a)</sup> W. R. Roth und K. Enderer, Liebigs Ann. Chem. **733**, 44 (1970). – <sup>19b)</sup> P. Bischof, R. Gleiter, H. Dürr, B. Ruge und P. Herbst, Chem. Ber. **109**, 1412 (1976).
- 20) G. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 113, Thieme, Stuttgart 1973.

[205/84]