

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.

VI bildet sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen auch aus Bicyclo[4.2.1]nonatrien, wobei ungeklärt ist, woher der zur Hydrierung der C^3-C^4 -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].

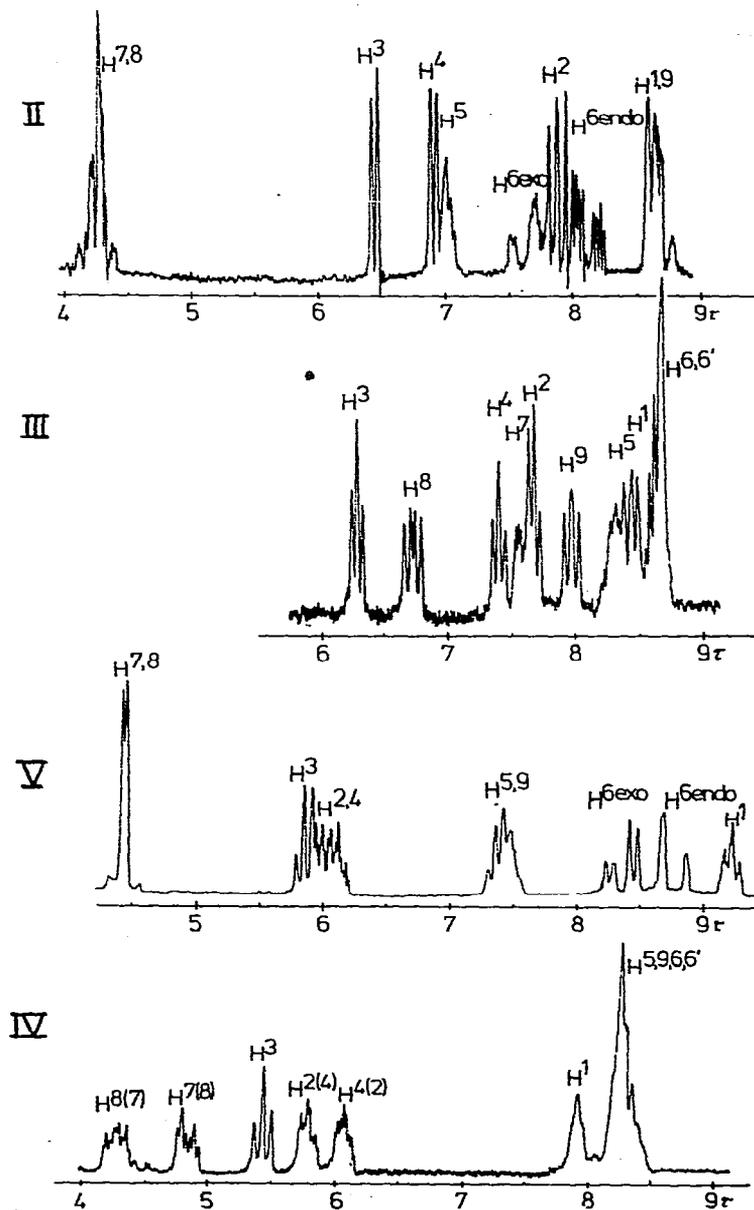


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe II, III, IV und V (II in CS_2 ; III, IV und V in C_6H_6 ; 100 MHz, int. TMS; 20°)

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.