

Preliminary communication

REAKTIONEN GESPANNTER C—C EINFACHBINDUNGEN MIT ÜBERGANGSMETALLEN

XI*. EISENCARBONYLDERIVATE DES HOMOSEMIBULLVALEN

RUDOLF AUMANN

Organisch-Chemisches Institut der Universität, 44 Münster, Orléans-Ring 23 (Deutschland)
 (Eingegangen den 2. Juli 1974)

Summary

The light-induced reaction of homosemibullvalene with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ under kinetic control gives iron carbonyl compounds resulting from *exo*-attack at the bicyclo[3.1.0]hexene unit and a bis-allyl complex from *endo*-attack at the divinylcyclopropane unit; an iron carbonyl complex derived from the bicyclo[4.1.0]heptene part has been obtained on thermodynamically-controlled reaction with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in refluxing hexane.

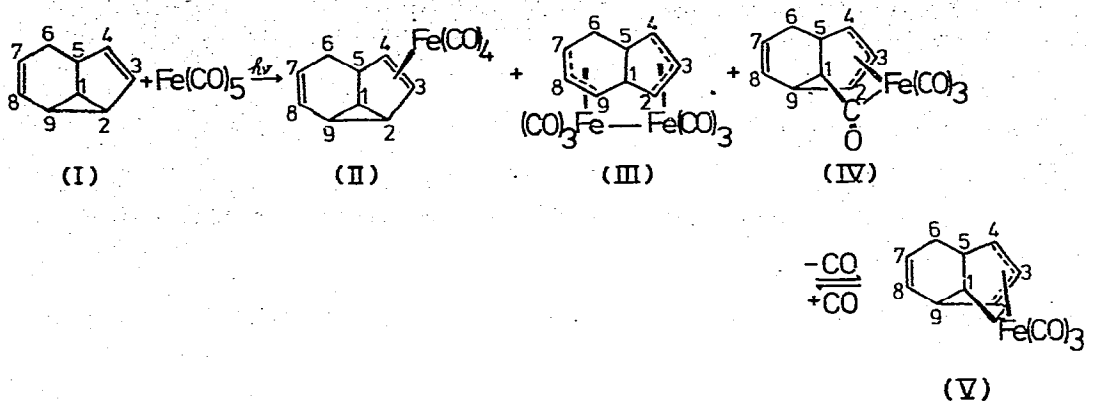
Von Vinylcyclopropan-Systemen lassen sich Eisencarbonyl-Komplexe mit intaktem Cyclopropanring und π -Allyl, σ -C-Komplexe durch Spaltung einer C—C Bindung des Cyclopropanrings ableiten [2]. Am Tricyclo[6.1.0.0^{4,9}]nona-2,6-dien (Homosemibullvalen) (I)***, das sowohl ein Bicyclo[3.1.0]hexen- als auch ein Bicyclo[4.1.0]hepten-System enthält, wurde der Einfluss geometrischer Faktoren auf die Reaktion von Vinylcyclopropan-Systemen mit Eisencarbonyl studiert.

Bei der Photolyse von 3.00 g (25.39 mmol) I und 10 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (3%ige Ätherlösung; 500 W Hg-Hochdruckbrenner; Filter aus Duranglas; 3 h; 20°) entstehen die Verbindungen II, III und IV (Gesamtausbeute 88%; Molverhältnis 7/1/10), die sich durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Woelm neutral) leicht trennen lassen.

Durch Elution mit Hexan erhält man 2.50 g (34%) Tetracarbonyl-Komplex II (gelbes Öl; $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{FeO}_4$; m/e 286; Analyse Gef. C, 54.23; H, 3.32. Ber.: C, 54.58; H, 3.53%. ¹H-NMR siehe Fig. 1) und 0.50 g (5%) 2,3,4- η :7,8,9- η -Bicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien-2,9-yl- $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ (III) (rote Kristalle; Fp. 106–107° (aus Hexan); $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_6$; m/e 398; Analyse Gef.: C, 45.10; H, 2.50. Ber.: C, 45.27; H, 2.53%.

*X. Mitteilung siehe Ref. 1.

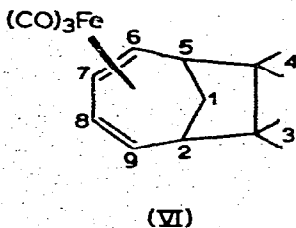
**Dargestellt nach Ref. 3.



IR: $\nu(\text{M}-\text{C}\equiv\text{O})$ (Hexan) 2060, 2016, 1996, 1989, 1970 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ siehe Fig. 1). Mit Äther lassen sich 3.50 g (48%) 2,3,4,10- η -Bicyclo[3.3.1]deca-2,7-dien-4,10-yl-10-on $\cdot\text{Fe}(\text{CO})_3$ (IV) [4] eluieren (blassgelbe Kristalle; Fp. 68–70° (aus Hexan); $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{FeO}_4$; m/e 286; Analyse Gef.: C, 54.42; H, 3.62. Ber.: C, 54.58; H, 3.53%. IR: $\nu(\text{M}-\text{C}\equiv\text{O})$ (Hexan) 2062, 2002 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{O})$ (KBr) 1670 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ siehe Fig. 1).

In siedendem Hexan zerfällt IV durch Abspaltung eines Äquivalents CO zu V (gelbes Öl; $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{FeO}_3$; m/e 258. IR: $\nu(\text{M}-\text{C}\equiv\text{O})$ (Hexan) 2048, 1998, 1989 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ siehe Fig. 1), das seinerseits unter CO-Druck (20 atm, Benzollösung, 1 d) quantitativ IV zurückbildet [4]. Der Einbau der Brücken-carbonylgruppe bewirkt eine Aufweitung des Molekülgerüsts (Vergrößerung des Diederwinkels $\chi_{1,5} = \chi_{1,9}$; Modellbetrachtung), erkennbar an der Abnahme der Protonen-Kopplungskonstante $J_{1,5} = J_{1,9}$ um ca. 2 Hz (vgl. Resonanzsignale H^1 von IV und V in Fig. 1).

Die Komplexe II und IV entstehen durch kinetisch kontrollierten *exo*-Angriff des Eisencarbonyls am Bicyclohexen-Teil von I, dessen gespannte Vinylcyclopropan-Einheit sich somit als reaktiver erweist, als die des Bicyclohepten-Teils. Wird I jedoch mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Hexan 10 h unter Rückfluss erhitzt, so erhält man neben III und V in einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion eine geringe Menge Bicyclo[4.2.1]nonadien $\cdot\text{exo-Fe}(\text{CO})_3$ (VI) (gelbes Öl; $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Fe}(\text{CO})_3$; m/e 260; $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): τ 5.48 ("dd", $\text{H}^{7,8}$)), 6.56 ($\text{H}^{6,9}$), 7.90 (m, $\text{H}^{2,5}$), 8.7 und 9.2 (m,m, $\text{H}^{1,1'}$, $\text{H}^{3,3'}$, $\text{H}^{4,4'}$), dessen Kohlenstoff-Grundgerüst offensichtlich durch Spaltung der C^1-C^9 Bindung des Bicyclohepten-Teils von I entstanden ist.



VI bildet sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen auch aus Bicyclo[4.2.1]nonatrien, wobei ungeklärt ist, woher der zur Hydrierung der C³—C⁴-Doppelbindung benötigte Wasserstoff stammt.

Der Bis-allyl-Komplex III entsteht durch *endo*-Angriff des Eisencarbonyls am Divinylcyclopropan-System von I. Eine vergleichbare Reaktion wurde bereits an einem Bullvalenderivat beobachtet [5].

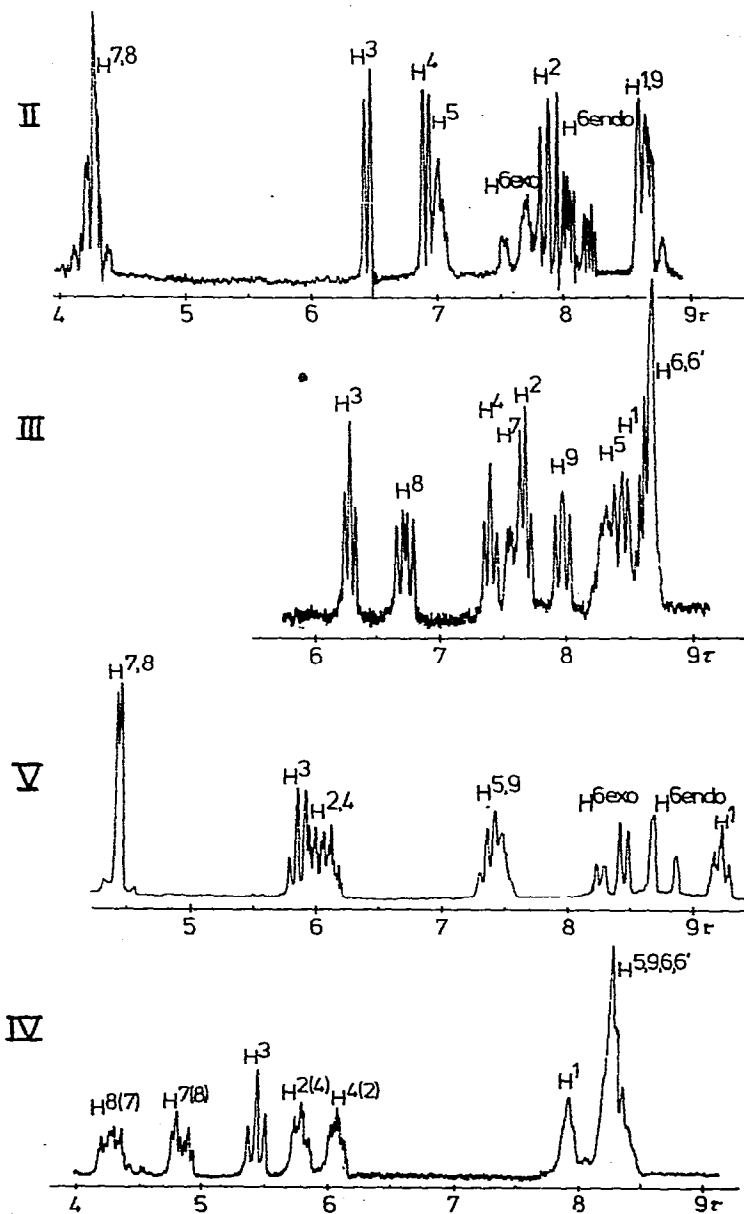


Fig. 1. ¹H-NMR-Spektren der Komplexe II, III, IV und V (II in CS₂; III, IV und V in C₆H₆; 100 MHz, int. TMS; 20°)

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 R. Aumann, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) C32.
- 2 siehe R. Aumann, *J. Amer. Chem. Soc.*, und darin angegebene Literatur.
- 3 M. Sakai, D.L. Harris und S. Winstein, *Chem. Commun.*, (1972) 861.
- 4 R. Aumann, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 582; *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 11 (1972) 522.
- 5 R. Aumann und B. Lohmann, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) C51.