

Preliminary communication

Reaktionen gespannter C–C-Einfachbindungen mit Übergangsmetallen
II*. Die Bindung einer Homotropyriden-Einheit über zwei getrennte h^3 -Allyl-
Wechselwirkungen an eine $(CO)_3Fe-Fe(CO)_3$ -Gruppe

RUDOLF AUMANN und BÄRBEL LOHMANN

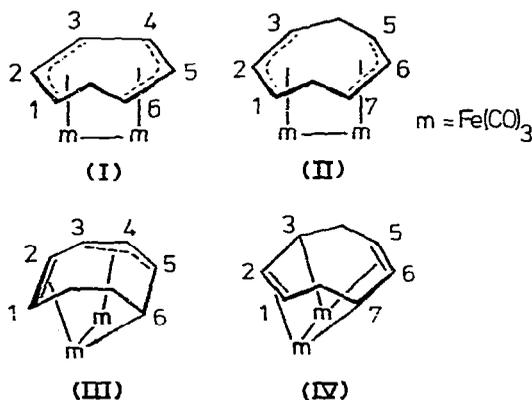
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster (Deutschland)

(Eingegangen den 21. September 1972)

SUMMARY

The structure of a metal compound obtained by bonding of a homotropyridene unit via two separated h^3 -allyl fragments to a $(CO)_3Fe-Fe(CO)_3$ group is analysed by NMR.

Aufgrund der einfachen, aber für Olefin-Metallcarbonyl-Verbindungen im allgemeinen verlässlichen "Achtzehn-Elektronen-Regel"² ist eine Verbindung der Zusammensetzung $(Olefin)(CO)_3Fe-Fe(CO)_3$ stabil, wenn der Olefin-Ligand jedem Eisenatom drei Elektronen liefert. So kennt man Verbindungen wie (Cycloheptatrien)- $(CO)_3Fe-Fe(CO)_3$ (I)³ oder 1,3,5-Cyclooctatrien $(CO)_3Fe-Fe(CO)_3$ (III)⁴, in denen konjugierte Triene geeigneter Symmetrien als $(2 \times 3)\pi$ -Elektronendonoren an den $(CO)_3Fe-Fe(CO)_3$ -Rest gebunden sind.

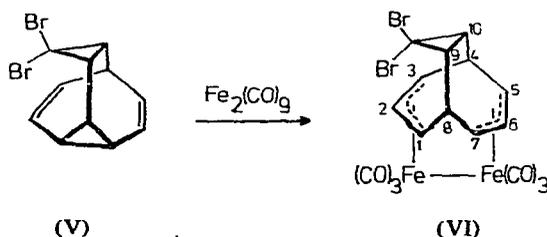


*Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. I. Mitt. siehe Ref. 1.

In (I) erfolgt die Bindung der konjugierten Trieneinheit durch zwei h^3 -Allyl-Metall-Wechselwirkungen, wobei die Allylfragmente durch eine C-C-Bindung und eine Methylenbrücke miteinander verknüpft sind⁵. In (III) dagegen wird die konjugierte Trieneinheit (bedingt durch konformative Verhältnisse im Achtring) an das eine Eisenatom über eine h^3 -Allyl-, an das andere Eisenatom über eine σ -Kohlenstoff- und eine π -Olefin-Bindung fixiert^{6a}. Die enantiomeren Formen von (III) lagern sich auf der NMR-Zeitskala rasch ineinander um^{6b,6c}.

Wir fanden, dass sich vom Homotropyridensystem unter Öffnung des Cyclopropanrings^{*,**} ein neuer Komplextyp (II) ableiten lässt, bei dem ein achtgliedriger Ring über zwei getrennte h^3 -Allylgruppen an einen $(CO)_3Fe-Fe(CO)_3$ -Metall-Rest gebunden ist^{***}

Bei der Umsetzung von (V)^{10,****} mit $Fe_2(CO)_9$ in Äther (30°; 72 Std.) erhält man in 21% Ausbeute die Verbindung (VI). Sie lässt sich durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform und Umkristallisieren aus Pentan in Form roter, mässig luft-



empfindlicher Kristalle isolieren. Die Kristalle zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich ab 100° in Stickstoffatmosphäre allmählich. Die Bruttozusammensetzung der Verbindung (VI) folgt aus der Elementaranalyse und dem Massenspektrum, das ausser dem Molekülion ($m/e = 582$) ein durch sukzessive Abspaltung von insgesamt sechs CO-Einheiten auf die $Fe_2(CO)_6$ -Gruppe hinweisendes Fragmentierungsmuster zeigt.

In Übereinstimmung mit der für (VI) angenommenen Struktur ist das ¹H-NMR-Spektrum, dessen Signale durch Doppelresonanzexperimente zugeordnet wurden (Fig. 1):

Die Resonanzlinien der mittelständigen Allylprotonen werden beim Abkühlen in Toluol- d_8 -Lösung unterschiedlich rasch nach höherem Feld verschoben; H^6 wandert im Temperaturbereich von +30° bis -80° angenähert linear um 0.34 Hz/°C, das durch die Bromatome abgeschirmte H^2 dagegen nur um 0.25 Hz/°C. Falls dieser Effekt auf Molekül-assoziatbildung zurückzuführen ist, kann daraus eine *syn*-Stellung des Dibromcyclopropanrings zur 1,2,3- h^3 -Allylgruppe abgeleitet werden.

*Über entsprechende Reaktionen von Vinylcyclopropan-Gruppen mit Eisencarbonyl vgl. Ref. 1 und 7.

**Die Komplexbindung einer Norcaradien-Einheit an einen $Cr(CO)_3$ -Rest beschreiben Bleck *et al.*⁸.

***Murdoch *et al.*⁹ beschreiben eine rote Verbindung [h^3 -AllylFe(CO)₃]_x, die jedoch im Gegensatz zur diamagnetischen Verbindung (VI) paramagnetisch ist.

****Vom Bullvalen, Semibullvalen, Homosemibullvalen und Barbaralon konnten wir ebenfalls Verbindungen erhalten, in denen eine Homotropyriden-Einheit an eine $(CO)_3Fe-Fe(CO)_3$ -Gruppe gebunden ist. Vgl. auch Ref. 1 und 7.

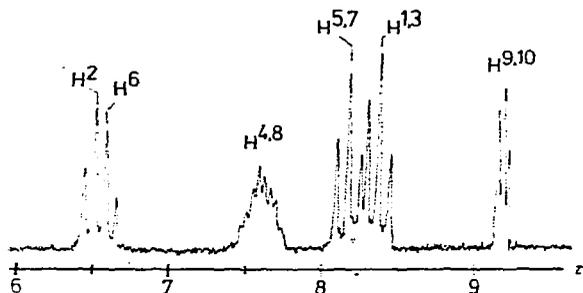


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (VI) in 10% C_6H_6 -Lösung bei 100 MHz; 30° ; $\tau(\text{int. TMS}) = 10$.

Für (VI) kommt ausser der hier vorgeschlagenen 1,2,3- h^3 -5,6,7- h^3 -Wechselwirkung (II) des Achtrings mit dem $(\text{CO})_3\text{Fe}-\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Rest, eine 1,2,7- h^3 -3,5,6- h^3 -Wechselwirkung (IV) in Betracht. Bei solcher Bindungsbeziehung könnte ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der in Fig. 1 gezeigten Form beobachtet werden, wenn fluktuierende Bindungen einen auf der NMR-Zeitskala raschen Austausch der magnetischen Umgebungen der Protonenpaare H^1-H^3 und H^5-H^7 bewirken, bzw. wenn die Resonanzsignale H^1 und H^3 (H^5 und H^7) zufällig gleiche chemische Verschiebung aufweisen. Eine zufällige Koaleszenz der Resonanzsignale der endständigen Allylprotonen ist jedoch bei einer Bindungsbeziehung gemäss (IV) nicht zu erwarten; so wird zum Beispiel im Cyclooctatrienkomplex (III) $\Delta\text{ppm}(\text{H}^6-\text{H}^1) = 2.5$ beobachtet^{*}. Nimmt man an, dass die Differenz der chemischen Verschiebungen von H^1 und H^3 (H^7 und H^5) wenigstens 50 Hz beträgt, so würde man bei einem Austausch der magnetischen Umgebungen dieser Protonen $\Delta G^\ddagger < 6.5$ kcal/Mol erwarten, da bei 100 MHz die Resonanzlinien der endständigen Allylprotonen in Toluol- d_8 -Lösung bis $-97 \pm 3^\circ$ (Festpunkt), in $\text{CHCl}_2\text{F}/\text{CHClF}_2$ (10/1)-Lösung bis $-135 \pm 5^\circ$ nicht aufspalten. Eine Bindungsbeziehung gemäss (IV) ist damit ziemlich unwahrscheinlich, wenngleich sie nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

LITERATUR

- 1 R. Aumann, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 583; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11 (1972) 522.
- 2 siehe z.B. M.L.H. Green, *Organometallic Compounds II*, Methuen, London, 1968.
- 3 G.F. Emerson, J.E. Mahler, R. Pettit und R. Collins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3590.
- 4 E.O. Fischer, C. Palm und H.P. Fritz, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2645; R.B. King, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 807.
- 5 F.A. Cotton und W.T. Edwards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5069.
- 6 (a) F.A. Cotton und W.T. Edwards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 843;
(b) F.A. Cotton und T.J. Marks, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 237;
(c) R. Aumann und S. Winstein, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 667; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 9 (1970) 638.

*Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Cyclooctatrienkomplexes (III) werden bei -90° in 10% CHCl_2F -Lösung folgende Resonanzsignale beobachtet: τ 6.1₀ (H^1); 6.1₀ (H^2); 5.3₀ (H^3); 5.8₀ (H^4); 6.2₀ (H^5); 8.6₀ (H^6); 8.0₀ (H^{7a}); 8.4₅ (H^{7b}); 8.2₅ (H^{8a}); 8.5₅ (H^{8b}) (bezogen auf int. TMS). Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente und spezifische Deuteriumsubstitution (vgl. Ref. 6c).

- 7 R. Aumann, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 175, 176, 177; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10 (1971) 188, 189, 190.
- 8 W.E. Bleck, W. Grimme, H. Günther und W. Vogel, *Angew. Chem.*, 82 (1971) 292; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7 (1971) 303.
- 9 H.D. Murdoch und E.A. Lucken, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 1517.
- 10 J.T. Groves und B.S. Packard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3252; M.J. Goldstein, R.C. Knauss und D.-H. Dai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 680.

J. Organometal. Chem., 44 (1972)