

Preliminary communication

REAKTIONEN GESPANNTER C—C-EINFACHBINDUNGEN MIT
 ÜBERGANGSMETALLEN

VIII*. SPALTUNG DES CYCLOPROPANRINGS IM BICYCLO[5.1.0]-
 OCTADIENYL—Fe(CO)₃⁺ BEI EINWIRKUNG VON NUCLEOPHILEN

RUDOLF AUMANN

Organisch-Chemisches Institut der Universität, 44 Münster, Orléans-Ring 23 (Deutschland)
 (Eingegangen den 6. August 1974)

Summary

Depending on the type of nucleophile, addition to bicyclo[5.1.0]octadienyl—Fe(CO)₃⁺ occurs either at C(2) thus giving conjugated diene-complexes, at C(3) affording non-conjugated π-allyl, σ-C complexes or at C(1) with opening of the cyclopropane ring to give cyclooctatriene complexes, which can be transformed into cyclooctatetraene—Fe(CO)₃; I⁻ adds to bicyclo[5.1.0]octadienyl—Fe(CO)₃⁺ with the opening of the cyclopropane ring to give 3,4,5-η-octatrienyl—Fe(CO)₃ I. All processes are highly regio- and stereospecific as has been demonstrated by labeling experiments.

1-5-η-Pentadienyl—Fe(CO)₃⁺ und 1-5-η-Cyclohexadienyl—Fe(CO)₃⁺ geben bei Addition von Nucleophilen konjugierte Dien—Fe(CO)₃ Komplexe [2]. Im Gegensatz dazu entstehen aus 1-5-η-Cycloheptadienyl—Fe(CO)₃⁺ [3] bei Einwirkung von BH₄⁻, BD₄⁻ oder CN⁻ bevorzugt bzw. ausschliesslich nichtkonjugierte 1,3,4,5-η-Cyclohepten-diyl—Fe(CO)₃ Komplexe [4]. Im Gegensatz zu Lewis [8], der aufgrund von Ladungsdichtebetrachtungen im Grundzustand von Dienylsystemen eine Addition an der 1- oder 3-Stellung vorhersagt, schlagen wir vor, dass die Additionsrichtung von der Geometrie des Übergangszustands bestimmt wird, auf die Ringkonformationseffekte einen starken Einfluss haben. Markierungsversuche mit Deuterium zeigten, dass in unserem Fall die 1,3,4,5-η-Cyclohepten-diyl—Fe(CO)₃ Systeme nicht durch nachfolgende Wasserstoffverschiebungen aus C(3) Primäraddukten entstanden sind, wie dies von Lewis vorgeschlagen wird.

Die Addition von Nucleophilen an Bicyclo[5.1.0]octadienyl—Fe(CO)₃⁺ [6] (I) erfolgt stereospezifisch *exo*, abhängig von der Art des Nucleophils entweder

* VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

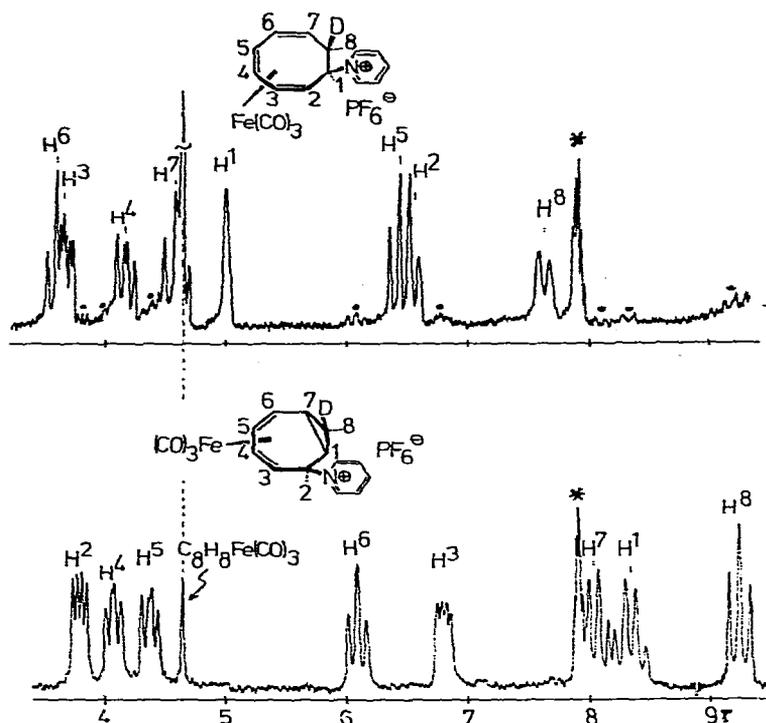


Fig.1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Addukte IV und V (100 MHz; -15° ; Aceton- d_6 ; Restprotonensignale durch * gekennzeichnet; die im Spektrum von V durch • markierten Signale rühren von nichtumgelagertem IV her; das beim Zerfall von V entstandene Cyclooctatetraen- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (VI) zeigt eine scharfe Resonanzlinie bei $\tau 4.65$).

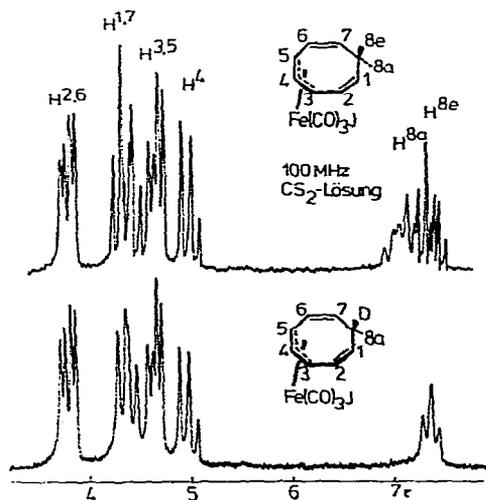
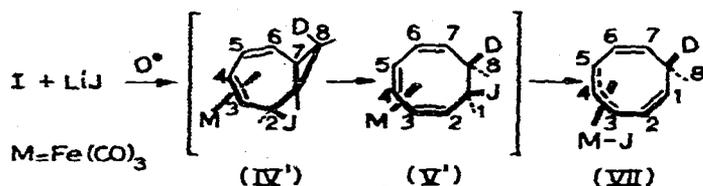


Fig.2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von VII und der entsprechenden Hydridoform (100 MHz; -15° ; CS_2 -Lösung).



Vermutlich entsteht VII über die Zwischenstufen IV' und V', durch Übertragung von J nach Art einer bimolekularen nucleophilen Substitution auf das Eisenatom eines anderen Moleküls der Spezies V'.

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

Literatur

- 1 R. Aumann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 2631.
- 2 E.O. Fischer und R.D. Fischer, *Angew. Chem.*, **72** (1960) 919; J.E. Mahler und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3955; H.J. Dauben und D.J. Bertelli, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 497; A.J. Birch, P.E. Cross, J. Lewis, D.A. White und S.B. Wild, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 332.
- 3 M.A. Hashmi, J.D. Munro, P.L. Pauson und J.M. Williamson, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 240.
- 4 R. Aumann, *J. Organometal. Chem.*, **47** (1973) C29.
- 5 R. Aumann, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 628; *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **12** (1973) 574.
- 6 A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4821; G.N. Schrauzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 2966.
- 7 M. Brookhart, E.R. Davis und D.L. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 7853.