

265. Tetracarbonylisenkomplexe von *trans*-Cycloalkenen und *trans*-Cycloalkadienen

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von Martin von Büren²⁾ und Hans-Jürgen Hansen

Institut de chimie organique de l'Université,
CH-1705 Fribourg, Pérolles

(31.X.77)

Tetracarbonyliron Complexes of *trans*-Cycloalkenes and *trans*-Cycloalkadienes

Summary

Relatively stable olefin tetracarbonyliron complexes were obtained by reaction of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ with *trans*-cyclooctene (*t*-1), *trans*-cyclononene (*t*-2) and *trans*-cyclodecene (*t*-3) (Scheme 2) in pentane solution at room temperature. Furthermore, *trans, cis*-cycloocta-1,5- and -1,3-diene (*t, c*-7 and *t, c*-8) as well as *trans, trans, cis*-2,8,12-*trans*-bicyclo[8.4.0]tetradecatriene (*t, t, c*-9) gave stable complexes only with the *trans*-configured double bond (Scheme 3).

An olefin tetracarbonyliron complex was also obtained with bicyclo[4.3.1]deca-7,9-diene (10) which reacted only at the strained bridge-head double bond. The IR. spectra of the new complexes are in agreement with an equatorial position of the olefinic ligands in the trigonal bipyramide of the iron.

Vor rund 15 Jahren wurde zum ersten Mal von Weiss *et al.* [1] in dieser Zeitschrift ausführlich über beständige Olefin-tetracarbonylisenkomplexe mit Malein-, Fumar-, Acryl-, Methacryl- und Zimtsäure sowie ihrer Derivate als Liganden berichtet (vgl. auch [2] [3]). Unter Zugrundelegung von Bindungsvorstellungen, wie sie von Dewar [4] für Olefin-silber(I)komplexe und von Chatt & Duncanson [5] für Olefin-platin(II)komplexe entwickelt worden waren (Schema 1), konnte die Beständigkeit der genannten Olefin-tetracarbonylisenkomplexe vor allem auf die starke Wechselwirkung von besetzten *d*-Orbitalen des formal ungeladenen, elektronenreichen Eisens mit energetisch tiefliegenden π^* -Molekelorbitalen der Olefinliganden zurückgeführt werden (vgl. auch [6]). Diese Vorstellungen wurden in der Folge bestätigt, indem es wohl gelang, relativ beständige Tetracarbonylisenkomplexe z. B. mit Dihalogenäthylenen [7], β -Chlorvinylketonen [8], β -Oxovinylsulfonen [9], Isobutyliden-meldrumsäure [10] und Zimtsäureabkömmlingen [11] herzustellen, mit Äthylen [12], Propen [7a] [13], Butadien [14], Äthylvinyläther [13] und Vinylacetat [15] als Liganden indessen nur vergleichsweise unbeständige Kom-

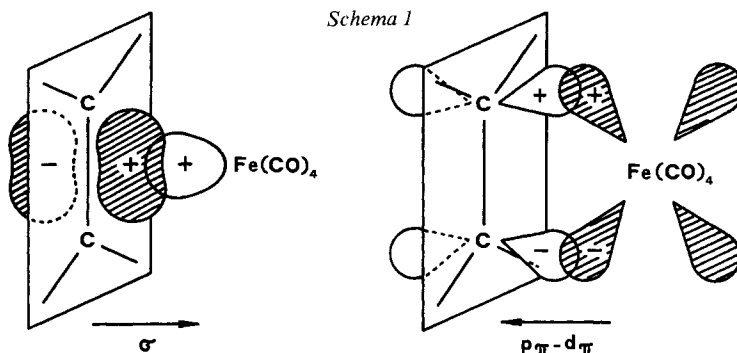
¹⁾ Vorgetragen auf der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (Bern, 7./8.10.1977). Eine volle Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

²⁾ Teil der geplanten Dissertation, Université de Fribourg.

plexe erhalten wurden. Über 1,1- oder 1,2-Dialkyläthylentetracarbonylisenkomplexe ist sehr wenig bekannt. Näher untersucht wurde der unbeständige Monokomplex des *cis, cis*-Cycloocta-1,5-diens [16] und der offenbar etwas beständigere Komplex des Acenaphthylens [7b] [17] [18], von dem auch eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt [19]³⁾, sowie Tetracarbonylisenkomplexe des 1,2-Dimethyliden-cyclobutens [23] und von Derivaten der *trans*- und *cis*-Methyliden-cyclopropan-2,3-dicarbonsäure [24] [25] [26]⁴⁾. Die Beständigkeit der letztgenannten Komplexe scheint an die Anwesenheit der beiden Carbonsäuregruppen geknüpft zu sein [26] [28]. Kürzlich gelang auch die Herstellung von 2,3- η -5,6-Dimethyliden-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-en-tetracarbonylisen [29].

Die Beständigkeit von 1,2-Dialkyläthylentetracarbonylisenkomplexen sollte verbessert werden, wenn man die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome der Äthyleneinheit verdrillt (vgl. hierzu [30]). Dabei vermindert sich die Überlappung ihrer p -Orbitale mit dem Cosinus des Verdrillungswinkels (vgl. [31]), was zu einem Absenken der Energie des π^* -Molekelorbitals führt, mit dem ein Anheben der Energie des bindenden π -Molekelorbitals einhergeht. Eine solche Situation wird bei *trans*-konfigurierten Doppelbindungen in Ringen mittlerer Grösse angetroffen⁵⁾ ⁶⁾.

Wie Schema 2 zeigt, bilden *trans*-Cycloocten (*t-1*) [34]⁷⁾, *trans*-Cyclononen (*t-2*) [35] und *trans*-Cyclodecen (*t-3*) [36] bei der Umsetzung mit $Fe_2(CO)_9$ in Pentan



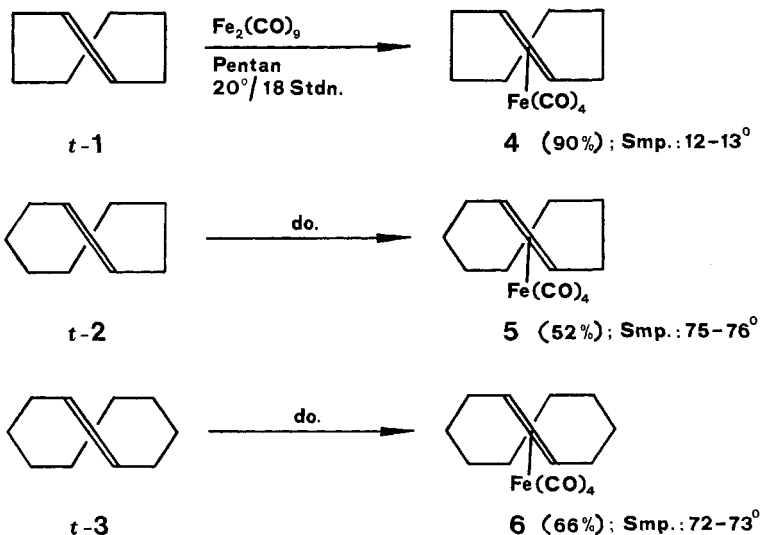
- ³⁾ Röntgenstrukturanalysen liegen auch vom *cis, cis*-Cycloocta-1,5-dien-bis(tetracarbonylisen) [20] und vom 6,6-Diphenyl-fulven-bis(tetracarbonylisen) [21] vor. Alle Analysen zeigen, dass die Olefinliganden sich exakt in der trigonalen Ebene des dsp^3 -hybridisierten Eisens befinden (vgl. auch [22]).
- ⁴⁾ Transitorisch auftretende Tetracarbonylisenkomplexe spielen eine entscheidende Rolle bei der Cyclopentanonbildung aus gespannten *cis*-Olefinen in Gegenwart von Eisencarbonylen [27].
- ⁵⁾ Die beobachtete Differenz der vertikalen (adiabatischen) Ionisierungspotentiale $I_v(\pi)$ ($I_a(\pi)$) zwischen *cis*- und *trans*-Cycloocten (*c-1* bzw. *t-1*) beträgt 0,29 eV [31]. Entsprechend findet man beim Wechsel von *c-1* zu *t-1* im UV.-Spektrum (Gasphase) eine leichte bathochrome Verschiebung, die im Minimum 0,10 eV (aus der Lage der UV.-Maxima genommen) ausmacht (vgl. hierzu jedoch [32]).
- ⁶⁾ Eine neuere Elektronendiffraktionsstudie von *trans*-Cycloocten (*t-1*) zeigt allerdings, dass der Verdrillung noch eine «Aus-der-Ebene»-Verformung der Bindungen an der C,C-Doppelbindung überlagert ist [33].
- ⁷⁾ Unter den in Schema 2 angegebenen Bedingungen lässt sich auch von *c-1* ein Tetracarbonylisenkomplex herstellen. Er zerfällt jedoch schon bei der Aufarbeitung bei 0°, wobei $Fe_3(CO)_{12}$ gebildet wird.

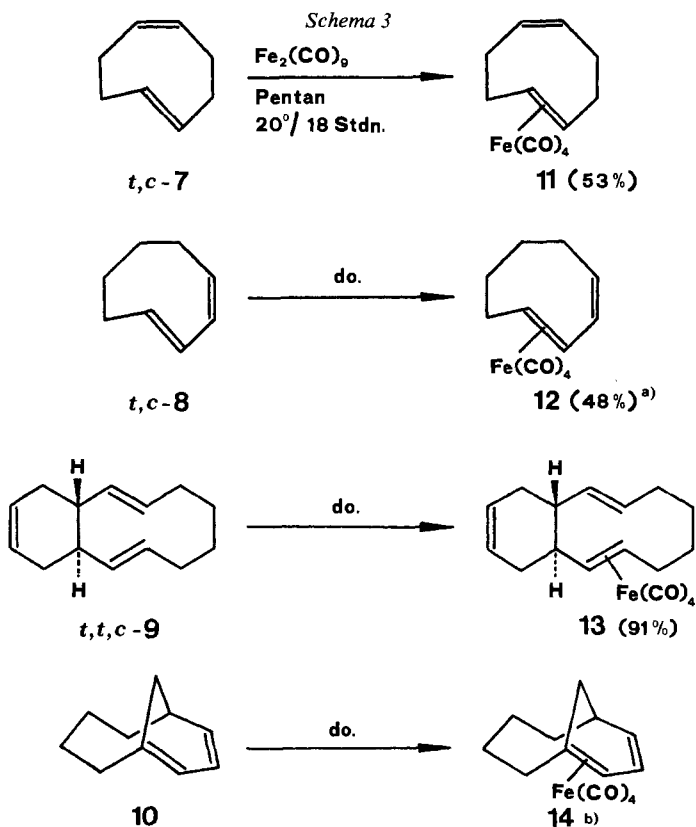
unter Stickstoff bei Raumtemperatur die leicht isolierbaren, relativ beständigen Tetracarbonyleisenkomplexe 4-6. In benzolischer Lösung sind die gelb gefärbten Komplexe bei 5-20° gut handhabbar, wobei der *trans*-Cyclodecenkomplex 6 aber deutlich unbeständiger ist als der *trans*-Cyclooctenkomplex 4. In kristallinem Zustand sind 5 und 6 bei Raumtemperatur beständig, zerfallen oberhalb ihres Schmelzpunktes allerdings sofort unter Bildung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Durch *ca.* zweitägiges Rühren bei 25-30° in Chloroform lassen sich die Komplexe unter Freisetzung der Liganden und Bildung von Eisenhydroxid wieder zerlegen.

Wenn die Verdrillung der *p*-Orbitale der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome der *trans*-konfigurierten Doppelbindung eine Voraussetzung für die Bildung beständiger Komplexe ist, sollte man erwarten, dass bei dem gleichzeitigen Vorliegen einer *trans*- und *cis*-konfigurierten Doppelbindung in Ringen mittlerer Grösse mit ersterer bevorzugt beständige Komplexe gebildet werden. Wie die Beispiele in *Schema 3* zeigen, reagiert bei der Umsetzung von *trans,cis*-Cycloocta-1,5-dien (*t,c*-7) [34a], *trans,cis*-Cycloocta-1,3-dien (*t,c*-8) [37] sowie *trans,trans,cis*-2,8,12-*trans*-Bicyclo-[8.4.0]tetradecatrien (*t,t,c*-9) [38] mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Pentan bei 20° tatsächlich ausschliesslich die *trans*-konfigurierte Doppelbindung. Bei *t,t,c*-9 kann mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ auch die zweite *trans*-Doppelbindung umgesetzt werden. Eine verdrillte *trans*-artige Doppelbindung (C(1),C(9)) neben einer *cis*-konfigurierten liegt auch in Bicyclo[4.3.1]deca-7,9-trien (10) [39] vor, so dass auch in diesem Falle mit dieser Bindung der relativ beständige Tetracarbonyleisenkomplex 14 erhalten wird.

Die Struktur der neuartigen Tetracarbonyleisenkomplexe 4-6 und 11-14 folgt aus ihren spektroskopischen Daten (vgl. *Tabelle*). In den ^1H - und ^{13}C -NMR.-Spektren von 4-6 werden für die olefinischen Protonen bzw. Kohlenstoffatome die für Olefin-tetracarbonyleisenkomplexe typischen Koordinationsverschiebungen nach

Schema 2





a) Es wurde noch das Gemisch zweier weiterer Tetracarbonylisenkomplexe des Liganden *t,c*-8 mit noch unbekannter Struktur isoliert.

b) Ausbeute der Komplexbildung nicht bestimmt, da sich der grösste Teil des Liganden **10** unter den Reaktionsbedingungen polymerisierte.

höherem Feld beobachtet (vgl. [1] [7b] [26]). Bei den Komplexen **11-14** sind es nur die Protonen bzw. Kohlenstoffatome der *trans*-konfigurierten Doppelbindung, die die Koordinationsverschiebungen zeigen. Bei der Hydrierung des Komplexes **11** in Gegenwart von Platin in Pentan wurde der Komplex **4** erhalten, was ebenfalls beweist, dass bei **11** die *trans*-konfigurierte Doppelbindung an der Komplexbildung beteiligt ist. Informativ sind die IR.-Spektren der Komplexe im Bereich der C, O-Streckschwingungen. Das Auftreten von vier C, O-Banden und die geringe Differenz in der Wellenzahl der A_{1ax} - und B_{2ax} -Bande (vgl. [18]) weist darauf hin, dass alle Komplexe in bezug auf die Carbonylgruppen lokale C_{2v} -Symmetrie besitzen, d.h. der Olefinligand besetzt eine äquatoriale Stellung in der trigonalbipyramidalen Anordnung, wie es bisher auch für alle anderen untersuchten Tetracarbonylisenkomplexe gefunden wurde (vgl. [7b] [19-22]). Betrachtet man die Lagen der symmetrischen A_{1eq} -Schwingung (vgl. [7a, b] [18] und dort zitierte Literatur), so kommt man aufgrund der Verschiebungen nach kleineren Wellenzahlen (im Vergleich zum Äthylen- und auch Acenaphthylenkomplex) zu dem Schluss, dass der

Tabelle. Spektroskopische Daten der Olefin-tetracarbonylisenkomplexe

Ligand (L) in L · Fe(CO) ₄	Kom- plex	IR. ($\bar{\nu}(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$) ^{a)}				NMR. ^{b)}		$\Delta\delta(\text{ppm})$ ¹³ C
		A _{1 eq}	A _{1^{c)} ax}	B _{2 ax}	B _{1 eq}	¹ H		
Äthylen	-	2088 ^{d)}	2013	2007	1986 [11]			
		2087	2013	2007	1986 [17]			
Acenaphthylen	-	2083	2019	2007,5	1983 [7b]			
		2084	2021	2009	1984 [18]			
		2083	2020	2008	1982,5 [17]			
<i>trans</i> -Cycloocten(<i>t</i> -1)	4	2078,9	2004	1997,3	1977,2	2,30	70,3	
<i>trans</i> -Cyclononen(<i>t</i> -2)	5	2076,4	2000	1994,6	1973,5	2,08	65,0	
<i>trans</i> -Cyclodecen(<i>t</i> -3)	6	2076,4	2000	1994,7	1972,5	2,07	61,0	
<i>trans, cis</i> -Cycloocta-1,5-dien(<i>t, c</i> -7)	11	2081,9	2010	2002,3	1982,7	2,6	- ^{e)}	
<i>trans, cis</i> -Cycloocta-1,3-dien(<i>t, c</i> -8)	12	2083,4	2012	2005,3	1979,5	2,5; 2,2	72,5; 68,7	
<i>trans, trans, cis</i> -2,8,12- <i>trans</i> -Bicyclo[8.4.0]tetradecatrien(<i>t, t, c</i> -9)	13	2075,0	2000	1995,0	1972,5	1,8	64,7; 61,9	
Bicyclo[4.3.1]deca-7,9-dien (10)	14	2074,7	2003	1995,8	1973,3	1,4	- ^{e)}	

^{a)} IR.-Spektren, sofern nichts anderes bemerkt, in Hexan. Für die Komplexe 4-6 und 11-14 dienten die $\bar{\nu}(\text{CO})$ -Banden des Butadien-tricarbonylisenkomplexes zur Kalibrierung [40]. ^{b)} NMR.-Spektren in CDCl₃ bei 0 bis -10°. Es wird $\delta(\text{Olefin})-\delta(\text{Komplex})$ der olefinischen Protonen bzw. Kohlenstoffatome angegeben. ^{c)} Bande bei allen neuen Komplexen und beim Äthylenkomplex [12] nur als Schulter ausgebildet. ^{d)} In Heptan. ^{e)} Nicht bestimmt.

wesentliche Beitrag zur Beständigkeit der neuen Komplexe kaum von der $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Rückbindung, sondern eher von der σ -Donorbindung geleistet wird (vgl. Schema 1). Dies lässt sich verstehen, wenn man berücksichtigt, dass bei der Komplexbildung nicht nur die Verdrillung der Kohlenstoffatome der C, C-Doppelbindung, sondern auch ihre Umhybridisierung eine Rolle spielt. Hierdurch wird die Spannungsenergie der *trans*-Cycloalkene (vgl. [41-43]) herabgesetzt. Über die Konfiguration der *trans*-Cycloalken- und *trans, cis*-Cycloalkadien-Liganden in den Komplexen können noch keine Angaben gemacht werden.

Abschliessend sei bemerkt, dass Übergangsmetallionenkomplexe von einigen der erwähnten Cycloolefine schon hergestellt wurden (vgl. [22] [44] [45]), die in der Regel ebenfalls beständiger sind als die entsprechenden Komplexe mit den *cis*-konfigurierten Olefinen.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H.-R. Sliwka für experimentelle Mitarbeit und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Weiss, K. Stark, J. E. Lancaster & H. D. Murdoch, *Helv.* 46, 288 (1963).
- [2] S. F. A. Kettle & L. E. Orgel, *Chemistry & Ind.* 1960, 49.
- [3] G. O. Schenck, E. Koerner von Gustorf & M.-J. Jun, *Tetrahedron Letters* 1962, 1059.
- [4] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. chim. France* 18, C71 (1951).
- [5] J. Chatt & L. A. Duncanson, *J. chem. Soc.* 1953, 2939.
- [6] G. N. Schrauzer, *Chem. Ber.* 94, 642 (1961).
- [7] a) E. Koerner von Gustorf, M. C. Henry & D. J. McAdoo, *Liebigs Ann. Chem.* 707, 190 (1967);
b) F.-W. Grevels & E. Koerner von Gustorf, *ibid.* 1973, 1821; c) *ibid.* 1975, 547.

- [8] *A. N. Nesmeyanov, K. Ahmed, L. V. Rybin, M. I. Rybinskaya & Yu. A. Ustynyuk*, J. organomet. Chemistry 10, 121 (1967).
- [9] *A. N. Nesmeyanov, L. V. Rybin, M. I. Rybinskaya, N. T. Gubenko, I. F. Leshcheva & Yu. A. Ustynyuk*, Z. obšč. Chim. 38, 1476 (1968); Chem. Abstr. 70, 87934Z (1969).
- [10] *E. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke & O. E. Polansky*, Z. Naturforsch. 27b, 575 (1972).
- [11] *G. Cardaci*, J. Amer. chem. Soc. 97, 1412 (1975); *G. Reichenbach, G. Cardaci & G. G. Aloisi*, J. organomet. Chemistry 134, 47 (1977).
- [12] *H. D. Murdoch & E. Weiss*, Helv. 46, 1588 (1963).
- [13] *E. Koerner von Gustorf, M. C. Henry & C. Di Pietro*, Z. Naturforsch. 21b, 42 (1966).
- [14] *H. D. Murdoch & E. Weiss*, Helv. 45, 1156 (1962).
- [15] *E. Koerner von Gustorf, M.-J. Jun & G. O. Schenck*, Z. Naturforsch. 18b, 503 (1963).
- [16] *E. Koerner von Gustorf & J. C. Hogan*, Tetrahedron Letters 1968, 3191.
- [17] *R. L. Collins & R. Pettit*, J. chem. Physics 39, 3433 (1963); *G. F. Emerson, L. Watts & R. Pettit*, J. Amer. chem. Soc. 87, 131 (1965).
- [18] *M. Bigorgne*, J. organomet. Chemistry 127, 55 (1977).
- [19] *F. A. Cotton & P. Lahuerta*, Inorg. Chemistry 14, 116 (1975).
- [20] *C. Krüger*, J. organomet. Chemistry 22, 697 (1970).
- [21] *U. Behrens*, J. organomet. Chemistry 107, 103 (1976).
- [22] *M. Herberhold*, Metal π -Complexes, Vol. II: Complexes with Mono-Olefinic Ligands, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1972 und 1974.
- [23] *R. B. King & C. A. Harmon*, J. Amer. chem. Soc. 98, 2409 (1976).
- [24] *I. S. Krull*, J. organomet. Chemistry 57, 363, 373 (1973).
- [25] *T. H. Whitesides & R. W. Slaven*, J. organomet. Chemistry 67, 99 (1974).
- [26] *J. Kagan, W.-L. Lin, S. M. Cohen & R. N. Schwartz*, J. organomet. Chemistry 90, 67 (1975).
- [27] *E. Weissberger & P. Laszlo*, Accounts chem. Res. 9, 209 (1976); *E. Weissberger & G. Page*, J. Amer. chem. Soc. 99, 147 (1977); *U. Steiner & H.-J. Hansen*, Helv. 60, 191 (1977).
- [28] *B. M. Chisnall, M. Green, R. P. Hughes & A. J. Welch*, J. chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 1899.
- [29] *T. Boschi, P. Vogel & R. Roulet*, J. organomet. Chemistry 133, C36, (1977).
- [30] *P. Heimbach & R. Traunmüller*, Liebigs Ann. Chem. 727, 208 (1969).
- [31] *Ch. Batick, O. Ermer, E. Heilbronner & J. R. Wiseman*, Angew. Chem. 85, 302 (1973); vgl. auch *P. Bischof & E. Heilbronner*, Helv. 53, 1677 (1970).
- [32] *E. Haselbach, Z. Lanyiova & M. Rossi*, Helv. 56, 2889 (1973).
- [33] *M. Traetteberg*, Acta chem. scand. B29, 29 (1975).
- [34] a) *J. A. Deyrup & M. Betkouski*, J. org. Chemistry 37, 3561 (1972); b) *Y. Inoue, S. Takamuku & H. Sakurai*, Synthesis 1977, 111.
- [35] *A. C. Cope, D. C. McLean & N. A. Nelson*, J. Amer. chem. Soc. 77, 1628 (1955).
- [36] *J. G. Traynham, D. W. B. Stone & J. C. Convillon*, J. org. Chemistry 32, 510 (1967).
- [37] *R. S. H. Liu*, J. Amer. chem. Soc. 89, 112 (1967).
- [38] *P. S. Wharton & G. O. Spessard*, J. org. Chemistry 37, 548 (1972).
- [39] *W. G. Dauben & J. Ipaktschi*, J. Amer. chem. Soc. 95, 5088 (1973).
- [40] *J. D. Warren & R. J. Clark*, Inorg. Chemistry 9, 373 (1970); vgl. auch *M. Anderson Busch & R. J. Clark*, *ibid.* 14, 219 (1975).
- [41] *R. B. Turner & W. R. Meador*, J. Amer. chem. Soc. 79, 4133 (1957).
- [42] *N. L. Allinger & J. T. Sprague*, J. Amer. chem. Soc. 94, 5734 (1972).
- [43] *O. Ermer & S. Lifson*, J. Amer. chem. Soc. 95, 4121 (1973).
- [44] *F. R. Hartley*, Chem. Rev. 73, 163 (1973); *R. G. Salomon & J. K. Kochi*, J. Amer. chem. Soc. 95, 1889 (1973).
- [45] *S. Komiya & J. K. Kochi*, J. organomet. Chemistry 135, 65 (1977).