

Journal of Organometallic Chemistry, 160 (1978) 241–253
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REAKTIONEN GESPANNTER CC-EINFACHBINDUNGEN MIT ÜBERGANGSMETALLEN

XVIII *. ZWISCHENSTUFEN EINER METALLINDUZIERTEN VINYL-CYCLOPROPAN—CYCLOPENTEN-UMLAGERUNG IN DER 4,5-HOMOTROPILIDEN-REIHE **

RUDOLF AUMANN *, HEINZ AVERBECK

*Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Orléans-Ring 23, 4400 Münster
(B.R.D.)*

und CARL KRÜGER

*Max Planck Institut für Kohlenforschung, Lembkestrasse 5, 4330 Mülheim/Ruhr (B.R.D.)
(Eingegangen den 30. Mai 1978)*

Summary

The metal-induced vinylcyclopropane—cyclopentene rearrangement in the 4,5-homotropilidene series involves successive cleavage of two bonds of the cyclopropane ring in the ligand sphere of a $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ unit. The reaction has been studied by use of a reaction model in which the intermediates II, IV and V could be isolated and fully characterized. II and IV exhibit an interesting fluxional behavior.

Zusammenfassung

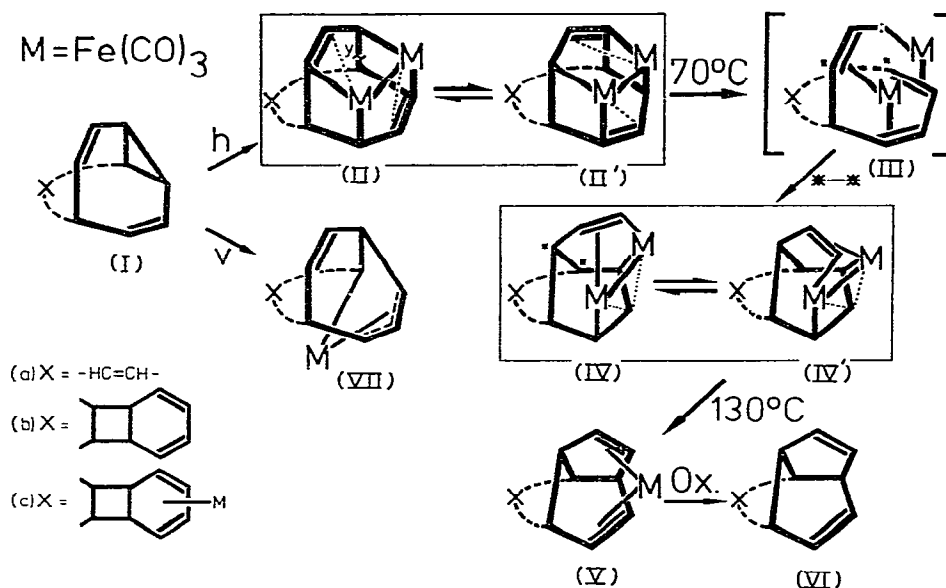
Die metallinduzierte Vinylcyclopropan—Cyclopenten-Umlagerung in der 4,5-Homotropiliden-Reihe verläuft unter stufenweiser Spaltung zweier Bindungen des Cyclopropanrings in der Ligandensphäre einer $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Einheit. Der Reaktionsverlauf konnte an einer Modellreaktion aufgeklärt werden, bei der die Zwischenstufen II, IV und V isoliert und charakterisiert wurden. II und IV sind wegen ihrer fluktuierenden Strukturen von besonderem Interesse.

* XVII. Mitteilung s. Lit. [1].

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet.

Einleitung

Umlagerungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluss von Übergangsmetall-Katalysatoren werden häufig beobachtet. Selten jedoch sind verbindliche Aussagen über ihren Mechanismus möglich, falls mehrere Zwischenstufen durchlaufen werden, die sich wegen ihrer Instabilität der Charakterisierung entziehen. Informativ sind daher Modellreaktionen, anhand deren Teilschritte eines katalytischen Cyclus an geeigneten metallorganischen Systemen studiert werden. Wir berichten über eine metallinduzierte Vinylcyclopropan—Cyclopenten-Umlagerung I \rightarrow VI in der 4,5-Homotropiliden-Reihe, bei der die metallorganischen Zwischenstufen II, IV und V isoliert und charakterisiert wurden.



Ergebnisse und Diskussion

Durch Umsetzung der 4,5-Homotropiliden-Systeme I mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erhält man in konkurrierender Reaktion die Komplexe II und VII durch Komplexbildung von sechs C-Atomen der Homotropiliden-Einheit (h) an eine $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ - bzw. vier C-Atomen einer Vinylcyclopropan-Einheit (v) an eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe. Die Reaktion ist reversibel. Beim Erwärmen in Gegenwart labilisierender Liganden, wie Kohlenmonoxid, zerfallen II und VII unter Rückbildung des stabilen Homotropiliden-Systems I [2]. Cyclische Ketone werden dabei nicht gebildet [2b].

Die Enantiomeren von II und IV sind auf der NMR-Zeitskala nicht konfigurationsstabil. Obwohl die Kristallstruktur-Daten von II (s.u.) auf eine C_2 -Symmetrie der Verbindung hinweisen, entsprechen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von IIa bis -130°C ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CHFCl}_2$ 1/1) denen einer spiegelbildlich gemittelten Struktur. Das untere Grenzspektrum konnte also nicht "ausgefroren" werden. Bei Raumtemperatur deutet sich ein Austausch der axialen mit den äquatorialen Carbonylgruppen durch eine Verbreiterung der ^{13}CO -Signale an. Bei

stärkerem Erwärmen (50–70°C) oder bei Bestrahlen mit UV-Licht isomerisiert II glatt zu IV unter oxidativer Addition der im Formelbild mit y gekennzeichneten Bindung, vermutlich über eine Carben-Zwischenstufe III.

Bemerkenswert ist die fluktuierende Struktur von IV, bei der durch reversible Wanderung der Vinylengruppe die Bindungsverhältnisse an beiden Eisenatomen auf der NMR-Zeitskala rasch spiegelbildlich vertauscht werden. Bei 130°C zerfällt IV unter Abspaltung eines Metallrests quantitativ zu V. Diese Reaktion läuft sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von freiem Kohlenmonoxid ab. Aus V lässt sich durch oxidative Zersetzung mit FeCl_3 der Kohlenwasserstoff VI freisetzen. Die Bruttoreaktion $\text{I} \rightarrow \text{VI}$ entspricht somit einer Vinylcyclopropan–Cyclopenten-Umlagerung, wie man sie an Ia z.B. auch photochemisch erreichen kann. Der Verlauf der photochemisch induzierten Isomerisierung $\text{I} \rightarrow \text{VI}$ ist nicht geklärt [3]. Bei der von uns untersuchten metallinduzierten Isomerisierung hingegen konnte die Potential-Hyperfläche durch Charakterisierung von Zwischenstufen abgetastet werden.

Entscheidend für den Reaktionsverlauf ist die Konstitution der von I abgeleiteten Primärkomplexe. Die Isomerisierung $\text{I} \rightarrow \text{VI}$ lässt sich nicht über die Zwischenstufe VII erreichen. Die Thermolyse von VII liefert ein Gemisch aus drei Komponenten, von denen keine mit den hier diskutierten Verbindungen identisch ist.

Darstellung und Strukturaufklärung der Verbindungen

Bullvalen Ia gibt bei Umsetzung mit Cyclohexen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ die Verbindung IIa [4] (Fig. 1, Tabelle 1).

Die Geometrie dieser Verbindung wird durch eine nicht kristallographisch bedingte zweizählige Achse senkrecht zum Fe–Fe-Vektor, die Doppelbindung

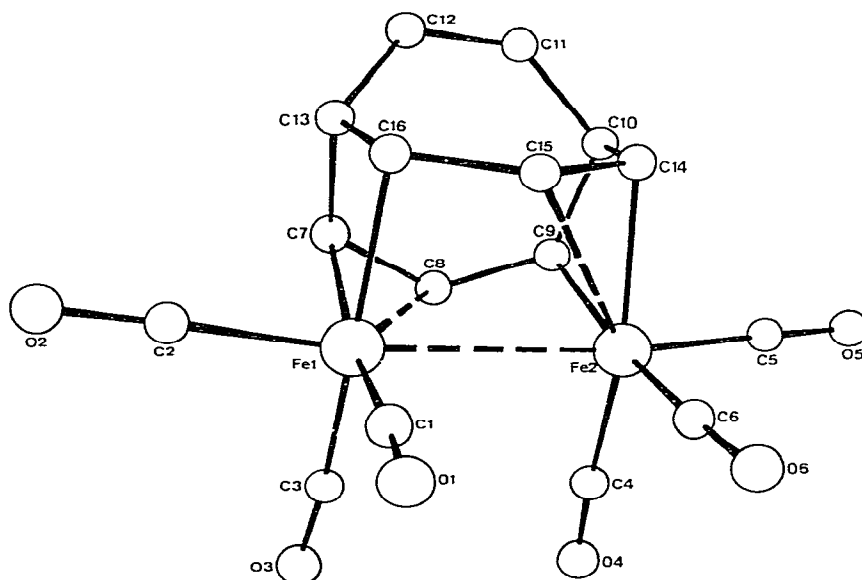


Fig. 1. Molekülgeometrie und Numerierungsschema der Atome von IIa.

TABELLE 1

KRISTALLDATEN

Summenformel: $C_{16}H_{10}Fe_2O_6$

Mol.-Masse = 409.95

 $a = 12.8499(9)$ $b = 7.6474(6)$ $c = 15.8057(9)$ $\beta = 89.653(5)$ $V = 1553.2$ $Z = 4$ $D_x = 1.753 \text{ g cm}^{-3}$ Raumgruppe $P2_1/c$

Nonius-CAD-4-Diffraktometer

Wellenlänge Mo-K α 0.71069 Å mit Graphit-Monochromator, 3013 Reflexe hkl , $\bar{h}kl$ gemessen, zu 2686 gemittelt, davon 670 als unbeobachtet bezeichnet ($I/\sigma(I) \leq 2.0$)

Direkte Methode

 $R = 0.031$ ($R_w = 0.037$) einschliesslich Verfeinerung der Wasserstoff-Atomparameter ^a^a Zur Mess- und Rechenmethode s. [9]. Eine Liste der Strukturparameter ist von den Autoren (C.K.) auf Wunsch erhältlich.

C(11)—C(12) halbierend, bestimmt. Die sich so als paarweise vergleichbar ergebenden Abstände und Winkel sind in Tab. 2 wiedergegeben *. Die Ligandenanordnung um beide Eisenatome ist verzerrt oktaedrisch, wobei apikale Positionen durch eine Fe—Fe-Bindung (2.833) sowie zwei Carbonylgruppen charakterisiert sind. Beide apikalen Fe—C-Bindungen (Fe(1)—C(2) 1.772, Fe(2)—C(5) 1.773) sind gegenüber den äquatorialen Fe—C-Bindungen verkürzt. Die durch letztere beschriebenen Ebenen (Fe(1) C(1) C(3), Fe(2) C(4) C(6)) bilden einen Interplanarwinkel von 2.96° . Der formal als Sechselektronen-Donor anzusehende Ligand überbrückt die Fe—Fe-Einheit derart, dass eine Formulierung im Sinne von IIa unter Annahme je einer π -Bindung (Fe(1)—C(7) C(8), Fe(2)—C(14)



(IIa)



(IIa')

C(15) sowie einer σ -Bindung (Fe(1)—C(16), Fe(2)—C(9)) und weiterhin einer Fe—Fe-Bindung gerechtfertigt erscheint. Letztere ist, bedingt durch die sterischen Gegebenheiten des Liganden, extrem aufgeweitet (normal etwa 2.52 **). Ein unsymmetrisch verbrückender Bindungsanteil durch C(8) (bzw. analog durch C(15) (Fe(1)—C(8) 2.463, jedoch Fe(2)—C(8) 2.658) im Sinne der Formulierung IIa' kann aus Abstandsbetrachtungen nicht völlig ausgeschlossen werden.

Die Reaktion von Ib mit $Fe_2(CO)_9$ in Ether führt primär unter Metallierung des Cyclohexadienrings in *exo*-Position zu Ic [5a], dessen Struktur kristallographisch gesichert ist [5b]. Bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel verläuft die Metallierung sehr langsam und es werden neben Ic geringe Mengen

* Atomkoordinaten mit Standardabweichungen und thermische Parameter sind von Autor (C.K.) auf Wunsch erhältlich.

** Vergleichsmittelwert aus etwa 100 bekannten Strukturen mit Fe—Fe-Bindung.

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE (10^{-10} m) UND WINKEL ($^\circ$), STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN

Fe(1)—Fe(2)	2.833(1)		
Fe(1)—C(2)	1.772(4)	C(2)—O(2)	1.145(4)
Fe(2)—C(5)	1.773(3)	C(5)—O(5)	1.140(4)
Fe(1)—C(3)	1.810(4)	C(3)—O(3)	1.138(4)
Fe(2)—C(6)	1.803(3)	C(6)—O(6)	1.143(4)
Fe(1)—C(1)	1.805(4)	C(1)—O(1)	1.138(4)
Fe(2)—C(4)	1.800(4)	C(4)—O(4)	1.143(5)
Fe(1)—C(8)	2.463(3)	C(7)—C(8)	1.402(5)
Fe(2)—C(15)	2.467(4)	C(14)—C(15)	1.403(5)
Fe(1)—C(7)	2.133(3)		
Fe(2)—C(14)	2.131(4)		
Fe(1)—C(16)	2.133(2)	C(15)—C(16)	1.426(5)
Fe(2)—O(9)	2.111(3)	C(8)—C(9)	1.425(5)
Fe(1)—D(1)	2.195	C(10)—C(11)	1.522(5)
Fe(2)—D(2)	2.196	C(12)—C(13)	1.509(5)
		C(11)—C(12)	1.310(6)
C(2)—Fe(1)—Fe(2)	171.9(1)	C(3)—Fe(1)—C(16)	168.3(1)
C(5)—Fe(2)—Fe(1)	170.7(1)	C(6)—Fe(2)—C(9)	168.1(2)
C(1)—Fe(1)—Fe(2)	88.2(1)	C(3)—Fe(1)—Fe(2)	94.1(1)
C(4)—Fe(2)—Fe(1)	87.9(1)	C(6)—Fe(2)—Fe(1)	94.1(1)
C(1)—Fe(1)—C(2)	93.7(2)	C(1)—Fe(1)—C(3)	93.7(1)
C(4)—Fe(2)—C(5)	95.1(2)	C(4)—Fe(2)—C(6)	93.1(2)
C(2)—Fe(1)—C(3)	93.7(2)	C(1)—Fe(1)—C(16)	97.7(1)
C(5)—Fe(2)—C(6)	94.5(2)	C(4)—Fe(2)—C(9)	98.2(2)
C(16)—Fe(1)—Fe(2)	83.5(1)	C(2)—Fe(1)—C(16)	88.5(1)
C(9)—Fe(2)—Fe(1)	82.8(1)	C(5)—Fe(2)—C(9)	88.0(1)
C(1)—Fe(1)—D(1)	160.9	D(1)—Fe(1)—C(2)	103.8
C(4)—Fe(2)—D(2)	160.1	D(2)—Fe(2)—C(5)	103.2
D(1)—Fe(1)—Fe(2)	73.4	D(1)—Fe(1)—C(3)	92.8
D(2)—Fe(2)—Fe(1)	72.8	D(2)—Fe(2)—C(6)	93.0
Fe(1)—C(16)—C(13)	94.0(2)	Fe(1)—C(16)—C(15)	94.5(2)
Fe(2)—C(9)—C(10)	94.2(2)	Fe(2)—C(9)—C(8)	95.5(2)
Fe(1)—C(7)—C(13)	93.4(2)	Fe(1)—C(7)—C(8)	85.7(2)
Fe(2)—C(14)—C(10)	93.7(2)	Fe(2)—C(14)—C(15)	85.9(2)
Fe(1)—C(8)—C(7)	59.7(2)	Fe(1)—C(8)—C(9)	114.3(2)
Fe(2)—C(15)—C(14)	59.5(2)	Fe(2)—C(15)—C(16)	115.4(2)
C(8)—C(7)—C(13)	122.1(3)	C(7)—C(8)—C(9)	130.1(3)
C(15)—C(14)—C(10)	122.5(3)	C(14)—C(15)—C(16)	130.0(3)
C(8)—O(9)—C(10)	123.3(3)	C(13)—C(12)—C(11)	123.1(3)
C(13)—C(16)—C(15)	123.1(3)	C(10)—C(11)—C(12)	123.8(3)
C(7)—C(13)—C(16)	102.2(3)	C(7)—C(13)—C(12)	114.7(3)
C(14)—C(10)—C(9)	101.8(3)	C(14)—C(10)—C(11)	114.2(3)

(15%) des *endo*-Komplexes Ic' gebildet. Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von Ic und Ic' sind infolge der entarteten Valenzisomerisierung der Homotropiliden-Einheit temperaturabhängig. Fig. 2 zeigt das bei 25°C "gemittelte" ^1H -NMR-Spektrum von Ic.

Ic reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu IIc und VIIc im Verhältnis 9/4. Die Strukturzuordnung von VIIc gelang durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einem ähnlich gebauten, von Ia abgeleiteten Produkt [4], von dem eine Kristallstrukturanalyse vorliegt. Im Einklang damit steht das in Fig. 2 gezeigte ^1H -NMR-Spektrum, das durch Doppelresonanzexperimente analysiert wurde.

Die Carbonylierung von VIIc führt unter reduktiver Eliminierung der π -allyl, σ -gebundenen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe zu Ic. Auch IIc zerfällt unter dem Einfluss von CO rasch zu Ic, vermutlich unter intermediärer Ausbildung eines Ferretans. Die

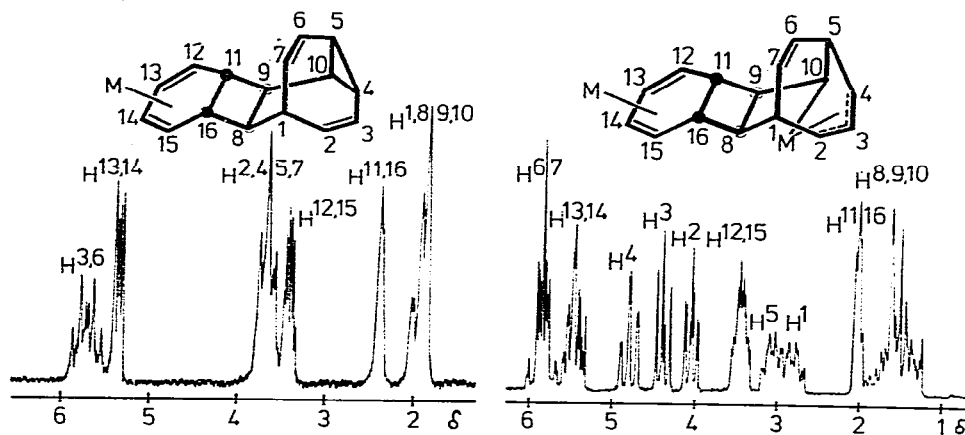


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Ic und VIIc (100 bzw. 90 MHz, CDCl_3 , 25°C). Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente, chemische Verschiebungen in δ -Werten.

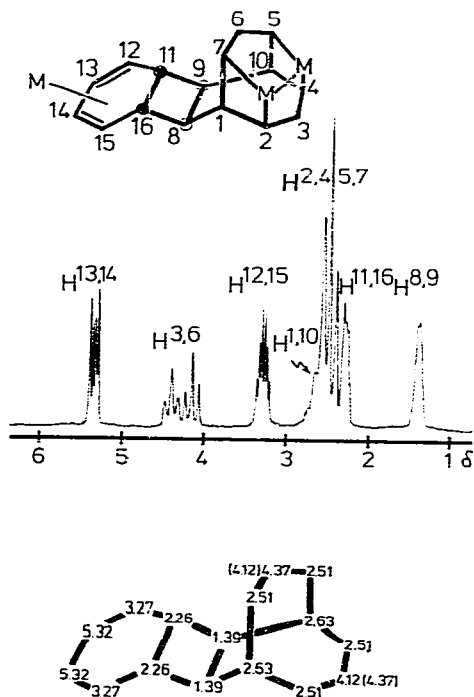


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IIc (100 MHz, CDCl_3). Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente, chemische Verschiebung in δ -Werten.

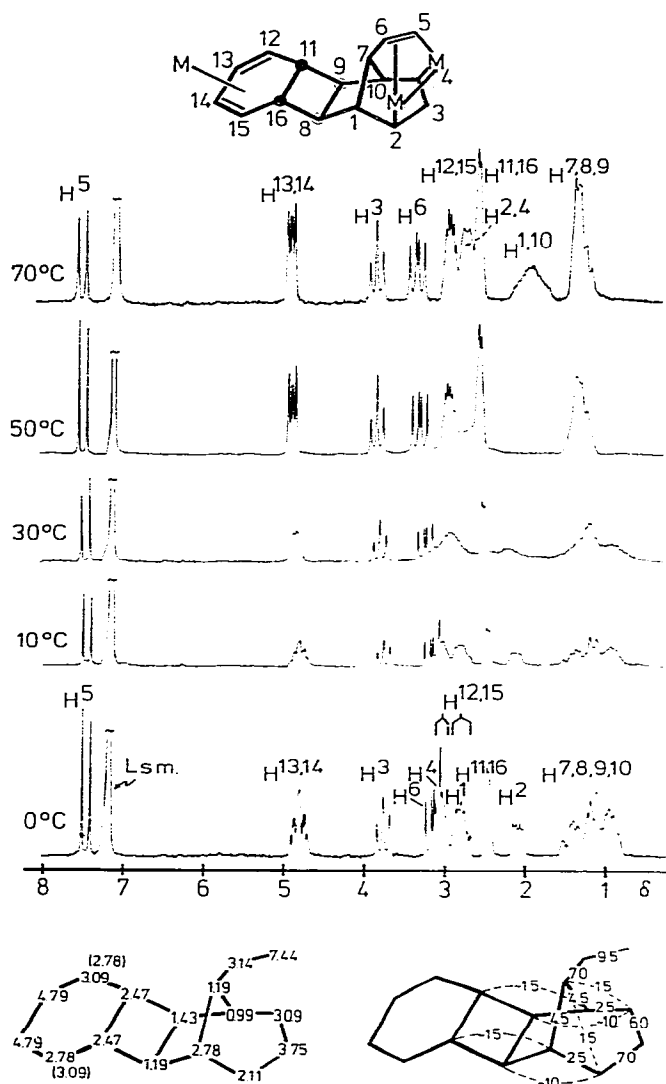


Fig. 4. ^1H -NMR-Spektrum von IVc (90 MHz, C_6D_6) bei verschiedenen Temperaturen. Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente, chemische Verschiebungen in δ -Werten, Kopplungskonstanten in Hz.

Struktur von IIc wurde anhand des ^1H -NMR-Spektrums (Fig. 3), dessen Habitus dem von IIa [4] sehr ähnlich ist, sowie durch Doppelresonanzexperimente bestimmt.

Thermolyse von IIa bzw. IIc bei 70°C liefert die Verbindungen IVa bzw. IVc. Von Verbindung IVc liegt eine Kristallstrukturanalyse vor [5]. Das ^1H -NMR-Spektrum von IVc (Fig. 4) zeigt wie dasjenige des "Scheibenwischer-Komplexes" IVa [4] eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit durch wechselseitige Umlagerung der Enantiomeren $\text{IVc} \rightleftharpoons \text{IV}'\text{c}$. Durch den auf der NMR-Zeitskala raschen Austausch der magnetischen Umgebungen der Protonenpaare 13/14, 12/15, 11/16, 8/9, 1/10 und 2/4 beobachtet man im oberen "Grenzspektrum" bei 70°C eine paarweise Mittelung der entsprechenden Resonanzsignale.

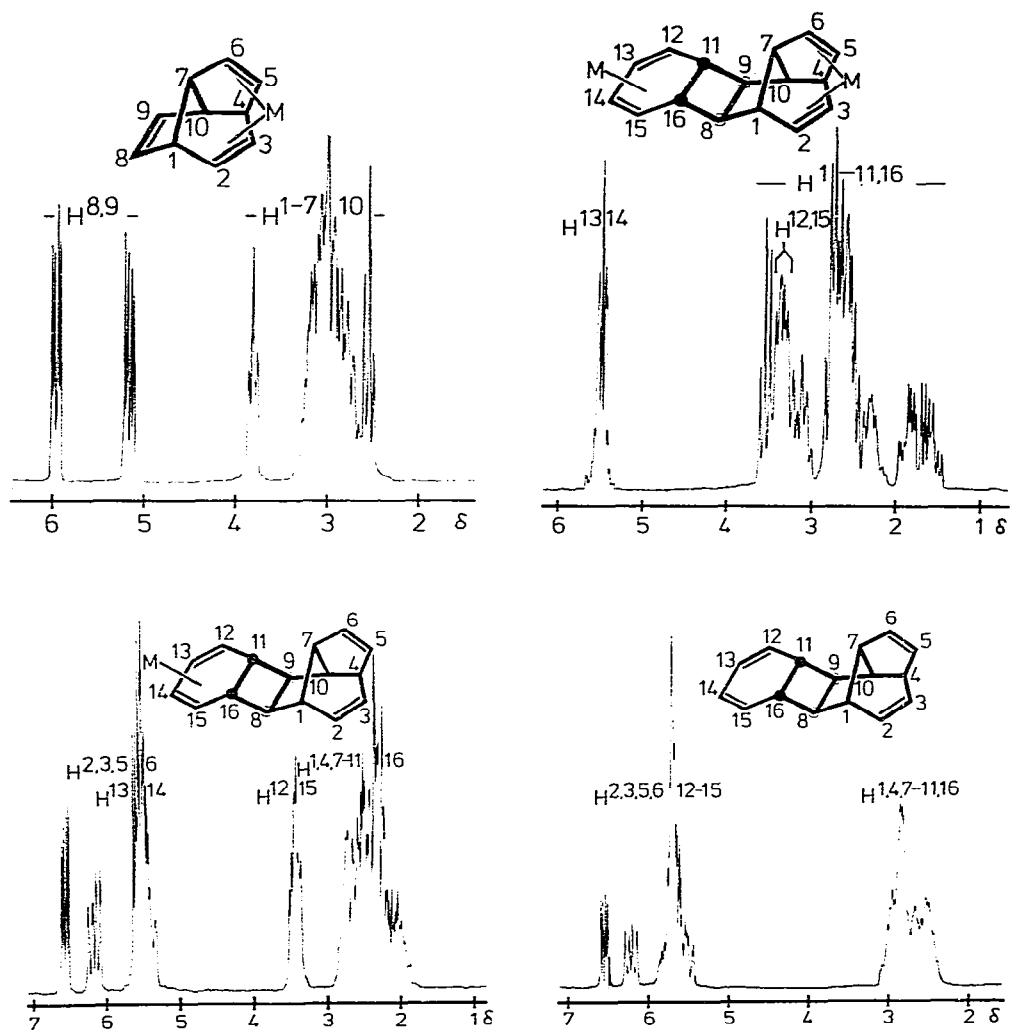


Fig. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Va, Vc, VIc (90 MHz, CDCl_3) und VIb (100 MHz, CDCl_3).

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von IVc zeigt bei -50°C sechs scharfe Resonanzsignale für die Carbonylgruppen der $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Einheit bei δ 217.2*, 214.7, 212.7, 211.1*, 205.8, 205.7* ppm, deren Lage fast identisch mit derjenigen der Signale von IVa ist, sowie ein Signal bei 211.9 ppm für die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe. Drei dieser Linien (durch * gekennzeichnet) werden beim Aufwärmen breit und koaleszieren bei -30°C , während die anderen Signale der $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Gruppe bis 0°C scharf bleiben. Bei $+30^\circ\text{C}$ wird nur noch ein breites Signal bei δ 211.2 ppm beobachtet. Dieses Phänomen zeigt, dass eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe der $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Einheit einen höheren π -Bindungscharakter und damit eine niedrigere Energiebarriere für die freie Rotation besitzt als die andere.

IVa zerfällt bei 130°C quantitativ zu Va. IVc liefert unter diesen Bedingungen ein 1/1.4-Gemisch aus Vc und dem Folgeprodukt VIc. Vc und VIc lassen sich mit FeCl_3 in Ether zu VIb zersetzen. Da die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Ver-

bindungen nur partiell analysiert werden konnten, wurde Va auf unabhängigem Weg aus VIa [7] synthetisiert.

Die spektroskopischen Daten des durch Umsetzung von VIa mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erhaltenen Komplexes sind identisch mit denen des thermischen Isomerisierungsproduktes von IVa. Die Struktur von VIb konnte durch eine photochemische Abbaureaktion bestimmt werden. Bei Photolyse von VIb in einem NMR-Röhrchen aus Quarz kann man anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren seinen Zerfall zu VIa [3] und Benzol verfolgen.

Experimentelles

Verwendete Spektrometer: $^1\text{H-NMR}$: Varian HA 100 und Bruker WH 90; $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WH 90; IR: Perkin-Elmer 421; MS: Varian CH-7.

Ic, IIc, IVc und VIIc durch Umsetzung von Ib mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

3.00 g (14.4 mmol) Ib [8] und 30.00 g (82.5 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in 70 ml trockenem Ether unter Luftausschluss 7 Tage bei Raumtemp. gerührt. Man zentrifugiert die Reaktionslösung, wäscht den Rückstand viermal mit je 20 ml CH_2Cl_2 , dampft ein (20°C/15 Torr) und nimmt mit 20 ml CH_2Cl_2 auf, wobei die Hauptmenge des gebildeten $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ungelöst zurückbleibt. Nach erneutem Zentrifugieren versetzt man diese Lösung mit ca. 100 ml n-Hexan und kühlt auf -30°C . Man erhält so eine rötliche Kristallmischung aus Spuren $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und dem Hauptanteil an IIc und IVc. Ic und VIIc bleiben in der Mutterlauge, die gesondert aufgearbeitet wird. Die Mischung aus IIc und IVc wird in 0.30 g-Portionen an Kieselgel (Woelm neutral, Säule 60×3.5 cm) mit Petrolether chromatographiert. Aus der ersten (nach $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) hellroten Fraktion erhält man insgesamt 1.45 g (16%) IVc in orangen Kristallplättchen. Aus der zweiten Fraktion kristallisieren beim Einengen rote Prismen von IIc in 3.44 g (38%) Ausbeute.

IIc: Schmp. $153-154^\circ\text{C}$ (Zers.) (aus CHCl_3). IR (Hexan) $\nu(\text{CO})$: 2059, 2049, 2018, 1984, 1977, 1972, 1958 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: Fig. 3. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) * (δ , ppm): 212.3 ($\text{Fe}(\text{CO})_3$); 85.9 (C-13,14); 68.3 (C-12,15); 96.4 und 96.2 (C-3,6); 18.7 und 18.1 (C-2,4 und C-5,7); 47.2, 41.0, 36.6 (C-1,8,9,10,11,16). MS (70 eV): m/e 628 (M^+ , 0.5), 600 (1), 572 (3), 544 (6), 516 (3), 488 (16), 460 (39), 432 (79), 404 (63), 376 (22), 348 (17), 320 (36), 318 (22), 266 (24), 264 (31), 242 (51), 196 (32), 190 (36), 186 (100), 184 (23), 168 (34), 162 (49), 160 (33), 134 (79), 84 (25), 56 (30%). Gef.: C, 47.69; H, 2.59. $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{Fe}_3\text{O}_9$ (628.0) ber.: C, 47.82; H, 2.57%.

IVc: Schmp. 167°C (Zers.) (aus CHCl_3); mässig löslich in allen üblichen Lösungsmitteln. IR (Hexan) $\nu(\text{CO})$: 2065, 2049.5, 2028.5, 1989, 1977, 1972 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: Fig. 4. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -50°C) (δ , ppm): 217.2*, 214.7, 212.7, 211.1*, 205.8, 205.7* ($\text{Fe}_2(\text{CO})_6$); 211.9 ($\text{Fe}(\text{CO})_3$); 157.4 (C-5); 86.4*, 85.9* (C-13,14); 68.5*, 67.7* (C-12,15); 88.1, 70.1 (C-3,6); 60.2*, 51.4*, 50.8*, 38.0*, 37.4*, 32.4* (C-1,2,4,8,9,10); 45.4, 37.7 (2C) (C-7,11,16). Die durch * gekennzeichneten Signale werden bei Temperaturerhöhung breiter.

* Die Numerierung der C-Atome wie in den Fig. der zugehörigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren entspricht nicht den IUPAC-Regeln.

MS (70 eV): m/e 600 (1), 572 (11), 544 (19), 516 (6), 488 (18), 460 (28), 432 (38), 404 (39), 376 (28), 320 (46), 298 (25), 294 (25), 292 (45), 266 (40), 264 (59), 262 (23), 242 (74), 190 (54), 186 (80), 184 (31), 162 (74), 160 (43), 143 (100), 78 (29%). Der Molekülpeak $m/e = 628$ konnte nicht beobachtet werden. Gef.: C, 47.96; H, 2.71. $C_{25}H_{16}Fe_3O_9$ (628.0) ber.: C, 47.82; H, 2.57%.

Die in der Mutterlauge verbliebenen Reste von IIc und IVc sind durch Chromatographie an Kieselgel (Woelm neutral, Säule 60×3.5 cm) mit Petrolether leicht von Ic und VIIc abzutrennen, die in einer gemeinsamen gelben Zone vorweglaufen. Durch fraktionierende Kristallisation bei -78°C lassen sich diese beiden Produkte analysenrein isolieren, da Ic (0.60 g, 12%) in kaltem Hexan leicht, VIIc (1.69 g, 24%) hingegen schwer löslich ist.

Ic: gelbe Plättchen vom Schmp. 118°C (aus Hexan) (Lit. [5] 118°C). IR (Hexan) $\nu(\text{CO})$: 2048, 1974.5, 1966 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: Fig. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) (δ , ppm): 212.3 ($\text{Fe}(\text{CO})_3$); 85.9 (C-13,14); 69.3 (C-12,15); 126.7, 126.5 (C-3,6); 75.2 (br) (C-2,4,5,7); 43.2, 39.1, 28.2 (C-1,8,9,10,11,16). MS (70 eV): m/e 348 (M^+ , 1), 320 (24), 292 (29), 264 (36), 190 (18), 186 (75), 184 (34), 162 (47), 160 (33), 148 (41), 147 (17), 134 (100), 56 (19%). Gef.: C, 65.71; H, 4.84. $C_{19}H_{16}FeO_3$ (348.2) ber.: C, 65.54; H, 4.64%.

VIIc: hellgelbe Kristalle vom Schmp. $131-132^\circ\text{C}$ (Zers.) (aus Hexan). IR (Hexan) $\nu(\text{CO})$: 2050, 2046, 1973, 1967 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: Fig. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C) (δ , ppm): 212.2 ($\text{DienFe}(\text{CO})_3$); 216.4, 213.5, 204.8 (π -Allyl, σ - $\text{Fe}(\text{CO})_3$); 136.3, 133.6 (C-6,7); 86.4, 85.5 (C-13,14). 69.8, 69.0 (C-12,15); 88.9, 73.9, 58.6, 49.1, 43.4, 40.5, 38.9, 38.2, 35.3 (C-1,2,3,4,5,8,9,11,16); 2.9 (C-10). MS (70 eV): m/e 488 (M^+ , 1), 460 (5), 432 (29), 404 (4), 376 (2), 348 (4), 320 (18), 292 (24), 264 (38), 262 (21), 186 (71), 184 (29), 162 (21), 148 (21), 147 (32), 134 (100), 129 (24), 128 (41), 121 (24), 117 (29), 115 (50%). Gef.: C, 54.26; H, 3.32. $C_{22}H_{16}Fe_2O_6$ (488.1) ber.: C, 54.14; H, 3.31%.

exo- und endo-Tricarbonyl, 4-7- η -pentacyclo[9.3.2.0.2.9.0^{3,8}.0^{10,12}]hexadeca-4,6,13,15-tetraen-eisen (Ic bzw. Ic') durch Umsetzung von Ib mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Methanol

1.00 g (4.8 mmol) Ib und 10.00 g (27.5 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden 7 Tage unter Luftausschluss in 50 ml Methanol bei Raumtemp. gerührt. Man zentrifugiert, wäscht den Rückstand zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 , dampft ein und chromatographiert an Kieselgel (Woelm neutral, Säule 40×2.5 cm) mit Petrolether. Die erste Zone (mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) besteht aus 0.50 g nicht umgesetztem Ib (Umsatzrate 50%). Die zweite, gelbe Zone enthält *exo-* und *endo-*Produkt angenähert im Verhältnis 6 : 1 ($^1\text{H-NMR}$ -Integration). Durch Kristallisation aus wenig Hexan bei -78°C lässt sich das *endo*-Produkt Ic' in der Mutterlauge anreichern.

Ic': $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) (δ , ppm): 213.2 ($\text{Fe}(\text{CO})_3$); 128.2, 126.3 (C-3,6); 83.9 (C-13,14); 75.5 (br) (C-2,4,5,7); 68.7 (C-12,15); 49.0, 40.9, 37.3 (C-1,8,9,10, 11,16).

IVa und IVc durch thermische Isomerisierung von IIa bzw. IIc

0.01 g (0.02 mmol) IIa in 1 ml C_6D_6 werden unter sorgfältigem Luftausschluss in einem NMR-Röhrchen unter Argon 30 min auf 70°C erwärmt. Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums lässt sich zeigen, dass IVa [4], zu mindestens 90% entstanden ist.

0.19 g (0.3 mmol) IIc in 3 ml Benzol werden unter Argon in einer kleinen Glasampulle 16 h auf 70°C erwärmt. Nach Eindampfen isoliert man 0.185 g (97%) IVc (laut ¹H-NMR-Untersuchung und DC-Test).

IIa: rote Nadeln vom Schmp. 104°C. IR (Hexan) [4]. ¹H-NMR [4]. ¹³C-NMR (CDCl₃, -20°C) (δ, ppm): 217.4, 209.3 (Fe₂(CO)₆); 97.2 (C-3,6); 37.2 (C-1,10); 13.1 (C-2,4,5,7); 135.3 (C-8,9). MS [4].

IVa: rote Oktaeder vom Schmp. 89°C. IR (Hexan) [4]. ¹H-NMR [4]. ¹³C-NMR (CDCl₃, -50°C) (δ, ppm): 217.8*, 214.7, 212.5, 211.2*, 205.8, 205.0* (Fe₂(CO)₆); 159.0 (C-5); 86.2, 74.9 (C-3,6); 66.0*, 40.2*, 36.7*, 29.9* (C-1,2,4, 10); 134.9*, 131.1* (C-8,9); 45.9 (C-7) (Die durch * gekennzeichneten Signale werden bei Temperaturerhöhung breiter). MS [4].

Ic durch Carbonylierung von IIc bzw. VIIc

0.10 g (0.16 mmol) IIc in 2 ml Benzol werden in einem Autoklav mit CO umgesetzt (200 atm, 25°C, 15 h). Die Lösung wird anschliessend auf einer PSC-Platte (Kieselgel, Hexan) chromatographiert. Die erste Fraktion ergibt 0.05 g (90%) Ic (identifiziert anhand des ¹H-NMR-Spektrums und durch DC-Test). Die Nebenprodukte (drei bis fünf Verbindungen laut DC-Test in der zweiten Fraktion) wurden nicht weiter untersucht. Die Carbonylierung von VIIc erfordert unter sonst gleichen Bedingungen eine höhere Temperatur. Bei 80°C zerfällt VIIc quantitativ zu Ic, während bei 50°C ein 1/1-Gemisch aus VIIc und Ic erhalten wird (¹H-NMR-Analyse).

Photochemische Umlagerung von IIc

0.02 g (0.32 mmol) IIc in 60 ml trockenem, sorgfältig entgastem Ether werden insgesamt 2 h in einer kleinen Photolyseapparatur aus Duran (125-W-Hg-Hochdruckbrenner) bestrahlt. Laut ¹H-NMR-Analyse ist zu über 90% IVc entstanden. Als Nebenprodukte lassen sich durch DC-Test und im IR (CO-Bereich) Vc und VIc identifizieren. Bestrahlt man die Lösung von IIc unter Durchleiten von CO, so liegen nach 2 h 70% Ic neben wenig IVc und nicht umgesetztem Ausgangsmaterial IIc vor.

Va, Vc und VIc durch thermische Isomerisierung von IVa bzw. IVc

0.03 g (0.07 mmol) IVa in 1 ml Benzol werden unter sorgfältigem Luftaustausch unter Argon in einer kleinen Glasampulle erwärmt (130°C, 15 h). Laut ¹H-NMR-Analyse und DC-Test entsteht Va quantitativ.

Aus IVc (0.25 g, 0.40 mmol, 5 ml Benzol) erhält man unter gleichen Reaktionsbedingungen ein Gemisch aus Vc und VIc angenähert im Verhältnis 1/1.4, das auf einer PSC-Platte (Kieselgel, Hexan) aufgetrennt werden kann. Die erste hellgelbe Zone besteht aus 0.08 g (58%) VIc, die zweite intensiv gelbe Fraktion aus 0.08 g (41%) Vc.

Va: gelbes Öl. IR (Hexan): ν(CO): 2035.5, 1965, 1951 cm⁻¹. ¹H-NMR: Fig. 5. ¹³C-NMR (CDCl₃) (δ, ppm): 216.0 (Fe(CO)₃); 139.9, 122.1 (C-8,9); 65.3, 61.9, 57.7, 55.2, 55.1, 35.0, 34.2 (2C) (C-1-7,10). MS (70 eV): m/e 270 (M⁺, 13), 242 (21), 214 (34), 186 (100), 161 (16), 134 (21), 128 (20), 121 (25%). Gef.: C, 57.73; H, 3.68. C₁₃H₁₀FeO₃ (270.1) ber.: C, 57.82; H, 3.73%.

Vc: gelbe Kristalle vom Schmp. 186°C (Zers.) (aus Hexan). IR (Hexan): ν(CO): 2049.5, 2036.5, 1975, 1970, 1955 cm⁻¹. ¹H-NMR: Fig. 5. ¹³C-NMR

(CDCl₃) (δ , ppm): 211.8 (1,3-DienFe(CO)₃); 215.8 (1,4-DienFe(CO)₃), 86.6, 85.5 (C-13,14); 68.7, 68.5 (C-12,15); 64.3, 59.1, 57.2, 54.9, 52.2, 49.8, 43.5, 41.1, 38.7, 35.8, 35.7, 31.6 (C-1—11,16). MS (70 eV): m/e 488 (M^+ , 10), 460 (24), 432 (41), 404 (29), 376 (10), 348 (16), 320 (27), 292 (11), 264 (31), 186 (100), 160 (22), 134 (47), 121 (22), 56 (25%). Gef.: C, 54.08; H, 3.29. C₂₂H₁₆Fe₂O₆ (488.1) ber.: C, 54.14; H, 3.31%.

Vlc: hellgelbe Primen von Schmp. 122°C (aus Hexan). IR (Hexan): ν (CO): 2048, 1975, 1967 cm⁻¹. ¹H-NMR: Fig. 5. ¹³C-NMR (CDCl₃) (δ , ppm): 212.1 (Fe(CO)₃); 144.9, 133.6, 128.1, 126.6 (C-2,3,5,6); 86.8, 85.8 (C-13,14); 69.5, 69.3 (C-12,15); 57.0 (2C), 56.7, 54.9 (C-1,4,7,10); 45.9, 44.1, 40.7, 40.0 (C-8,9,11,16). MS (70 eV): m/e 348 (M^+ , 4), 320 (16), 292 (46), 266 (23), 265 (27), 264 (100), 262 (21), 186 (24%). Gef.: C, 65.53; H, 4.80. C₁₉H₁₀FeO₃ (348.2) ber.: C, 65.54; H, 4.64%.

Vlb durch oxidative Zersetzung von Vc bzw. Vlc

Zu 0.50 g (1.30 mmol) der Komplexmischung aus Vc und Vlc (der 130°C-Thermolyse von IVc) in 50 ml Ether werden bei Raumtemperatur portionsweise insgesamt 3.30 g FeCl₃ · 6 H₂O in Ether zugetropft, wonach die Reaktionslösung 2 h unter Rückfluss erhitzt wird. Man dekantiert von ausgefallenem FeCl₂, wäscht den Rückstand zweimal mit je 20 ml Ether, danach die vereinigten Etherlösungen zweimal mit je 20 ml wässriger NaHCO₃-Lösung und anschliessend mit Wasser. Man trocknet über CaCl₂, dampft ein (20°C/15 Torr) und erhält so ein hellgelbes Öl, das an Kieselgel (Woelm neutral, Säule 30 × 2.5 cm) mit Petrolether chromatographiert wird. Dadurch werden polare Nebenprodukte, die erst mit Ether zu eluieren sind, abgetrennt. Das auf diese Weise gereinigte Öl wird aus 5 ml Hexan bei -78°C umkristallisiert (0.18 g, 69%).

Vlb: weisse Kristalle vom Schmp. 81–82°C (aus Hexan). IR (KBr): 3044, 3022, 2915, 2890, 1572, 1367, 1336, 950, 790, 720, 710, 688 cm⁻¹. ¹H-NMR: Fig. 5. ¹³C-NMR (CDCl₃) (δ , ppm): 144.5, 133.9, 128.7 (2C), 128.4, 126.2, 120.8, 120.4 (C-2,3,5,6,12–15); 64.0, 58.4, 54.4, 50.9, 44.6, 41.4, 34.5, 31.3 (C-1,4,7–11,16). MS (70 eV): m/e 208 (M^+ , 33), 193 (9), 178 (16), 165 (16), 143 (44), 142 (51), 141 (27), 130 (73), 129 (100), 128 (93), 117 (44), 115 (80), 91 (69), 78 (29), 77 (29), 65 (20), 51 (20%). Gef.: C, 92.21; H, 7.71. C₁₆H₁₆ (208.3) ber.: C, 92.25; H, 7.75%.

Vla durch photochemische Fragmentierung von Vlb

3 mg Vlb in 0.6 ml CD₂Cl₂ werden unter Stickstoff in einem Quarz-NMR-Röhrchen bei 0°C dem fokussierten Licht eines 1000-W-Hg-Brenners minutenweise ausgesetzt. Das rasche Fortschreiten der Reaktion kann durch Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren verfolgt werden. Nach 1 min beträgt das Verhältnis Vlb/Vla/C₆H₆ 10/1/1, nach 3 min 3.2/1/1, nach 5 min 0.1/1/1. Neben Vla und Benzol, die zu ca. 35% entstehen, erhält man laut GC-Analyse (SE 30, 3%) bis zu zehn höhersiedene Produkte, deren Retentionszeiten teils vergleichbar mit denen von Vlb, teils länger sind. Vla wurde anhand seines ¹H-NMR-Spektrums und durch Vergleich seiner Retentionszeit mit der von authentischem Material [3] identifiziert.

Vla: ¹H-NMR (CDCl₃) (δ , ppm): 6.65 (Dublett eines Dublett, J 5.9 und 3.0 Hz, H-5,8); 5.91 (Triplet, J 3.0 Hz, H-2,3); 5.59 (Dublett eines Dublett, J 5.9

und 2.0 Hz, H-6,9); 3.16 (breites Singulett, H-7,10); 2.45 (breites Singulett, H-1,4). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) (δ , ppm): 145.5, 133.4, 129.5 (C-2,3,5,6,8,9), 60.4, 41.7 (C-1,4,7,10).

Va durch Umsetzung von VIa mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

0.20 g (1.50 mmol) VIa [7] in 50 ml Hexan werden mit 3.00 g (8.20 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 2 h unter Luftausschluss auf 55°C erwärmt. Die zentrifugierte Lösung wird eingedampft ($25^\circ\text{C}/15$ Torr), der Rückstand mit 20 ml Hexan aufgenommen und bei -78°C die Hauptmenge $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ auskristallisiert. Die eingedampfte Mutterlauge wird an Kieselgel (Woelm neutral, Säule 40×2.5 cm) mit Petrol-ether chromatographiert. Mit der ersten grünen ($\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ -Reste) Zone werden 0.32 g (78%) Va eluiert. Die zweite hellgelbe Fraktion besteht laut DC-Test aus mehreren, nicht weiter untersuchten Nebenprodukten, die keine Komplexmerkmale (IR!) mehr aufweisen.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der BASF AG danken wir für die grosszügige Überlassung von Cyclooctatetraen.

Literatur

- 1 R. Aumann und J. Knecht, Chem. Ber., im Druck.
- 2 (a) B.F.G. Johnson, J. Lewis, D.J. Thompson und B. Heil, J. Chem. Soc. Dalton, (1975) 567. (b) R. Aumann, Chem. Ber., 110 (1977) 1432.
- 3 (a) K. Hojo, R.T. Seidner und S. Masamune, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 6641; (b) T.J. Katz und J.J. Cheung, ibidem, 91 (1969) 7772; (c) M. Jones Jr, S.D. Reich und L.T. Scott, ibidem, 92 (1970) 3118.
- 4 R. Aumann, Chem. Ber., 108 (1975) 1974.
- 5 (a) G.N. Schrauzer und P.W. Glockner, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 2800; (b) K.I.G. Reid und I.C. Paul, Chem. Commun., (1970) 1106.
- 6 A.H.-J. Wang, I.C. Paul und G.N. Schrauzer, Chem. Commun., (1972) 736.
- 7 (a) T.J. Katz und P.J. Garratt, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 5194; (b) E.A. LaLancette und R.E. Benson, ibidem, 87 (1965) 1941.
- 8 G. Schröder, Chem. Ber., 97 (1964) 3131.
- 9 K. Jonas, D.J. Brauer, C. Krüger, P.J. Robberts und Y.-H. Tsay, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 74.