

Preliminary communication

ZUR BILDUNGSWEISE VON FULVENKOMPLEXEN AUS SPIRO[2.4]-HEPTADIEN UND SPIRO[4.4]NONADIEN MIT $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

PETER EILBRACHT* und ULRICH MAYSER

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

(Eingegangen den 12. Mai 1977)

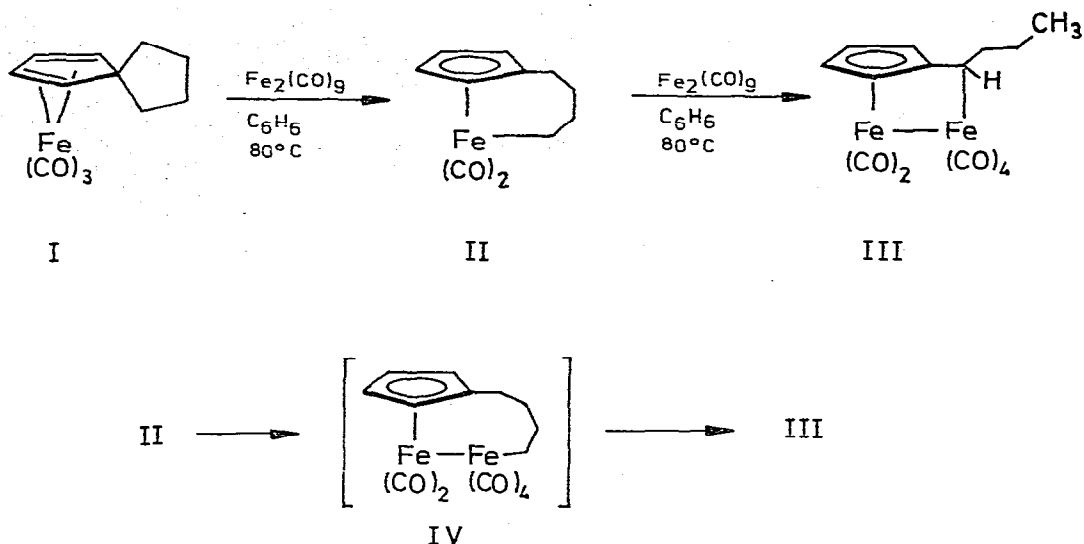
Summary

Bridged σ -alkyl- and σ -acyl- π -cyclopentadienyldicarbonyliron complexes derived from spiro[4.4]nonadiene and spiro[2.4]heptadiene are transformed to diiron fulvene complexes by $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. A reaction path via insertion of a $\text{Fe}(\text{CO})_4$ unit into the iron-carbon bond is postulated and supported by isolation of a corresponding dinuclear alkyl complex.

Bei der Umsetzung des η^4 -Spiroonadien-tricarbonyl-eisens I mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in siedendem Benzol entsteht unter CC-Bindungsspaltung neben dem überbrückten Butylcyclopentadien-diyl-Komplex II in geringen Mengen auch der zweikernige Propylfulven-Komplex III [1]. Um Kenntnis zur Bildungsweise dieser letzteren Verbindung zu erhalten und eventuelle Analogien zu der ebenfalls unter Bildung eines Fulvenkomplexes ablaufenden Umsetzung des Spiroheptadiens V mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [2] zu erkennen, haben wir diese Reaktionen näher untersucht.

Der überbrückte Alkylkomplex II lässt sich in siedendem Benzol mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in den Fulvenkomplex III* überführen (äquimolarer Ansatz, 1.5 h, 60% Ausbeute bezogen auf Umsatz). Damit kann das bei der Umsetzung von I mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ beobachtete Nebenprodukt III als direktes Folgeprodukt aus II angesehen werden. Als Reaktionsweg postulieren wir die Einschiebung einer $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit in die Eisen-Kohlenstoff-Bindung von II. Der resultierende zweikernige Alkylkomplex IV würde sich dann unter H-Verschiebung in den stabileren Fulvenkomplex III umlagern. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen gelang es jedoch bisher nicht, dieses hypothetische Zwischenprodukt IV nachzuweisen. Eine Stütze für den angenommenen

* Die Verbindung III wurde kürzlich auch von Stone und Mitarbeitern [3] bei der Umsetzung von 6-Propenylfulven mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erhalten.

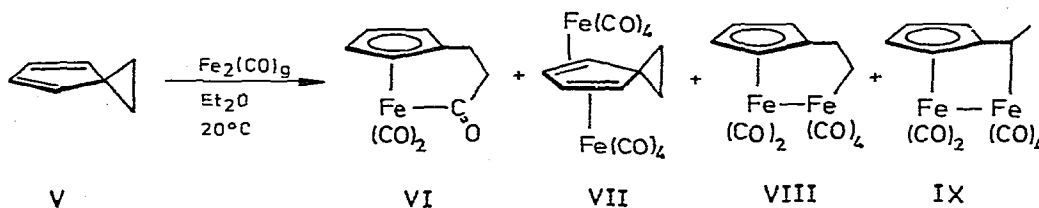


Reaktionsverlauf ergibt sich dagegen aus analogen Beobachtungen am Spiroheptadien V.

Der gespannte Kohlenwasserstoff V bildet mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Ether bei Raumtemperatur den überbrückten Acylkomplex VI [4] sowie den Methylfulvenkomplex IX [2]. Aus dem Reaktionsgemisch dieser Umsetzung konnten wir noch zwei weitere, thermolabile Produkte isolieren, die sich in Lösung schon bei Raumtemperatur in den Fulvenkomplex IX umwandeln: Einmal den gelben Bis(tetracarbonyl-eisen)-Komplex VII des Spiroheptadiens und weiter den roten zweikernigen Alkylkomplex VIII*.

Die thermische Labilität von VIII, seine leichte Umwandlung in den Fulvenkomplex IX und der Befund, dass auch der Acylkomplex VI unter der Einwirkung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei gleichen Reaktionsbedingungen in den Fulvenkomplex IX überführt wird, legen einen Reaktionsablauf über die Alkylverbindung VIII nahe.

Die hier beschriebene Umwandlung von σ -Alkyl- und σ -Acyl- π -cyclopentadienyl-Komplexen unter der Einwirkung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter Spaltung der



*DePuy und Mitarbeiter [2] hatten bei der Umsetzung von V unter den gleichen Bedingungen ein rotes, labiles Reaktionsprodukt isoliert, das sehr ähnliche spektroskopische Eigenschaften besitzt, wie der von uns gefundene Komplex VIII. Die Autoren hatten dieser Verbindung jedoch die Struktur VII zugeschrieben. Die von uns isolierte Verbindung VII unterscheidet sich in ihren spektroskopischen Daten signifikant (vgl. Tabelle 1).

TABELLE 1

ANALYTISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER ZWEIKERNIGEN KOMPLEXE III, VII UND VIII

III [3]:	Schmp. 59°C, rote Krist. Ber.: C, 45.05; H, 3.02; gef.: C, 44.99, H, 2.82%. MS (70 eV): m/e 400 (M^+ , ^{56}Fe). IR (CCl_4): $\nu(\text{CO})$ 2070, 1995, 1975 und 1940 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ -(100 MHz) (C_6D_6): δ 4.26 (m, 2 H), 3.66 (m, 1 H), 3.42 (m, 1 H), 2.29 (dd, 3.5/11.0 Hz, 1 H), 1.8 (m, 2 H), 1.4 (m, 2 H), 0.89 ppm (t, 7.0 Hz, 3 H). UV (n-Hexan): λ_{max} (log ϵ): 269 (4.02), 320s (3.81), 346s (3.76), 489 nm (2.90).
VII:	Schmp. 65–66°C, gelbe Nadeln. Ber.: C, 42.10; H, 1.88; gef.: C, 42.21, H, 1.87%. MS (70 eV): m/e 428 (M^+ , ^{56}Fe). IR (CCl_4): $\nu(\text{CO})$ 2071, 2002, 1971 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ -(100 MHz) (C_6D_6 , +6°C): δ 0.7–1.2 (m, 4 H), 2.96 (d, 2 H), 4.25 ppm (d, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 27.0 (CH_2), 41.0 (C^1), 70.1 und 74.3 ($\text{C}^2\text{—C}^5$), 213.6 ppm (CO). UV (n-Hexan): λ_{max} (log ϵ) 249s (4.29), 305 nm (4.25).
VIII:	Schmp. (Zers.) 87–89°C, tiefrote Nadeln. Ber.: C, 41.98; H, 2.16; gef.: C, 42.05; H, 2.02%. MS (70 eV): m/e 372 (M^+ , ^{56}Fe). IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 2070, 2005, 1985 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ -(100 MHz) (C_6D_6 , 6°C): δ 1.18 (t, 2 H), 2.32 (t, 2 H), 3.74 (t, 2 H), 4.05 ppm (t, 2 H). UV (n-Hexan): λ_{max} (log ϵ) 382 (3.88), 501 nm (3.00).

Eisen–Kohlenstoff-Bindung ist nicht auf die überbrückten Systeme II und VI beschränkt. Nichtüberbrückte Analoga dieses Typs, beispielsweise das Cyclopentadienyl-methyl-dicarbonyl-eisen oder die entsprechende Ethyl-Verbindung werden in siedendem Benzol mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter vollständiger Abspaltung der Alkylgruppe in Bis(cyclopentadienyl)-tetracarbonyl-dieisen umgewandelt. Eine Stabilisierung zum Fulvenkomplex kann hier nicht eintreten.

Dank

Herrn Prof. Dr. K. Hafner danken wir für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

Literatur

- 1 P. Eilbracht und P. Dahler, *J. Organometal. Chem.*, 135 (1977) C23.
- 2 C.H. DePuy, V.M. Kobal und D.H. Gibson, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 266.
- 3 J.D. Edwards, S.A.R. Knox und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 1813.
- 4 P. Eilbracht, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1429.