

Preliminary communication

Reaktionen gespannter C–C-Einfachbindungen mit Übergangsmetallen III★. Die Reaktionen des Bicyclo[3.1.0]hex-2-en und Bicyclo[4.1.0]hept-2-en mit Dieisenenneacarbonyl, sowie die Reaktion des Cyclo-C₇H₉Fe(CO)₃⁺BF₄⁻ mit Natrium-tetrahydroboranat

RUDOLF AUMANN

Organisch-Chemisches Institut der Universität, 44 Münster, Orleans-Ring 23 (Deutschland)

(Eingegangen den 10. November 1972)

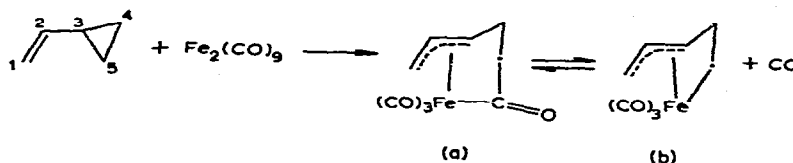
SUMMARY

The structures and reactivities of novel 1,2,3,5-*h*⁴-pentenediyl-Fe(CO)₃ compounds, obtained from vinylcyclopropane systems and Fe₂(CO)₉, as well as from pentadienyl-Fe(CO)₃⁺ and H⁻ are discussed.

Vinylcyclopropan-Systeme, in denen die Kohlenstoffatome C¹, C², C³, C⁵ in *cisoider* Konformation angenähert koplanaar angeordnet sind, reagieren mit Fe₂(CO)₉ unter disrotatorischer Öffnung der C³–C⁵-Bindung des Cyclopropanrings zu Eisenheterocyclen (a), die in reversibler Reaktion (1) zu 1,2,3,5-*h*⁴-Penten-di-yl-Fe(CO)₃-Systemen (b) und

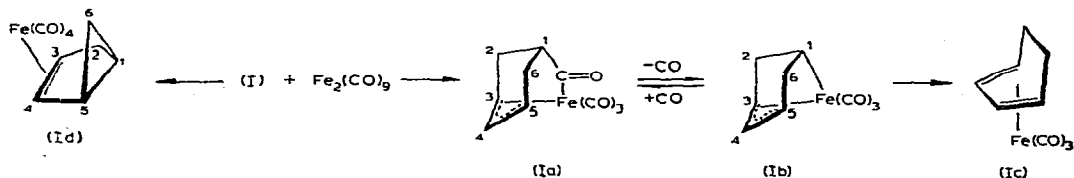


Kohlenmonoxid zerfallen. Die Allgemeingültigkeit dieses erstmals am Bullvalen², später an anderen polycyclischen Kohlenwasserstoffen^{3–5} nachgewiesenen Reaktionsverlaufs wurde anhand zahlreicher Beispiele belegt.



★ Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. II. Mitteilung dieser Reihe: Ref. 1.

Es wird nunmehr über vergleichende Untersuchungen an bicyclischen Vinylcyclopropan-Systemen, dem Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (I)¹⁰ sowie dem Bicyclo[4.1.0]hept-2-en (II)¹¹ berichtet.

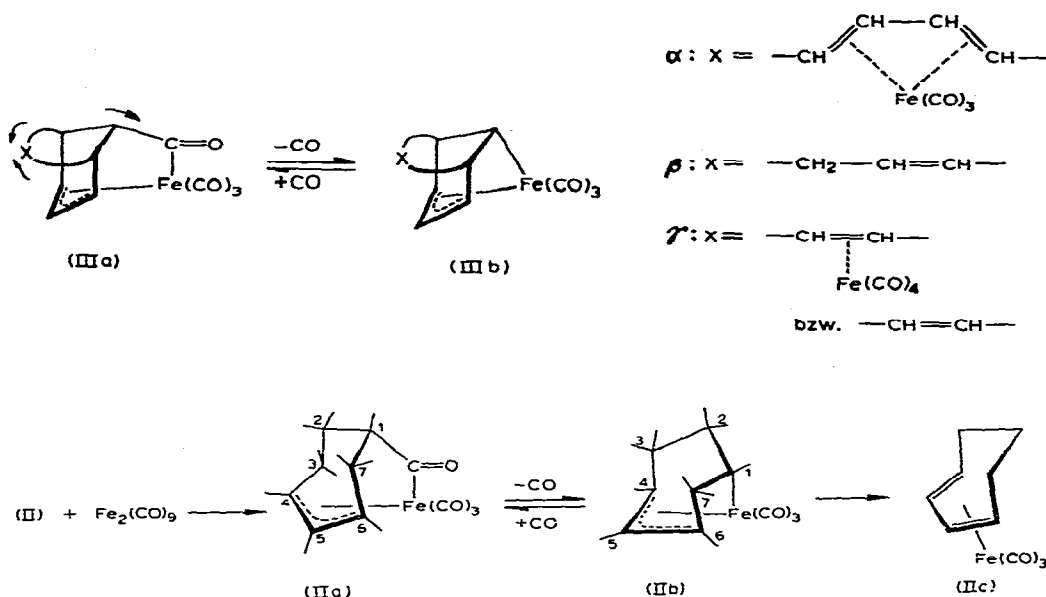


(I) gibt bei der Umsetzung mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Äther (30° ; 40 Stdn.) zwei gelbe, isomere Verbindungen (Ia) und (Id) (10/1; Gesamtausbeute 85%) der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FeO}_4$ (m/e 248), die sich säulenchromatographisch (Kieselgel/Benzol) trennen lassen. Durch Sublimation (40° ; 0.01 mm) und Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1/20) kann (Ia) in Form 2–3 cm langer, blassgelber Kristalle (Fp. $99\text{--}101^\circ$) analysenrein erhalten werden. IR: endständige Carbonylgruppen (in Hexan) $2063, 2005\text{ cm}^{-1}$; Brückencarbonylgruppe (in KBr) 1670 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ ★: $\tau 5.57$ (H^4), 5.98 ($\text{H}^{3,5}$), 7.89 (H^1), 8.97 ($\text{H}^{2a,2b}$; $\text{H}^{6a,6b}$). Verbindungen mit den für (Ia) charakteristischen Strukturelementen wurden auch vom Isobullvalengerüst³ (Kristallstruktur⁶) und von substituierten Bicyclo[3.1.0]hex-2-enen⁷ abgeleitet. Die bei der Reaktion von (I) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in geringer Menge entstehende Verbindung (Id) lässt sich als gelbes, luftempfindliches Öl isolieren. $^1\text{H-NMR}$ ★: $\tau 6.38$ (H^4), 7.18 (H^3), 7.90 ($\text{H}^{2a,2b}$), 8.52 (H^1), 9.16 (H^5), 9.38 (H^6exo), 10.25 (H^6endo). Die Stellung des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Restes (*exo* bzw. *endo*) konnte durch physikalische Messungen nicht bestimmt werden. Da bei der thermischen Zersetzung von (Id) ($t_{1/2}$ bei 30° ca. 2 Tage) in überwiegendem Mass (I) und nur spurenweise (Ia) gebildet werden, ist anzunehmen, dass es sich um die *endo*-Verbindung handelt.

(Ia) zerfällt in *n*-Decanlösung bei 130° ($t_{1/2}$ ca. 4 Stdn.) unter Abscheidung eines Äquivalents Kohlenmonoxid und Protonenwanderung ($\text{C}^2 \rightarrow \text{C}^1$ oder $\text{C}^2 \rightarrow \text{C}^5$) zu (Ic) (identifiziert durch Vergleich der physikalischen Daten mit authentischem Material⁸), vermutlich über (Ib). Die Reversibilität der Reaktion (1) konnte eindeutig an Systemen (III) demonstriert werden, in denen C^2 und C^6 des ursprünglichen Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-Systems durch vier- und dreigliedrige Kohlenstoffketten miteinander verknüpft sind^{3b}

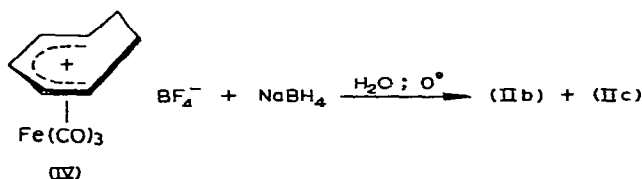
Die geringfügigen, durch Variation der Kettenlänge erreichbaren Konformationsänderungen des Sechsringsystems sind hinreichend dafür, dass (IIIa α) und (IIIa β) bereits in siedendem Hexan unter Abspaltung eines Äquivalents Kohlenmonoxid quantitativ zu (IIIb α) bzw. (IIIb β) zerfallen. Die Rückreaktion erfolgt bei 25° , 1 Atm. Kohlenmonoxid. (IIIa γ) hingegen zerfällt unter Normaldruck von CO spontan zu (IIIb γ) und CO ^{3b}.

★ 10%ige C_6H_6 -Lösung; 100 MHz; 30° ; int.TMS; Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente.



Der Einfluss der Ringkonformation auf die Gleichgewichtslage der Reaktion (1) wird beim Vergleich der Systeme (I) mit (II) deutlich. (II) gibt bei Umsetzung mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Äther (30° ; 40 Std.) in 75% Ausbeute eine gelbe, leichtflüchtige Verbindung (IIb) der Zusammenstellung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FeO}_3$ (m/e 234), die durch Säulenchromatographie (Pentan/Kieselgel), Sublimation (30° ; 0.01 mm) und Umkristallisieren aus Methanol (-60°) analysenrein erhalten wurde (Fp.: $61-63^\circ$). IR: endständige Carbonylgruppen (in Hexan) $2048, 1996, 1988 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ *: τ 5.45 (H^4), 6.25 ($\text{H}^{5,6}$), 7.45 (H^{7a} pseudoäquatorial), 7.9–8.3 sowie 8.75 ($\text{H}^{2a,2b}$; $\text{H}^{3a,3b}$; H^{7b}), 8.96 (H^1).

Überraschenderweise lässt sich (IIb) in 10–30 g Mengen durch portionsweises Eintragen von (IV) in eine mit Äther überschichtete 10%ige NaBH_4 -Lösung (0°) als Hauptprodukt (66%) neben (IIc) (33%; Gesamtausbeute ca. 90%) gewinnen, sodass diese interessante Verbindung zum Studium chemischer Reaktionen nunmehr bequem zugänglich ist¹². Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu Untersuchungen anderer Autoren⁹, die bei dieser Umsetzung scheinbar ausschliesslich (IIc) erhielten.



* 10%ige C_6H_6 -Lösung; 100 MHz; 30° ; int. TMS; Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente.

Lässt man auf eine 20%ige Pentanlösung von (IIb) Kohlenmonoxid (100 Atm., 20°; 6 Tage) einwirken, so scheiden sich 2–4 cm lange, blassgelbe Kristalle der Verbindung (IIa) $C_{11}H_{10}FeO_4$ (m/e 262) ab. Die Kristalle sind bei -15° unter Stickstoffatmosphäre monatelang beständig, sie zerfallen jedoch ab 20° im Vakuum (12 mm), ab 30° in Lösung unter Normaldruck zu der leichtflüchtigen Verbindung (IIb) und Kohlenmonoxid. (IIb) zeigt dementsprechend keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erwärmen ab 60° allmählich. IR: endständige Carbonylgruppen (in mit CO gesättigter Hexanlösung) 2063, 2003 cm^{-1} ; Brückencarbonylgruppe (KBr) 1635 cm^{-1} . 1H -NMR-Spektrum (10%ige C_6H_6 -Lösung; 100 MHz; 6° ; int.TMS; Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente) τ 5.41 (H^4), 5.93 (H^5), 6.15 (H^6), 7.9–8.4 sowie 8.75 (H^1 ; $H^{2a,2b}$; H^{3b} ; $H^{7a,7b}$), 9.49 (H^{3a} pseudoaxial)*.

Ähnlich wie (Ib) isomerisiert auch (IIb) beim Erwärmen unter Wanderung eines H-Atoms ($C^7 \rightarrow C^1$ oder $C^3 \rightarrow C^1$ oder $C^7 \rightarrow C^4$) zum Dienkomplex (IIc) ($t_{1/2}$ in C_6H_6 -Lösung bei 120° ca. 15 Std.)

LITERATUR

- 1 R. Aumann und B. Lohmann, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) C51.
- 2 R. Aumann, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 175; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 10 (1971) 188
- 3 (a) R. Aumann, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 176, 177; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 10 (1971) 189, 190
(b) R. Aumann, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 583; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 11 (1972) 522
- 4 R.M. Moriarty, C.-L. Yeh und K.C. Ramey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6709, sowie R.M. Moriarty, persönliche Mitteilung.
- 5 A. Eisenstadt, *Tetrahedron Letters*, (1972) 2005.
- 6 A.H.-J. Wang, J.C. Paul und R. Aumann, in Vorbereitung
- 7 R. Aumann und K. Fröhlich, unveröffentlicht
- 8 R. Burton, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 594
- 9 M.A. Hashmi, J.D. Munro, P.L. Pauson und J.M. Williamson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 240
- 10 P.K. Freeman, M.F. Grostic und F.A. Raymond, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 771
- 11 W. Wittig und F. Winkler, *Chem. Ber.*, 97 (1969) 2146
- 12 R. Aumann, unveröffentlicht

* Aus Modellbetrachtungen geht hervor, dass der Einbau von Kohlenmonoxid in die Fe–C¹-Bindung ein "Umklappen" des Ringsystems (wie dies im Formelbild angedeutet ist) zur Folge hat, wobei H^{3a} in unmittelbare Metallnähe gelangt und dadurch entsprechend stark abgeschirmt wird.