

Preliminary communication

REAKTIONEN GESPANNTER C—C EINFACHBINDUNGEN MIT
 ÜBERGANGSMETALLEN

X*. EISENCARBONYLDERIVATE DES QUADRICYCLAN UND QUADRI-
 CYCLANON

RUDOLF AUMANN

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

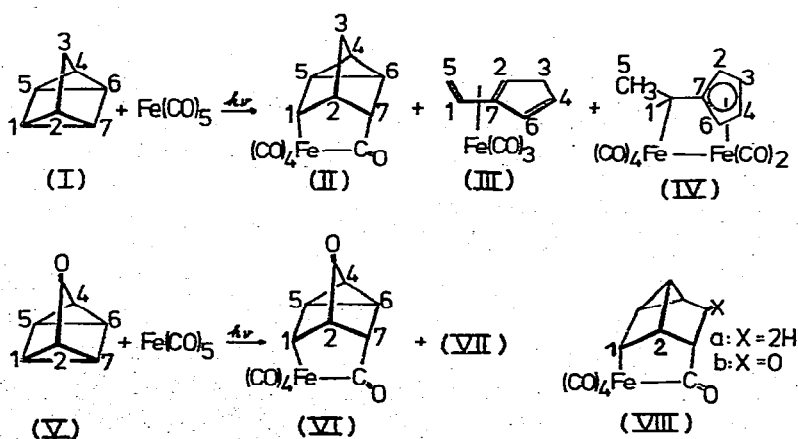
(Eingegangen den 12. Juni 1974)

Summary

Quadricyclane and quadricyclanone give metal complexes resulting from "oxidative addition" of the C(1)—C(7) bond as well as from fragmentation of the ring skeleton in light-induced reactions with pentacarbonyliron.

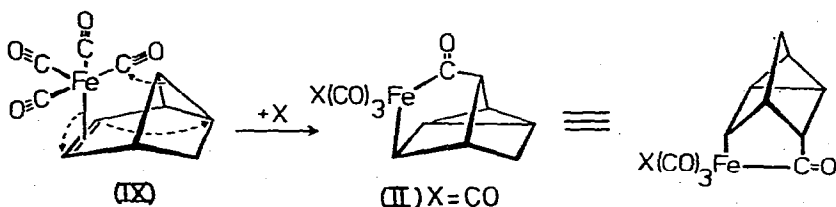
Im Zusammenhang mit Untersuchungen metall-induzierter Umlagerungen gespannter Kohlenwasserstoffe [1] wurden die Reaktionen von Quadricyclan [2] (I) und Quadricyclanon [3] (V) mit Pentacarbonyl-eisen untersucht.

Bei der Photolyse eines Gemisches aus I und zwei Äquivalenten Penta-



*IX. Mitteilung siehe ref. 1.

carbonyl-eisen (3%ige Ätherlösung; 500 W Hg-Hochdruckbrenner; Filter aus Duran; 3 h; 20°) entstehen die Verbindungen II, III und IV (Molverhältnis 10/3/1), die sich durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Woelm neutral) gut trennen lassen. Bei Elution mit Hexan enthält die erste Fraktion den Vinylcyclopentadien-Komplex III (gelbes Öl; $C_{10}H_8FeO_3$; m/e 232. 1H -NMR (CS_2): τ 3.84 (m, $H^{4,6}$), 4.28 (dd, $J = 8.5, 7.0, H^1$), 6.72 (m, $H^{3,3'}$), 6.98 (t, $J = 2.5, H^2$), 8.44 (dd, $J = 7.0, 2.5, H^5$ *syn*), 10.22 (dd, $J = 8.5, 2.5, H^5$ *anti*), die zweite Fraktion enthält den bereits bekannten Methylfulven-Komplex IV [4] (rote Nadeln aus Hexan; Fp. 140° (Lit. 4 90° Zers.); $C_{13}H_8Fe_2O_6$; m/e 372; IR: $\nu((M)-C\equiv O)$ (Hexan) 2074, 2009, 1998, 1984, 1953 cm^{-1} . 1H -NMR (CS_2): τ 5.04, 5.15 (m, $H^{3,4}$), 5.88, 6.20 (m, $H^{2,6}$), 7.54 (q, $J = 7, H^1$), 8.37 (d, $J = 7, H^5$). Mit Methylenechlorid lässt sich 1,8- η -Tricyclo[3.2.0.0^{4,6}]octan-8-on-Fe(CO)₄* (II) als Hauptprodukt eluieren (farblose Kristalle aus Hexan; Fp. 68.5°; $C_{12}H_8FeO_5$; m/e 288. IR: $\nu((M)-C\equiv O)$ (Hexan) 2098, 2038, 2021, 2017 cm^{-1} ; $\nu(>C=O)$ (KBr) 1660 cm^{-1} . 1H -NMR: siehe Fig. 1.) II wurde auf unabhängigem Weg durch thermische Umlagerung von 3,4- η -Tricyclo[4.1.0^{1,5}.0^{2,7}]hept-3-en-*exo*-Fe(CO)₄ (IX) in Gegenwart von CO synthetisiert [1].



Das Kohlenstoff-Grundgerüst von II folgt aus dem Protonen-Kopplungsmuster, das nahezu identisch mit dem der Verbindung VI ist ($J_{4,5} = ca. J_{4,6} = ca. J_{5,6} = ca. 5$ Hz). Eine Struktur VIII scheidet aufgrund der für diesen Fall zu erwartenden grossen Kopplungskonstante $J_{1,2} = ca. 8-9$ Hz [7] aus. Vermutlich entsteht II durch "oxidative Addition" der C^1-C^7 Bindung von I an $Fe(CO)_4$ und anschliessender Insertion von CO [8]**. Der zu III bzw. IV führende Reaktionsweg erfordert im Primärschritt eine "Retro-Carben-Addition" [1, 9] (Spaltung von C^4-C^5 und C^5-C^6 , die von entsprechenden Wasserstoff-Verschiebungen gefolgt wird).

Die Photolyse von Quadricyclanon (V) und Pentacarbonyl-eisen liefert unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen die Verbindungen VI und VII (Molverhältnis 14/1; Gesamtausbeute 86 %), die sich durch fraktionierende Kristallisation aus Äther (-5°) trennen lassen: VI kristallisiert in farblosen Nadeln der Zusammensetzung $C_{12}H_6FeO_6$ (m/e 302), die ab 110° zu einem bei 132-133° unter Zersetzung schmelzenden Pulver zerfallen. IR: $\nu((M)-C\equiv O)$ (Hexan) 2104, 2046, 2038, 2024 cm^{-1} ; $\nu(>C=O)$ (KBr) 1650, 1745 cm^{-1} . 1H -NMR: siehe Fig. 1. In Lösung zersetzt sich VI unter Abspaltung von $Fe(CO)_5$, vermutlich über Norbornadienon, glatt zu Benzol und Kohlenmonoxid. VII kristallisiert in orangen Plättchen der Zusammensetzung $C_{11}H_6FeO_5$ (m/e 274),

* Eine Verbindung dieser Struktur wird von Heil et al. [5] erwähnt, jedoch ohne Angabe physikalischer Daten. Ein analoger Rhodium-Komplex wird von Cassar et al. beschrieben [6].

** Denkbar wäre auch die direkte Addition eines Teilchens $Fe(CO)_5$ * an die $C(1)-C(7)$ Bindung.

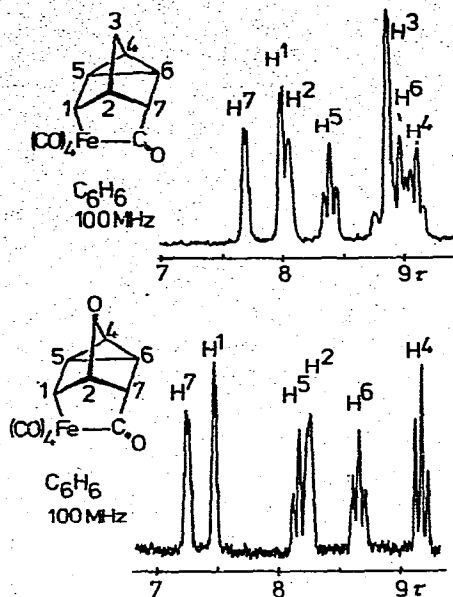


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von II und VI (Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente).

die sich ab 90° langsam zersetzen. IR: $\nu(\text{M}-\text{C}\equiv\text{O})$ (Hexan) 2060, 2008, 1998 cm^{-1}
 $\nu(>\text{C}=\text{O})$ (KBr) 1695 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 5.82 (d, 2H), 6.64 (ddd, 2H),
 7.25 (dd, 2H). Die Struktur dieser Verbindung wird anhand einer Kristallstruktur-
 analyse noch ermittelt.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Literatur

- 1 R. Aumann und H. Wörmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, eingereicht.
- 2 W.G. Dauben und R.L. Cargill, *Tetrahedron*, 15 (1961) 197.
- 3 P.R. Story und S. Fahrenholz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1270; synthetisiert nach R.W. Hoffmann und R. Hirsch, *Ann.*, 727 (1969) 222.
- 4 C.H. DePuy, V.M. Kobal und D.H. Gibson, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 266.
- 5 V. Heil, B.F.G. Johnson, J. Lewis und D.J. Thompson, *Chem. Commun.*, (1974) 274.
- 6 L. Cassar und J. Halpern, *Chem. Commun.*, (1970) 1082.
- 7 vgl. H. Tanida, T. Tsuij und T. Irie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 864, sowie K.B. Wiberg und D.E. Barth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5124.
- 8 R. Aumann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2631.
- 9 vgl. z.B. P.G. Gassmann und G.D. Richmond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2090.
- 10 M. Green und E.A.C. Lucken, *Helv. Chim. Acta*, 45 (1962) 1870.