

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 18<sup>1)</sup>

## Eine neuartige Carbonyl-Olefinierung mit Allenen durch templatgesteuerte Bildung von (Trimethylenmethan)carbonyleisen-Komplexen

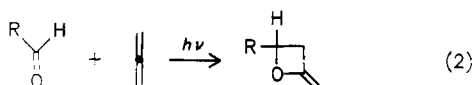
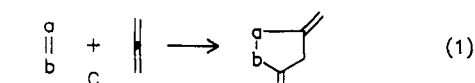
Rudolf Aumann\*, Hans-Dieter Melchers und Hermann-Josef Weidenhaupt

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

Eingegangen am 8. August 1986

Allene und Aldehyde liefern bei der Photolyse in Gegenwart von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  die (Trimethylenmethan)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe **5** und **5'**. Die Reaktion ist stereoselektiv. Sie verläuft über  $\pi$ -Allyl- $\sigma$ -Komplexe **3** und **3'**, die unter Eliminierung von  $\text{CO}_2$  spontan zu **5** zerfallen. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel für eine Carbonyl-Olefinierung durch den quartären Kohlenstoff eines Cumulens. Die Trimethylenmethan-Liganden von **5** und **5'** isomerisieren bei  $180^\circ\text{C}$  zersetzungsfrei unter Rotation der Substituenten um die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen.

Im Rahmen von Untersuchungen über metallinduzierte Drei-Komponenten-Kondensationen ungesättigter funktioneller Gruppen  $a=b$  ( $a, b = \text{C}, \text{O}, \text{N}$ ) mit Allenen und Kohlenmonoxid (Gleichung 1)<sup>2)</sup> fanden wir eine neuartige Carbonyl-Olefinierung, bei der mit einer Carbonyleisen-Matrix der quartäre Kohlenstoff eines Allens **2** mit dem Carbonylkohlenstoff eines Aldehyds **1** zu  $\pi$ -Allyl- $\sigma$ -Komplexen **3** und **3'** verknüpft und daraus anschließend durch Eliminierung von  $\text{CO}_2$  stabile Trimethylenmethan-Komplexe **5** und **5'** gebildet werden.

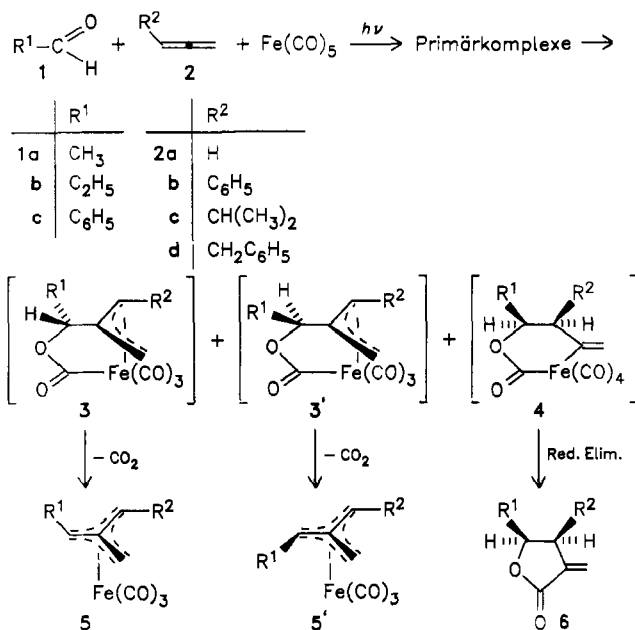


Die Reaktion wird durch UV-Licht induziert. Im Gegensatz zu der bekannten<sup>3)</sup> lichtinduzierten Verknüpfung von **1** mit **2** zu 2-Methylenoxetanen (Gleichung 2) dient UV-Licht hierbei nicht zur Anregung von **1** und **2**, sondern zur Aktivierung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Entsprechend können Trimethylenmethan-Komplexe **5** auch in einer Dunkelreaktion erhalten werden, durch Umsetzung von **1** und **2** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Ether bei  $25^\circ\text{C}$  und anschließendes Erwärmen der Reaktionsmischung.

Bei der Umwandlung von **3** in **5** wird  $\text{CO}_2$  abgespalten (nachgewiesen durch Einleiten des bei der Reaktion entstandenen Gases in eine wässrige  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung).

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 18<sup>1)</sup>. — A Novel Type of Carbonyl Olefination by Means of Allenes via a Template-Induced Formation of (Trimethylenemethane)tricarbonyliron Complexes

On photolysis in the presence of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  allenes and aldehydes give (trimethylenemethane)tricarbonyliron complexes **5** and **5'**. The reaction is highly stereospecific and involves the intermediate formation of  $\pi$ -allyl- $\sigma$ -complexes, which spontaneously eliminate  $\text{CO}_2$  to give **5** and **5'**. To our knowledge, this is the first example of a carbonyl olefination by means of a quaternary carbon of a cumulene. The trimethylenemethane ligand of **5** may be isomerised at  $180^\circ\text{C}$  without decomposition via rotation of substituents around the  $\text{C}=\text{C}$  bonds.

**5** = Hauptprodukt **5'** und **6** = Nebenprodukte

	5a	5b	5c	5d	5e
R <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
R <sup>2</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
% Ausb.	16	15	18	19	13

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
% Ausb.	14	17	25	14	3	

Die Bildung des Trimethylenmethan-Gerüsts erfolgt sehr stereoselektiv und führt hauptsächlich zum Stereoisomeren **5** neben wenig **5'**. Letzteres tritt nur bei kleinen Substituenten  $R^1$  in Erscheinung (z. B.  $R^1 = \text{CH}_3$ , **5a/5'a** = 5:1) und kann dann in der primär entstehenden Reaktionsmischung anhand von  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen nachgewiesen werden.

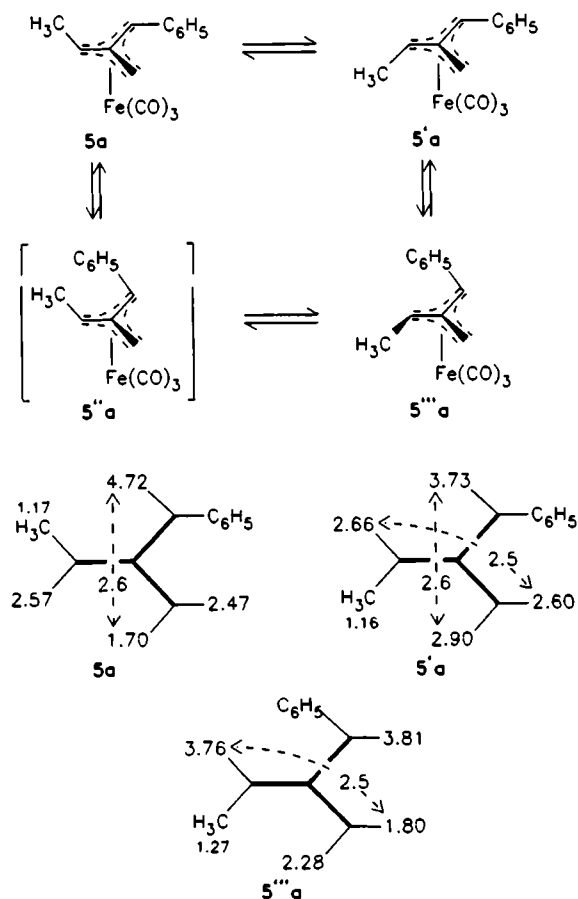
Das Isomerenverhältnis wird kinetisch kontrolliert. Eine nachträgliche Isomerisierung von **5** und **5'** erfolgt erst bei  $180^\circ\text{C}$  (s.u.). Die Konfiguration liegt spätestens in den  $\pi$ -Allyl- $\sigma$ -Komplexen **3** und **3'** fest und wird vermutlich bereits durch diastereogene sterische Wechselwirkungen der  $\pi$ -Liganden auf der Stufe der Primärkomplexe bestimmt.

Neben Trimethylenmethan-Komplexen **5** und **5'** entstehen geringe Mengen  $\alpha$ -Methylen-lactone **6**. Diese Nebenreaktion weist eine von der Hauptreaktion abweichende Regioselektivität der C-C-Verknüpfung auf und führt möglicherweise über eine Zwischenstufe **4**. Dieser Reaktionsweg ist von uns bisher nur an einem Beispiel untersucht worden. Die oben angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert.

### Thermische Isomerisierung der Trimethylenmethan-Komplexe **5a** und **5'a**

Mit  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen (300 MHz) wurde gezeigt, daß das Produktverhältnis eines 5:1-Gemisches aus **5a** und **5'a**

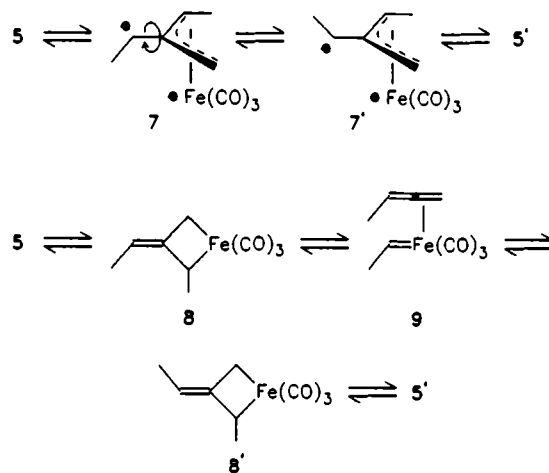
Schema 1. Konfigurationszuordnung durch Vergleich der chemischen Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) und Kopplungskonstanten (Hz) der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **5a**, **5'a** und **5''a** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )



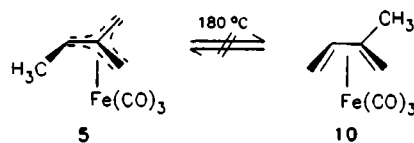
auch nach 12 h bei  $100^\circ\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , abgeschmolzene Ampulle) praktisch unverändert ist (Änderung  $\ll 5\%$ ). Nach weiteren 12 h bei  $180^\circ\text{C}$  liegt jedoch ein 1:1:1-Gemisch aus den Isomeren **5a**, **5'a** und **5''a** vor. Diese lassen sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) nebeneinander nachweisen. Die Konfigurationszuordnung ist anhand der  $^4J$ - („W“)-Kopplungen leicht möglich, wie in Schema 1 exemplarisch gezeigt ist. Die Produktzusammensetzung der Probe ändert sich auch bei nochmaligem Erwärmen von 18 h auf  $180^\circ\text{C}$  nicht mehr. Die Komplexe liegen also spätestens nach 12 h bei  $180^\circ\text{C}$  im Gleichgewicht.

Zweifach substituierte Trimethylenmethan-Komplexe **5** besitzen drei Chiralitätszentren. Entsprechend sind vier Diastereomeren(paare) denkbar. Davon werden jedoch nur drei (z. B. **5a**, **5'a** und **5''a**) beobachtet. Diese weisen offensichtlich sehr ähnliche Bildungsenthalpien auf und liegen daher in thermisch induziertem Gleichgewicht mit gleicher Konzentration vor. **5''a** hingegen ist aufgrund sterischer Wechselwirkungen der Substituenten energetisch wesentlich ungünstiger und läßt sich daher nicht anreichern oder anhand von  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen (300 MHz) in der Gleichgewichtsmischung nachweisen (Konzentration gegebenenfalls  $\ll 5\%$ ).

Als Zwischenstufen der Isomerisierung von **5** kommen Diradikaloide **7** und **7'** (bzw. entsprechende dipolaroide Species) in Betracht. Denkbar wäre auch die Isomerisierung durch Metathese, über Ferracyclobutan- **8**, **8'** und Carben-Komplexe **9**.

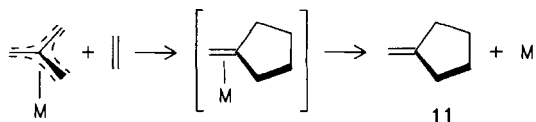


Überraschend hoch ist die thermische Stabilität der (Trimethylenmethan)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe gegenüber Wasserstoff-Wanderungen. **5** isomerisiert selbst bei  $180^\circ\text{C}$  nicht zum Dien-Komplex **10**, der seinerseits unter diesen Bedingungen nicht zu **5** isomerisiert, wie durch Kontrollexperimente gezeigt wurde.



Bisher kennt man Trimethylenmethan-Komplexe mit Eisen<sup>4)</sup>, Molybdän<sup>5a)</sup>, Ruthenium, Osmium, Iridium<sup>5b)</sup> und

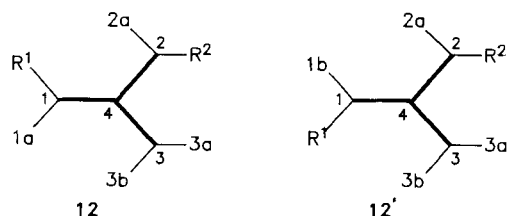
Tantal<sup>5c</sup>). Entsprechende Palladium-Komplexe wurden als Zwischenstufen postuliert<sup>6</sup>). Die Komplexe sind als Anellierungsreagentien für C=C-Bindungen zur Bildung carbocyclischer Fünfringe **11** von Interesse<sup>6,7</sup>.



Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

## Experimenteller Teil

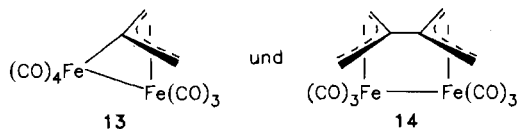
Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Bezifferung der Kerne wie im Formelbild **12** für die Haupt- und in **12'** für die Nebenprodukte **5** bzw. **5'** angegeben; Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Off-Resonance-, Breitband- oder INEPT-Messungen): Bruker WM 300.



IR-Spektren: Perkin-Elmer 298 bzw. 457. — Massenspektren: Finnigan MAT 312 und Varian CH 7. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. — Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 60. — Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. — Die R<sub>F</sub>-Werte beziehen sich auf DC-Tests. — Die Ausbeuten sind nicht optimiert. — Petrolether: 40–60°C. — Darstellung der Allene<sup>8</sup>).

(Trimethylenmethan)-Fe(CO)<sub>5</sub>-Komplexe **5** und **5'** durch Drei-Komponenten-Kondensation von Allenen mit Aldehyden und Fe(CO)<sub>5</sub>

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 20 mmol des jeweiligen Allens **2**, 50 mmol Aldehyd **1** und 100 mmol (19.59 g, 13.42 ml) Pentacarbonylisen in 200 ml trockenem Ether wird sorgfältig entgast und anschließend 2 h photolysiert (20°C, Tauchlampe mit Wasserkühlung, 150-W-Quecksilber-Hochdruckbrenner). Man filtriert, dampft bei 25°C zur Trockne ein, nimmt in wenig Petrolether auf und chromatographiert mit Petrolether an Kieselgel (Säule 20 × 3 cm). Neben (blaßgelben) Trimethylenmethan-Komplexen erhält man orange bzw. rote, zweikernige Allen-Komplexe **13**, **14**<sup>9</sup>.



Es wird empfohlen, diese in einem Parallelansatz (unter Weglassung der Aldehyd-Komponente) auf unabhängigem Weg herzustellen und anhand von DC-Tests zuzuordnen. Die Trimethylenmethan-Komplexe sind auf dem DC-Plättchen erst bei Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht sichtbar. Sie kristallisieren aus Petrolether (–78°C, 30–60 h). Durch Elution der Chromatographiesäule mit Petrolether/Ether (3:1) lassen sich Lactone **6** erhalten. Diese können aus Petrolether/Ether (3:1) umkristallisiert werden.

{1–4-η-2-[(E)-Benzyliden]-1,3-butandiy]}tricarbonylisen (**5a** und **5'a**): 3.32 g (20.00 mmol) Phenylallen (**2b**), 8.80 g (50.00 mmol) Acetaldehyd und 13.42 ml (100.00 mmol) Pentacarbonylisen werden wie oben 2 h photolysiert. Durch Chromatographie mit Petrolether an Kieselgel erhält man 1.19 g (21%) eines 5:1-Gemisches aus **5a** und **5'a** (R<sub>f</sub> = 0.4), das nicht getrennt wurde. Gelbes Öl, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>FeO<sub>3</sub> (284.1) laut MS.

**5a**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ = 7.10–6.95 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.72 (1H, d, <sup>4</sup>J<sub>2a,3b</sub> = 2.6 Hz, H<sup>2a</sup>), 2.57 (1H, q, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, H<sup>1a</sup>), 2.47 (1H, s, H<sup>3a</sup>), 1.70 (1H, d, <sup>4</sup>J<sub>3b,2a</sub> = 2.6 Hz, H<sup>3b</sup>), 1.17 (3H, d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 212.08, 211.46, 209.90 [Fe(CO)<sub>3</sub>]; 138.89 (s, C<sup>i</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129.34, 128.02, 126.28 (je d, 2:2:1, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 102.02 (s, C<sup>4</sup>), 76.05 (d, C<sup>2</sup>), 68.89 (d, C<sup>1</sup>), 50.67 (t, C<sup>3</sup>), 14.40 (q, CH<sub>3</sub>). — IR (Film): νC≡O 2054 cm<sup>-1</sup> (99), 1984 (100), 1975 (100). — MS (70 eV): m/z (%) = 284 (M<sup>⊕</sup>, 33), 256 (31), 228 (18), 200 (100), 56 (47).

**5'a**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ = 7.10–6.95 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.73 (1H, d, <sup>4</sup>J<sub>2a,3b</sub> = 2.5 Hz, H<sup>2a</sup>), 2.90 (1H, dd, <sup>4</sup>J<sub>3b,2a</sub> = 2.5, <sup>2</sup>J<sub>3a,3b</sub> = 1.1 Hz, H<sup>3b</sup>), 2.60 (1H, dd, <sup>4</sup>J<sub>2a,3b</sub> = 2.5, <sup>2</sup>J<sub>3b,3a</sub> = 1.1 Hz, H<sup>3a</sup>), 2.66 (1H, dq, <sup>4</sup>J<sub>1b,3a</sub> = 2.5, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, H<sup>1b</sup>), 1.16 (3H, d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 212.40, 210.99, 209.83 [Fe(CO)<sub>3</sub>]; 138.59 (s, C<sup>i</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129.29, 127.96, 126.15 (je d, 2:2:1, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 102.05 (s, C<sup>4</sup>), 74.86 (d, C<sup>2</sup>), 69.96 (d, C<sup>1</sup>), 52.33 (t, C<sup>3</sup>), 14.29 (q, CH<sub>3</sub>). — IR (Film): νC≡O 2054 cm<sup>-1</sup> (99), 1984 (100), 1975 (100). — MS (70 eV): m/z (%) = 284 (M<sup>⊕</sup>, 33), 256 (31), 228 (18), 200 (100), 56 (47).

Tricarbonyl{1–4-η-2-[(E)-isobutyliden]-1,3-butandiy]}eisen (**5b**): 1.64 g (20.00 mmol) Isopropylallen (**2c**), 2.20 g (50.00 mmol) Acetaldehyd und 13.42 ml (100.00 mmol) Pentacarbonylisen werden wie oben 2 h photolysiert. Durch Chromatographie an Kieselgel erhält man **5b** (R<sub>f</sub> = 0.6, Petrolether), 0.75 g (15%), blaßgelbes Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ = 3.26 (1H, dd, <sup>4</sup>J<sub>2a,3b</sub> = 2.5, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz, H<sup>2a</sup>), 2.52 (1H, q, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, H<sup>1a</sup>), 2.15 (1H, s, H<sup>3a</sup>), 1.60 (1H, d, <sup>4</sup>J<sub>3b,2a</sub> = 2.5 Hz, H<sup>3b</sup>), 1.21 (1H, m, <sup>3</sup>J = 10.3 und 6.9 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 1.20 und 1.08 (je 3H, d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, *i*-Pr), 0.97 (3H, d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 212.53, 211.84, 211.79 [Fe(CO)<sub>3</sub>]; 101.57 (s, C<sup>4</sup>), 87.04 (d, C<sup>2</sup>), 68.45 (d, C<sup>1</sup>), 49.06 (t, C<sup>3</sup>), 29.28 (d, CHMe<sub>2</sub>), 27.52 und 23.91 (q, diastereotope CH<sub>3</sub> von *i*-Pr), 13.91 (q, CH<sub>3</sub>). — IR (Hexan): νC≡O 2050 cm<sup>-1</sup> (100), 1967 (100), 1935 (10). — MS (70 eV): m/z (%) = 250 (M<sup>⊕</sup>, 6), 194 (3), 166 (20), 86 (78), 84 (100), 56 (38).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>FeO<sub>3</sub> (250.1) Ber. C 52.83 H 5.64  
Gef. C 52.95 H 5.90

Tricarbonyl{1–4-η-2-[(E)-2-phenylethyliden]-1,3-butandiy]}eisen (**5c**): 2.60 g (20.00 mmol) Benzylallen (**2d**), 2.20 g (50.00 mmol) Acetaldehyd und 13.42 ml (100.00 mmol) Pentacarbonylisen werden wie oben 2 h photolysiert. Durch Chromatographie an Kieselgel erhält man **5c** (R<sub>f</sub> = 0.6, Petrolether), 1.08 g (18%), gelbes Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ = 7.1 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von Benzyl), 3.56 (1H, dt, <sup>4</sup>J<sub>2a,3b</sub> = 2.2, H<sup>2a</sup>), 2.63 (2H, m, diastereotope CH<sub>2</sub>Ph), 2.59 (1H, q, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, H<sup>1a</sup>), 2.25 (1H, s, H<sup>3a</sup>), 1.65 (1H, d, <sup>4</sup>J<sub>3b,2a</sub> = 2.2 Hz, H<sup>3b</sup>), 1.09 (3H, d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 212.28, 212.07, 211.90 [Fe(CO)<sub>3</sub>]; 141.74 (s, C<sup>i</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128.45, 127.99, 126.27 (je d, 2:2:1, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 102.19 (s, C<sup>4</sup>), 74.87 (d, C<sup>2</sup>), 68.45 (d, C<sup>1</sup>), 48.93 (t, C<sup>3</sup>), 35.50 (t, CH<sub>2</sub>Ph), 13.77 (q, CH<sub>3</sub>). — IR (Hexan): νC≡O 2053 cm<sup>-1</sup> (80), 1970 (100), 1936 (10). — MS (70 eV): m/z (%) = 298 (M<sup>⊕</sup>, 9), 270 (30), 242 (10), 214 (100), 84 (80), 56 (60).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>FeO<sub>3</sub> (298.1) Ber. C 60.43 H 4.73  
Gef. C 60.73 H 5.00

{1–4-η-2-[(E)-Benzyliden]-1,3-pentandiy]}tricarbonylisen (**5d**): 3.32 g (20.00 mmol) Phenylallen (**2b**), 2.90 g (50.00 mmol) Propanal und 13.42 ml (100.00 mmol) Pentacarbonylisen werden wie oben

2 h photolysiert. Durch Chromatographie an Kieselgel erhält man **5d** ( $R_f = 0.55$ , Petrolether), 1.14 g (18%), blaßgelbes Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 7.1$  (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.71 (1H, d,  $^4J_{2a,3b} = 2.4$  Hz,  $\text{H}^{2a}$ ), 2.55 (1H, t,  $^3J = 7.5$  Hz,  $\text{H}^{1a}$ ), 2.51 (1H, s,  $\text{H}^{3a}$ ), 1.73 (1H, d,  $^4J_{3b,2a} = 2.4$  Hz,  $\text{H}^{3b}$ ), 1.62 und 1.48 (je 1H, m,  $^3J = 7.2$  und 7.5 Hz, diastereotope  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 0.95 (3H, t,  $^3J = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 212.00$ , 211.60, 209.93 [ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ]; 138.85 (s,  $\text{C}^1$   $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 129.28, 127.99, 126.27 (je d, 2:2:1,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 100.99 (s,  $\text{C}^4$ ), 78.12 (d,  $\text{C}^2$ ), 76.33 (d,  $\text{C}^1$ ), 50.91 (t,  $\text{C}^3$ ), 22.29 (t,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 16.63 (q,  $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}} 2053$   $\text{cm}^{-1}$  (90), 1984 (100), 1975 (100). — MS (eV):  $m/z$  (%) = 298 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 66), 270 (20), 242 (12), 214 (100), 56 (78).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{FeO}_3$  (298.1) Ber. C 60.43 H 4.73  
Gef. C 60.48 H 4.70

Tricarbonyl{1-4- $\eta$ -2-[(E)-isobutyliden-1,3-pentandiyl]}eisen (**5e**): 1.64 g (20.00 mmol) Isopropylallen (**2c**), 2.90 g (50.00 mmol) Propanal und 13.42 ml (100.00 mmol) Pentacarbonyleisen werden wie oben 2 h photolysiert. Durch Chromatographie an Kieselgel erhält man **5e** ( $R_f = 0.6$ , Petrolether), 0.68 g (13%), blaßgelbes Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 3.23$  (1H, dd,  $^4J_{2a,3b} = 2.4$ ,  $^3J = 10.4$  Hz,  $\text{H}^{2a}$ ), 2.43 (1H, t,  $^3J = 7.6$  Hz,  $\text{H}^{1a}$ ), 2.15 (1H, s,  $\text{H}^{3a}$ ), 1.59 (1H, d,  $^4J_{3b,2a} = 2.4$  Hz,  $\text{H}^{3b}$ ), 1.50 (1H, m,  $^3J = 10.4$  und 6.6 Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.40 und 1.30 (je 1H, diastereotope  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 1.10 und 0.95 (je 3H, d,  $^3J = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ; *i*-Pr), 0.90 (3H, t,  $^3J = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 212.26$ , 211.75, 211.64 [ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ]; 100.24 (s,  $\text{C}^4$ ), 87.30 (d,  $\text{C}^2$ ), 77.54 (d,  $\text{C}^1$ ), 49.31 (t,  $\text{C}^3$ ), 29.00 (d,  $\text{CHMe}_2$ ), 27.39 und 23.82 (je q, diastereotope Me von *i*-Pr), 21.86 (t,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 16.69 (q,  $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}} 2049$   $\text{cm}^{-1}$  (90), 1968 (100), 1933 (10). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 264 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 10), 208 (6), 180 (19), 152 (16), 56 (18), 43 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{FeO}_3$  (264.1) Ber. C 54.57 H 6.11  
Gef. C 54.86 H 6.22

Tricarbonyl{1-4- $\eta$ -2-[(E)-2-phenylethyliden-1,3-pentandiyl]}eisen (**5f**): 2.60 g (20.00 mmol) Benzylallen (**2d**), 2.90 g (50.00 mmol) Propanal und 13.42 ml (100.00 mmol) Pentacarbonyleisen werden wie oben 2 h photolysiert. Durch Chromatographie an Kieselgel erhält man **5f** ( $R_f = 0.5$ , Petrolether), 0.88 g (14%), gelbes Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 7.1$  (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$  von Benzyl), 3.50 (1H, ddd,  $^4J_{2a,3b} = 2.1$  Hz,  $\text{H}^{2a}$ ), 2.70 (2H, m, diastereotope  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 2.40 (1H, t,  $^3J = 6.8$  Hz,  $\text{H}^{1a}$ ), 2.20 (1H, s,  $\text{H}^{3a}$ ), 1.60 (1H, d,  $^4J_{3b,2a} = 2.1$  Hz,  $\text{H}^{3b}$ ), 1.40 und 1.20 (je 1H, m, diastereotope  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 0.80 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 211.80$ , 211.47, 211.02 [ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ]; 141.70 (s,  $\text{C}^1$   $\text{C}_6\text{H}_5$  Benzyl); 128.50, 128.00, 126.25 (je d, 2:2:1,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 101.47 (s,  $\text{C}^4$ ), 77.68 (d,  $\text{C}^2$ ), 75.09 (d,  $\text{C}^1$ ), 49.18 (t,  $\text{C}^3$ ), 35.60 (t,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 21.89 (t,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 16.67 (q,  $\text{CH}_3$  von Et). — IR (Hexan):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}} 2053$   $\text{cm}^{-1}$  (80), 1972 (100), 1934 (10). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 312 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 11), 284 (20), 256 (5), 228 (78), 56 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FeO}_3$  (312.1) Ber. C 61.54 H 5.13  
Gef. C 61.74 H 5.31

{1-4- $\eta$ -2-[(E)-Benzyliden]-1,3-propandiyl}tricarbonyleisen (**5g**): 0.80 g (ca. 4.5 l bei 25 °C, 20.00 mmol) Propadien (**2a**), 5.30 g (50.00 mmol) Benzaldehyd und 13.42 ml (100.00 mmol) Pentacarbonyleisen werden wie oben 2 h photolysiert. Durch Chromatographie an Kieselgel erhält man **5g** ( $R_f = 0.4$ , Petrolether), 0.78 g (14%), blaßgelbe Kristalle, Schmp. 68 °C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 7.05$ –6.94 (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.07 (1H, d,  $^4J_{1a,2b} = 2.2$  Hz,  $\text{H}^{1a}$ ), 2.71 (1H, d,  $^4J_{2a,3b} = 4.4$  Hz,  $\text{H}^{2a}$ ), 2.08 (1H, d,  $^4J_{2b,1a} = 2.2$  Hz,  $\text{H}^{2b}$ ), 1.60 (1H, s,  $\text{H}^{3a}$ ), 1.59 (1H, d,  $^4J_{3b,2a} = 4.4$  Hz,  $\text{H}^{3b}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 211.74$ , 211.33, 209.64 [ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ]; 138.61 (s,  $\text{C}^1$   $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 129.07, 128.12, 126.44 (je d, 2:2:1  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 102.74 (s,  $\text{C}^4$ ), 78.73 (d, =CHPh,  $\text{C}^2$ ), 51.13 (t,  $\text{C}^3$ ). — IR (KBr):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}} 2052$

$\text{cm}^{-1}$  (100), 1985 (96), 1977 (96). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 270 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 20), 242 (38), 214 (13), 186 (66), 56 (62).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{FeO}_3$  (270.1) Ber. C 57.82 H 3.73  
Gef. C 58.02 H 3.66

{1-4- $\eta$ -2-[(E)-Benzyliden]-1-phenyl-1,3-propandiyl}tricarbonyleisen (**5h**) und 4,5-Dihydro-4,5-diphenyl-3-methylen-2(3H)-furanon (**6**): 3.32 g (20.00 mmol) Phenylallen (**2b**), 5.30 g (50.00 mmol) Benzaldehyd und 13.42 ml (100 mmol) Pentacarbonyleisen werden wie oben 2 h photolysiert. Durch Chromatographie mit Petrolether an Kieselgel erhält man 1.47 g (25%) **5h** ( $R_f = 0.4$ ), Schmp. 116 °C (aus Petrolether) und bei anschließender Elution mit Petrolether/Ether (3:1) ( $R_f = 0.26$ ) 0.18 g (3%) **6**, farblose Kristalle, Schmp. 73 °C (aus Petrolether/Ether).

**5h**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.32$ –7.14 (10H, m,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.12 (1H, d,  $^4J_{2a,3b} = 2.4$  Hz,  $\text{H}^{2a}$ ), 4.16 (1H, s,  $\text{H}^{1a}$ ), 2.83 (1H, s,  $\text{H}^{3a}$ ), 2.24 (1H, d,  $^4J_{3b,2a} = 2.4$  Hz,  $\text{H}^{3b}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 211.76$ , 210.27, 209.78 [ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ]; 138.90 und 138.18 (je s,  $\text{C}^1$   $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 129.77, 129.13, 128.11, 126.50, 126.43 (je d, 2:2:3:2:1,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 100.70 (s,  $\text{C}^4$ ), 78.00 (d,  $\text{C}^2$ ), 74.93 (d,  $\text{C}^1$ ), 51.42 (t,  $\text{C}^3$ ). — IR (KBr):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}} 2054$   $\text{cm}^{-1}$  (95), 1994 (97), 1984 (100). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 346 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 10), 318 (16), 262 (100), 56 (40).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{FeO}_3$  (346.2) Ber. C 65.93 H 4.08  
Gef. C 65.87 H 4.02

**6**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 6.88$ –6.79 (6H, m,  $\text{H}^m$  und  $\text{H}^r$  zweier  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.67 und 6.53 (je 2H, m,  $\text{H}^o$  zweier  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.28 und 5.13 (je 1H, d,  $^4J$  zu  $\text{H}^d = 3.0$  bzw. 2.7 Hz, *exo*- $\text{CH}_2$ ), 5.41 (1H, d,  $^3J = 8.3$  Hz,  $\text{H}^s$ ), 4.18 ppm (1H, ddd,  $^3J_{4,5} = 8.3$  Hz,  $^4J$  zu *exo*- $\text{CH}_2 = 2.7$  bzw. 3.0,  $\text{H}^t$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.56$  (s, =CO); 137.77, 136.14, 135.95 (je s,  $\text{C}^3$  sowie 2  $\text{C}^1$   $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 129.02, 127.91, 127.68, 127.65, 127.10, 125.63 (je d, 2:2:2:1:2:1,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 124.57 (t, = $\text{CH}_2$ ), 82.34 (d,  $\text{C}^2$ ), 51.57 (d,  $\text{C}^4$ ). — IR (KBr): 3030  $\text{cm}^{-1}$  w, 1755 s, 1455 m, 1280 m, 1140 m, 1020 m, 690 m. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 250 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 42), 144 (81), 116 (100), 77 (20), 51 (24).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (250.3) Ber. C 81.58 H 5.64  
Gef. C 81.33 H 5.72

Tricarbonyl{1-4- $\eta$ -2-[(E)-isobutyliden]-3-phenyl-1,3-propandiyl}eisen (**5i**): 1.64 g (20.00 mmol) Isopropylallen (**2c**), 5.30 g (50.00 mmol) Benzaldehyd und 13.42 ml (100.00 mmol) Pentacarbonyleisen werden wie oben 2 h photolysiert. Durch Chromatographie an Kieselgel erhält man **5i** ( $R_f = 0.5$ , Petrolether), 0.87 g (14%), blaßgelbes Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 7.0$  (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.78 (1H, s,  $\text{H}^{1a}$ ), 3.55 (1H, dd,  $^4J_{2a,3b} = 2.1$ ,  $^3J = 10$  Hz,  $\text{H}^{2a}$ ), 2.21 (1H, s,  $\text{H}^{3a}$ ), 1.74 (1H, d,  $^4J_{3b,2a} = 2.1$  Hz,  $\text{H}^{3b}$ ), 1.46 (1H, m,  $^3J = 6.6$  und 10 Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.10 und 0.80 (je d,  $^3J = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_3$  von *i*-Pr). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 212.00$ , 211.51, 210.42 [ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ]; 138.35 (s,  $\text{C}^1$   $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 129.96, 127.96, 126.26 (je d, 2:2:1,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 100.1 (s,  $\text{C}^4$ ), 88.83 (d,  $\text{C}^2$ ), 74.40 (d,  $\text{C}^1$ ), 49.81 (t,  $\text{C}^3$ ), 29.11 (d,  $\text{CHMe}_2$ ), 27.41 und 23.43 (je q, diastereotope  $\text{CH}_3$  von *i*-Pr). — IR (Hexan):  $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}} 2052$   $\text{cm}^{-1}$  (90), 1974 (100), 1959 (60). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 312 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 22), 284 (8), 256 (3), 228 (100), 56 (36).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FeO}_3$  (312.2) Ber. C 60.57 H 5.17  
Gef. C 60.22 H 5.46

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 75-07-0 / **1b**: 123-38-6 / **1c**: 100-52-7 / **2a**: 463-49-0 / **2b**: 2327-99-3 / **2c**: 13643-05-5 / **2d**: 40339-20-6 / **5a**: 105374-31-0 / **5a'**: 105453-83-6 / **5b**: 105374-32-1 / **5c**: 105374-33-2 / **5d**: 105374-34-3 / **5e**: 105400-42-8 / **5f**: 105374-35-4 / **5g**: 36645-11-1 / **5h**: 105374-36-5 / **5i**: 105374-37-6 / **6**: 105400-43-9

- <sup>1)</sup> 17. Mitteilung: R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3801.
- <sup>2)</sup> R. Aumann, H.-J. Weidenhaupt, H.-D. Melchers, Veröffentlichungen in Vorbereitung.
- <sup>3)</sup> D. R. Arnold, A. H. Glick, *Chem. Commun.* **1966**, 813; H. Gotthardt, R. Steinmetz, G. S. Hammond, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2274; H. Hopf, *The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds* (S. Patai Hrsg.), Bd. 2, S. 650–657, Wiley, New York 1980.
- <sup>4)</sup> Eine Zusammenstellung bisher bekannter Komplexe gibt A. Slawisch in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organoiron Compounds*, Bd. 10, S. 1–42, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1986.
- <sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> S. G. Barnes, M. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 267. — <sup>5b)</sup> M. D. Jones, R. D. W. Kemmitt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 811. — <sup>5c)</sup> J. M. Mayer, C. J. Curtis, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2651.
- <sup>6)</sup> B. M. Trost, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1986) 1, und dort angegebene Literatur.
- <sup>7)</sup> J. A. Mondo, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3340; P. Binger, P. Bentz, *J. Organomet. Chem.* **221** (1981) C33; P. Binger, Q.-H. Lü, P. Wedemann, *Angew. Chem.* **97**, (1985) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 316.
- <sup>8)</sup> Propadien: H. N. Cripps, E. F. Kiefer, *Org. Synth.* **42** (1962) 12; Phenylallen: J.-L. Moreau, M. Gaudemar, *J. Organomet. Chem.* **108** (1976) 159; Isopropyl- und Benzylallen: *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 5/2a, S. 974, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- <sup>9)</sup> R. Aumann, H.-J. Weidenhaupt, Veröffentlichung in Vorbereitung.

[183/86]