

Organische Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen, 20¹⁾

Lineare C-Kettenverlängerung von Allenen durch metallinduzierte Allen/Vinylcarben-Umlagerung und regiospezifische Insertion von CO in die M–C-Bindung einer zweikernigen Carbonyleisen-Matrix

Rudolf Aumann* und Hermann-Josef Weidenhaupt

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

Eingegangen am 20. August 1986

Die von 1,2-Propadienen **1** regioselektiv erhältlichen zweikernigen Carbonyl(1-propen-2,3-diyl)eisen-Komplexe **4** isomerisieren stufenweise bei 60°C unter metallinduzierter 1,2-Wasserstoff-Wanderung zu zweikernigen 1-Ferra-1,3-dienen **6**, und diese wiederum bei 130°C zu Ferracyclopentadienen **7** unter Aufbau einer C=C-Bindung durch regiospezifische Insertion von CO am höher substituierten terminalen C-Atom (nicht an der Fe=C-Bindung) der Ferradien-Einheit.

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 20¹⁾. – Linear Carbon-Chain Extension of Allenes by Metal-Induced Allene/Vinylcarbene Rearrangement and a Regiospecific Insertion of CO into the M–C Bond of a Binuclear Carbonyl Iron Matrix

Binuclear carbonyl(1-propene-2,3-diyl)iron complexes **4**, regioselectively derived from 1,2-propadienes **1**, can be stepwise isomerized at 60°C to give binuclear 1-ferra-1,3-diene complexes **6**, which at 130°C further rearrange to give ferracyclopentadienes **7** under formation of a C=C bond by a regiospecific insertion of CO at the higher substituted terminal carbon (but not at the Fe=C bond) of the ferradiene unit.

Durch Übergangsmetalle induzierte Umlagerungen von Alkenen führen häufig zu ähnlichen Produkten wie deren lichtinduzierte Umlagerungen²⁾: z. B. erhält man bei lichtinduzierten Singulett-Umlagerungen von Alkenen³⁾ bzw. von Allenen⁴⁾ Alkyl- bzw. Vinyl-Carbene durch 1,2-Wasserstoff-Wanderung. Wir finden entsprechende Umlagerungen von Alkenyl- zu μ -Methylen-⁵⁾ bzw. von Allen-1-yl- zu Vinylcarben-Liganden in einer zweikernigen Carbonyleisen-Matrix. Im Gegensatz zur lichtinduzierten 1,2-Wasserstoff-Wanderung verläuft dieser Prozeß mehrstufig. Er wird eingeleitet durch die Bildung eines einkernigen π -Komplexes.

Die stufenweise Metallierung von Allenen **1** mit Eisen-carbonyl führt über π -Olefin-Komplexe **2** zu zweikernigen 1-Propen-2,3-diyl-Komplexen **3** und **4**, die über CO miteinander im Gleichgewicht stehen⁶⁾. Durch Komplexbildung in einer zweikernigen Carbonyleisen-Matrix wird der lineare und orthogonale Allen-Ligand in eine gewinkelte und (nahezu) planare π -Allyl- σ -Konfiguration gebracht⁷⁾. Im metallfreien System wäre für eine entsprechende Änderung der Geometrie die Aktivierungsenergie von 210 kJ/mol erforderlich⁸⁾.

Die Komplexbildung substituierter Allene erfolgt stereoselektiv. Bei der Darstellung von **4b** entsteht zwar ein *syn/anti*-Gemisch, jedoch überwiegt in diesem der Anteil des *anti*-Produkts **4b** mit ca. 95%. Die Konfigurationszuordnung für **4b** stützt sich auf die ⁴J-, ^W-Protonenkopplung von 2.2 Hz zwischen den Protonen an den terminalen C-Atomen der C₃-Einheit.

Der 1-Propen-2,3-diyl-Komplex **4b** isomerisiert bei vorsichtigem Erwärmen (Benzol, 60°C, 14 h) unter 1,2-Wasserstoff-Wanderung zum dunkelroten, zweikernigen Ferradien

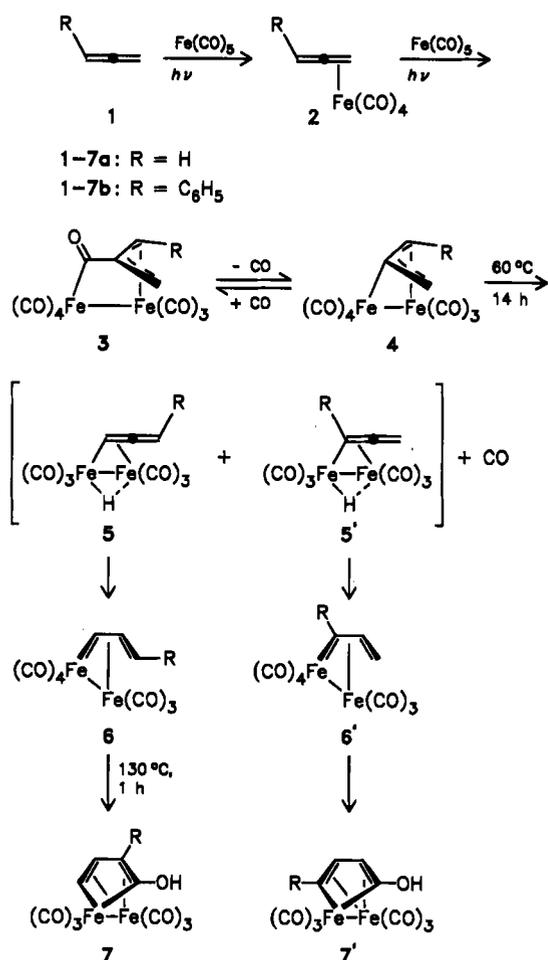
6b (81% Ausbeute). **6b** kann anhand des für die Fe=CH-Gruppe charakteristischen ¹³C-NMR-Signals bei 147.81 ppm leicht identifiziert werden. Die Umlagerung verläuft vermutlich über einen Hydrido(1,2-propadien-1-yl)-Komplex **5b**, durch oxidative Addition eines „*syn*“-ständigen Wasserstoffs am niedriger substituierten terminalen C-Atom der Allyl-Gruppe.

Auch **6b** ist thermolabil und isomerisiert bei stärkerem Erwärmen (Benzol, 130°C, 1 h) zum Ferracyclopentadien **7b**⁹⁾. Die Isomerisierung führt zum Aufbau einer C=C-Bindung durch Insertion von CO. Unser Markierungsexperiment mit dem Phenyl-substituierten Allen belegt eindeutig, daß die Kettenverlängerung *nicht* am „Carbenkohlenstoff“, sondern regiospezifisch am terminalen C-Atom der 1-Ferra-1,3-dien-Einheit erfolgt¹⁰⁾.

Ein Zwischenprodukt **6'b** konnte auch bei sehr behutsamem Erwärmen von **4b** nur bis zur unteren Grenze seiner thermischen Isomerisierung bei 60°C anhand von ¹H-NMR-Untersuchungen (300 MHz) nicht nachgewiesen werden. Dieser Befund ist bemerkenswert insofern, als einerseits die Thermolyse von **4b** bei 130°C ein ca. 1:1-Gemisch der Ferracyclopentadiene **7b** und **7'b** ergibt und andererseits aus **6b** ausschließlich **7b** entsteht. Offensichtlich wird die Selektivität der oxidativen Addition eines Wasserstoffs an einem terminalen C-Atom der C₃-Einheit von **4b** bei Temperaturerhöhung stark verringert, so daß ein wesentlich größerer Anteil von Molekülen von **4b** über **5'b** und **6'b** nach **7'b** abreagiert.

Die Bildung von μ -Methylen-Brücken aus Olefinen in einer zweikernigen Carbonyleisen-Matrix ist zum Verständnis von Wachstums-Mechanismen beim Aufbau von Kohlen-

stoff-Ketten aus Olefinen und Kohlenmonoxid besonders interessant.



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

Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. — ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (falls nicht anders angegeben, jeweils in CDCl₃, Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Off-Resonance-, Breitband- oder INEPT- bzw. Gated-Decoupling): Bruker WM 300. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 298 bzw. 457. — Massenspektren: Finnigan MAT 312. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. — Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 100. — Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. — Petrolether-Fraktion: 40–60°C.

Heptacarbonyl-μ-[(1,2,3-η:1-η)-3-phenyl-2-propenyliden]-diseisen(Fe–Fe) (6b) durch thermische Isomerisierung von **4b**: 0.90 g (2.10 mmol) **4b**⁶⁾ in 10 ml trockenem Benzol werden unter Argon in einer abgeschmolzenen Ampulle erhitzt (14 h, 60°C). Man öffnet vorsichtig (Überdruck bei partieller Zersetzung möglich), dampft ein (15 Torr, 25°C) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 3 cm, Petrolether). **6b** befindet sich in der dunkelroten Zone, R_f = 0.26. Ausb. 0.73 g (81%), dunkelrote Kristalle, Schmp. 74°C (aus Petrolether). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.50 (1H, d, ³J = 7.5 Hz, Fe=CH–), 7.37–7.23 (5H, m, C₆H₅), 6.34 (1H, dd, ³J = 7.5 und 9.3 Hz, H²), 3.71 (1H, d, ³J = 9.3 Hz, =CHPh). — ¹³C-NMR

(CDCl₃): δ = 210.94 und 209.31 [je s, br, Fe(C≡O)], 147.81 (d, Fe=CH), 139.31 (s, C¹ C₆H₅); 128.95, 127.40, 126.65 (je d, C₆H₅); 95.81 (d, =CHPh), 70.70 (d, C²). — IR (KBr): νC≡O 2087 cm⁻¹ (70), 2026 (100), 2002 (100), 1994 (65), 1969 (50). — MS (70 eV): m/z (%) = 424 (M⁺, 4), 396 (9), 368 (12), 340 (26), 312 (17), 284 (26), 256 (82), 228 (63), 172 (56), 117 (100), 115 (100), 91 (74).

C₁₆H₈Fe₂O₇ (423.9) Ber. C 45.33 H 1.90 Gef. C 44.90 H 2.03

Hexacarbonyl-μ-[(1,2,3,4-η:1,4-η)-1-hydroxy-1,3-butadien-1,4-diyl]-diseisen(Fe–Fe) (7a) durch Thermolyse von **4a**: 0.83 g (2.40 mmol) **4a**⁶⁾ werden in einer abgeschmolzenen Ampulle erwärmt (Benzol, 15 h, 135°C). Man öffnet vorsichtig, dampft ein (15 Torr, 25°C) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 3 cm, Petrolether/Ether = 9:1). Ausb. 0.41 g (49%), gelbe Kristalle, R_f = 0.31, Schmp. 56°C (aus Petrolether). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.59 (1H, dd, ³J = 5.5, ⁴J = 2.6 Hz, H⁴), 6.38 (1H, s, br, mit D₂O austauschbar, OH), 5.83 (1H, dd, ³J = 5.5 und 2.6 Hz, H³), 5.34 (1H, dd, ³J = 2.6, ⁴J = 2.6 Hz, H²). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 220.58 (s, C¹); 210.95, 209.37, 209.12, 208.26 [je s, Fe(C≡O)]; 146.83 (d, C⁴), 103.38 (d, C³), 87.88 (d, C²). — IR (Film): νC≡O 2074 cm⁻¹ (70), 2033 (100), 1983 (85), 1968 (73), 1902 (25). — MS (70 eV): m/z (%) = 348 (M⁺, 48), 320 (43), 292 (30), 264 (26), 236 (100), 208 (67), 180 (56), 154 (58), 128 (34), 112 (36), 56 (90).

C₁₀H₄Fe₂O₇ (347.8) Ber. C 34.53 H 1.16 Gef. C 34.52 H 1.28

Hexacarbonyl-μ-[(1,2,3,4-η:1,4-η)-1-hydroxy-2-phenyl-1,3-butadien-1,4-diyl]-diseisen(Fe–Fe) (7b) und *Hexacarbonyl-μ-[(1,2,3,4-η:1,4-η)-1-hydroxy-4-phenyl-1,3-butadien-1,4-diyl]-diseisen(Fe–Fe) (7'b)* durch Thermolyse von **4b**: 0.50 g (1.18 mmol) **4b**⁶⁾ werden wie oben isomerisiert (Benzol, 130°C, 1 h). Ausb. **7b**: 0.20 g (40%), **7'b**: 0.18 g (36%); R_f (Petrolether/Ether = 3:1) **7b**: 0.51, **7'b**: 0.20. Schmp. **7b**: 66°C, **7'b**: 83°C.

7b: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.47–7.24 (5H, m, C₆H₅), 6.53 (1H, d, ³J = 5.7 Hz, H⁴), 6.15 (1H, s, mit D₂O austauschbar, OH), 6.10 (1H, d, ³J = 5.7 Hz, H³). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 214.59 (s, C¹); 210.90, 210.00, 209.45, 207.54 [je s, Fe(C≡O)]; 144.14 (d, C⁴), 131.26 (s, C¹ C₆H₅); 129.47, 128.99 (je d, C₆H₅); 108.76 (s, C²), 106.64 (d, C³). — IR (Film): νC≡O 2072 cm⁻¹ (94), 2030 (100), 1994 (100), 1982 (89), 1967 (60). — MS (70 eV): m/z (%) = 424 (M⁺, 41), 396 (56), 368 (31), 340 (45), 312 (100), 284 (86), 256 (71), 230 (66), 128 (78), 56 (64).

C₁₆H₈Fe₂O₇ (423.9) Ber. C 45.33 H 1.90 Gef. C 45.23 H 2.10

7'b: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.23–7.11 (5H, m, C₆H₅), 6.51 (1H, s, mit D₂O austauschbar, OH), 5.83 (1H, d, ³J = 2.9 Hz, H³), 5.61 (1H, d, ³J = 2.9 Hz, H²). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 215.42 (s, C¹); 212.37, 209.77, 207.19, 207.02 [je s, Fe(C≡O)]; 168.12 (s, C⁴), 148.89 (s, C¹ C₆H₅); 128.11, 127.41, 127.15 (je d, C₆H₅); 105.72 (d, C³), 90.64 (d, C²). — IR (KBr): νC≡O 2069 cm⁻¹ (50), 2035 (100), 2001 (98), 1980 (75). — MS (70 eV): m/z (%) = 424 (M⁺, 16), 396 (40), 368 (47), 340 (41), 312 (76), 284 (93), 256 (98), 238 (55), 154 (100), 128 (96), 56 (90).

C₁₆H₈Fe₂O₇ (423.9) Ber. C 45.33 H 1.90 Gef. C 45.43 H 2.07

CAS-Registry-Nummern

4a: 12300-81-1 / **4b**: 105335-16-8 / **6b**: 105452-37-7 / **7a**: 74381-48-9 / **7b**: 105335-14-6 / **7'b**: 105335-15-7 / CO: 630-08-0

¹⁾ 19. Mitteilung: R. Aumann, H.-J. Weidenhaupt, *Chem. Ber.* **120** (1987) 23.

²⁾ Gelegentlich wird in diesem Zusammenhang von „Photochemie mit Übergangsmetallen“ gesprochen.

³⁾ P. J. Kropp, F. P. Tise, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7293.

⁴⁾ M. W. Klett, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3963.

- ⁵⁾ R. Aumann, G. Henkel, B. Krebs, *Angew. Chem.* **94** (1982) 218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 204.
- ⁶⁾ S. Otsuka, A. Nakamura, K. Tani, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2248; R. Aumann, H.-J. Weidenhaupt, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ⁷⁾ R. E. Davis, *Chem. Commun.* **1968**, 248.
- ⁸⁾ R. Seeger, R. Krishnan, J. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 7103.
- ⁹⁾ In geringem Umfang (<5%) wurde dabei auch die Bildung von **7'b** beobachtet. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß dies auf eine geringfügige Verunreinigung von **6b** mit **6'b** zurückzuführen ist.
- ¹⁰⁾ T. Mitsudo, H. Watanabe, K. Watanabe, Y. Watanabe, K. Kafuku, K. Nakatsu, *Organometallics* **1** (1982) 612.

[196/86]