

Preliminary communication

REAKTIONEN GESPANNTER C—C-EINFACHBINDUNGEN MIT ÜBERGANGSMETALLEN

V\*. PRIMÄRSCHRITTE BEI DER REAKTION VON VINYL-CYCLOPROPAN-SYSTEMEN MIT EISENCARBONYL. EIN SEMIBULLVALEN- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -KOMPLEX MIT RASCHER, ENTARTETER VALENZISOMERISIERUNG

R. AUMANN

*Organisch-Chemisches Institut der Universität, 44 Münster, Orleans-Ring 23 (Deutschland)*  
 (Eingegangen den 6. Dezember 1973)

Summary

Semibullvalene reacts with  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  on irradiation with UV light to give iron carbonyl compounds having an intact semibullvalene skeleton, and complexes resulting from cleavage of the cyclopropane ring. The various thermal rearrangements and interconversions of these compounds are described.

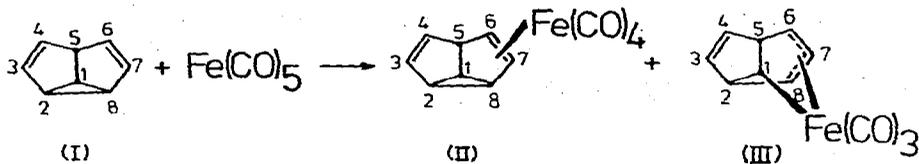
Die Reaktion von Vinylcyclopropan-Systemen mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  führt unter disrotatorischer Öffnung einer C—C-Bindung des Cyclopropanrings zu 1,2,3,5- $\eta$ -Pentendiyl- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Verbindungen [2–6]\*\*.

Bei der Tieftemperaturphotolyse ( $-50^\circ$ ; 125 W Hg-Hochdruckbrenner; Filter aus Duranglas) eines 1/3-Gemisches aus Semibullvalen (I) [7] und Eisenpentacarbonyl in Äther (ca. 1%ige Lösung) entstehen Semibullvalen-*exo*- $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (II)  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{FeO}_4$  (gelbes Öl;  $m/e$  272; IR ( $\nu[(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}]$ -Banden, Hexanlösung): 2077, 1999, 1980  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  siehe Fig.1) und der  $\pi$ -Allyl,  $\sigma$ -C-Komplex (III)  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{FeO}_3$  [3,6] (gelbes Öl;  $m/e$  244; IR ( $\nu[(\text{M})-\text{C}\equiv\text{O}]$ -Banden, Hexanlösung): 2052, 1995, 1990  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  siehe Fig.2) in einer Gesamtausbeute von 95% (bezogen auf umgesetztes (I); 2.5 Stdn. Reaktionsdauer).

Das Produktverhältnis (II)/(III) = 2/1 ist unabhängig von der Reaktionszeit (beobachteter Zeitraum 0.5–6.5 Stdn.; Kontrolle anhand von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei stündlicher Probenentnahme).

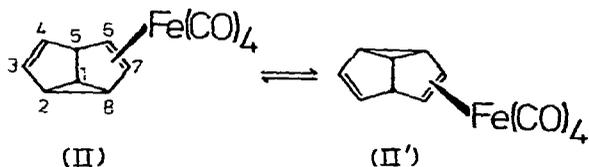
\* Für IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Das einfache Vinylcyclopropan reagiert analog [5].



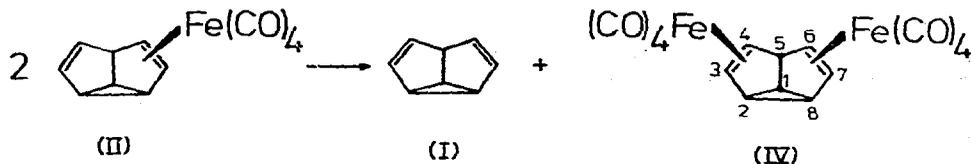
Es wurde gezeigt, dass sich unter den genannten Reaktionsbedingungen der Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplex (II) nicht in den π-Allyl, σ-C-Fe(CO)<sub>3</sub>-Komplex (III) umwandelt. Es wurde ferner gezeigt, dass (II) und (III) nicht über eine gemeinsame Zwischenstufe entstehen, da in Hexan als Lösungsmittel das Produktverhältnis (II)/(III) sich noch stärker zugunsten von (II) verändert.

Das Semibullvalen-Gerüst von (II) ist bemerkenswert stabil: (II) zeigt bei 25° eine auf der NMR-Zeitskala rasche, entartete Valenzisomerisierung (II) ⇌ (II'), bei der ein Austausch der magnetischen Umgebungen der Protonen 1 ↔ 5, 2 ↔ 4, 6 ↔ 8 erfolgt.



Dies wurde durch Doppelresonanz-Relaxationsexperimente [8] nachgewiesen: man beobachtet eine relative Intensitätsabnahme der Resonanzsignale H<sup>2</sup>, H<sup>1</sup>, H<sup>8</sup> bei Sättigung von H<sup>4</sup>, H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup> (Fig.1).

Die Valenzisomerisierung (II) ⇌ (II') ist wesentlich langsamer als die entartete Cope-Umlagerung in (I) [9]. Die C<sup>2</sup>-C<sup>8</sup>-Bindung des Semibullvalengerüsts in (II) ist jedoch, wie bei (I), labiler als die C<sup>1</sup>-C<sup>8</sup>-Bindung. Selbst bei der Thermolyse von (II) (45°; Benzol) wird der Cyclopropanring nicht geöffnet; vielmehr erfolgt glatte Disproportionierung\* (t<sub>1/2</sub> = 70 Min.) zu (I) und (IV) C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (blassgelbe Kristalle, Fp.88° (aus Pentan); m/e 440; IR (ν[(M)-C≡O]-Banden, Hexanlösung): 2073, 2003, 1996, 1987 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR: Fig.2).



Als Reaktionswege für die Entstehung von (III) aus (I) kommen demnach in Frage:

- (a) Konkurrenzreaktionen des Cyclopropanrings, der Vinylcyclopropan-Gruppe bzw. der Doppelbindung um das Teilchen "Fe(CO)<sub>4</sub>" oder
- (b) Konkurrenzreaktionen verschiedener, miteinander in temperaturabhängigem Gleichge-

\*Eine vergleichbare Disproportionierung wird beim 1,5-Cyclooctadien-Fe(CO)<sub>4</sub> beobachtet [10].

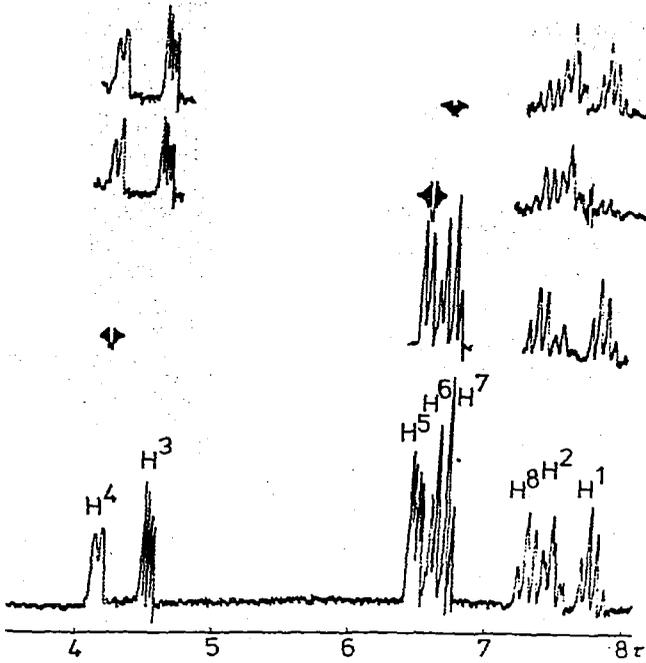


Fig.1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (II) ( $\text{CS}_2$ -Lösung; 100 MHz;  $20^\circ$ ; int. TMS); oben: Doppelresonanz-Relaxationsexperimente.

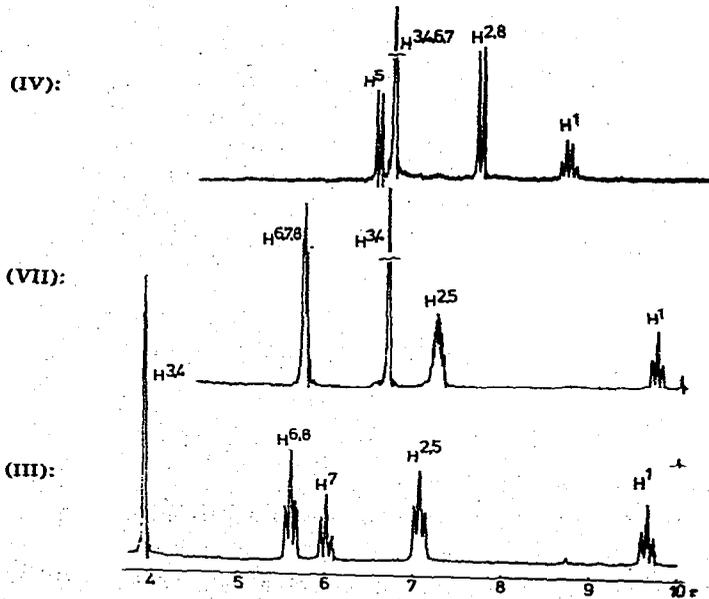
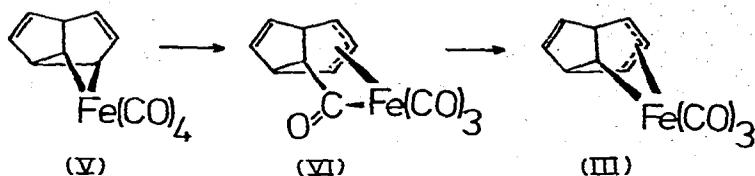


Fig.2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen (IV) ( $\text{H}^{4,6}$  und  $\text{H}^{3,7}$  von (IV) spalten in Benzollösung in ein AB-System auf), (VII) und (III) ( $\text{CS}_2 + 10\% \text{C}_6\text{H}_6$ ; 100 MHz;  $20^\circ$ ; int. TMS; Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente).

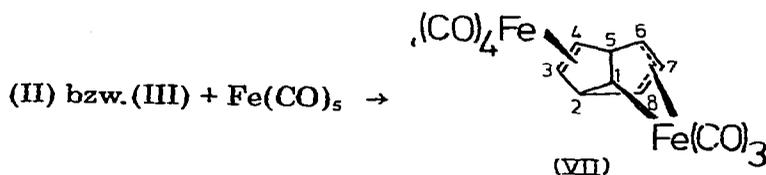
wicht stehender metallorganischer Spezies\* um ein Vinylcyclopropan-System von (I) unter:

1. Bildung eines Ferretans [11] (V), das über (VI)\*\* zu (III) zerfällt.



2. Bildung von (VI) durch [4+2]-Cycloaddition einer Fe-Carbonylkohlenstoff-Bindung an das Vinylcyclopropan-System von (I), eine Vorstellung, die sich auf die HOMO-LUMO-Wechselwirkung [12] der daran beteiligten Bindungen stützt, und auf die Beobachtung, dass die Reaktion bei solchen Systemen besonders rasch verläuft, in denen die für eine Bindung an den Metallrest in Frage kommenden vier Kohlenstoffatome eines Vinylcyclopropan-Systems in *cisoider* Konformation koplanaar angeordnet sind [3,4].

Werden (I) und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in Äther bei  $25^\circ$  photolysiert, so entsteht ein Gemisch aus (III) und (VII)  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$  [3] (gelbe Kristalle; Fp.  $76.5\text{--}77^\circ$  (aus Pentan); *m/e* 412; IR ( $\nu[(\text{M})\text{--C}\equiv\text{O}]$ -Banden, Hexanlösung): 2078, 2052, 2008, 1995, 1993, 1988  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  siehe Fig.2; Gesamtausbeute 85%), dessen Zusammensetzung bei längerer Photolysedauer sich zugunsten von (VII) verschiebt. Es wurde gezeigt, dass als Vorstufen von (VII) sowohl (II), (III) als auch (IV) in Frage kommen: (IV) deshalb, weil unter den Reaktionsbedingungen eine partielle Dissoziation zu (II) bzw. (I) und " $\text{Fe}(\text{CO})_4$ " erfolgt.



Letzteres ist im Einklang mit der von mir früher gemachten Beobachtung dass (VII) bei der thermischen Reaktion von (I) mit überschüssigem  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (2 Stdn.,  $40^\circ$ ) als Hauptprodukt in Erscheinung tritt [3].

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

\* Vorgeschlagen von Koerner von Gustorf.

\*\* Über die Eigenschaften von zu (VI) analogen Systemen siehe Ref. 3 und 4.

**Literatur**

- 1 R. Aumann, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 628; *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 12 (1973) 574.
- 2 R. Aumann, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 175, 176, 177; *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 10 (1971) 188, 189, 190.
- 3 R. Aumann, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 582; *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 11 (1972) 522.
- 4 R. Aumann, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) C29.
- 5 R. Aumann, *Veröffentlichung in Vorbereitung.*
- 6 R.M. Moriarty, C.-L. Yeh und K.C. Raméy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6709.
- 7 R. Askani, *Tetrahedron Lett.*, 38 (1970) 3349.
- 8 S. Forsén und R.A. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 2892.
- 9 vgl. M.S. Dewar und W.W. Schoeller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3316.
- 10 E.K. von Gustorf und J.C. Hogan, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 3191.
- 11 vgl. R.M. Moriarty et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8944.
- 12 K. Fukui, *Fortschr. Chem. Forsch.*, Band 15, Heft 1.