

Preliminary communication

C—C-EINFACHBINDUNGSSPALTUNG 1,1-DIALKYLSUBSTITUIERTER CYCLOPENTADIENE DURCH $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ UNTER AUSBILDUNG VON π -CYCLOPENTADIENYL- σ -ALKYL-EISEN-KOMPLEXEN

PETER EILBRACHT* und PETER DAHLER

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt (B.R.D.)

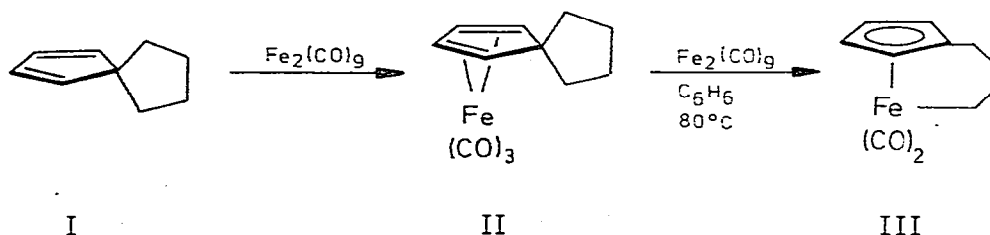
(Eingegangen den 12. Mai 1977)

Summary

Cleavage of C—C single bonds within tricarbonyliron complexes of 1,1-dialkyl-substituted cyclopentadienes is promoted by $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in boiling benzene and leads to π -cyclopentadienyl- σ -alkyldicarbonyliron complexes. According to crossover experiments the *endo*-alkyl group is intramolecularly transferred from the diene ligand to the metal.

Bei der Umsetzung des Spiro[4.4]nonadiens I mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ waren neben dem Dien-Komplex II auch geringe Mengen des unter Öffnung des Fünfrings entstandenen alkylen-überbrückten π -Cyclopentadienyl- σ -alkyl-Komplexes III isoliert worden [1].

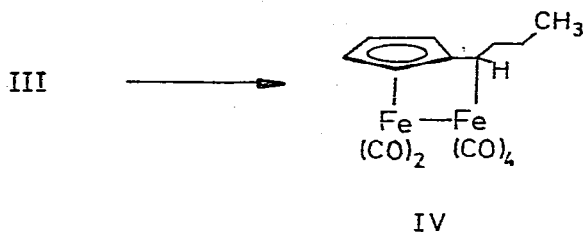
Durch weitere Untersuchungen konnte nun gezeigt werden, dass die C—C-Bindungsspaltung nicht als thermische Folgereaktion von II betrachtet werden kann. Die Verbindung II ist unter den Reaktionsbedingungen (in siedendem



Benzol) thermisch stabil. Dagegen wird II unter der Einwirkung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in siedendem Benzol bei äquimolarem Ansatz zu etwa 50% umgesetzt (1.5 h). Als Reaktionsprodukt ist zu über 90% III neben geringen Mengen des zweikernigen Fulvenkomplexes IV entstanden. Die letztere Verbindung kann

nach weitergehenden Untersuchungen [2] als Folgeprodukt aus III angesehen werden.

Diese Umwandlung des Spiroonadienkomplexes II unter CO-Austritt und Spaltung einer nichtgespannten CC-Einfachbindung lässt sich auch auf die



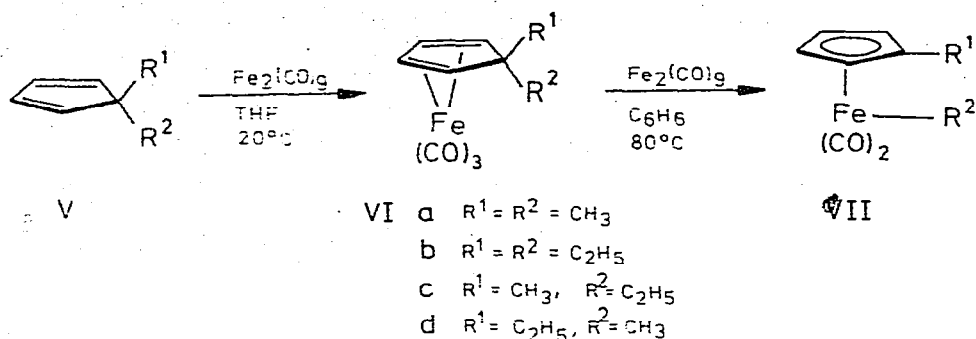
1,1-dialkylsubstituierten Cyclopentadiene Va–Vc übertragen. Die Kohlenwasserstoffe V wurden durch Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF bei Raumtemperatur (3 h) in die Dien-Komplexe VIa–VIc überführt und anschliessend mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in siedendem Benzol behandelt. Die Reaktivität dieser Dien-Komplexe ist gegenüber II merklich vermindert. Bei äquimolarem Ansatz (1.5 h) wird nur noch ein ca. 20 proz. Umsatz beobachtet. Die spektroskopischen Daten der als Hauptprodukte entstandenen Alkylverbindungen VII sind ebenso wie die der Dienkomplexe VI in Tabelle 1 zusammengefasst. Als Nebenprodukte werden zweikernige Eisen-carbonyl-Komplexe beobachtet, die wiederum als Folgeprodukte der Eisen-alkyl-Verbindungen VII anzusehen sind [2].

Kreuzungsversuche durch Einsatz eines Gemischs aus VIa und VIb oder der Stereoisomeren VIc und VIc ergaben, dass die Bildung intermolekularer Kreuzungsprodukte (VIIc/VIIc bzw. VIIa/VIIb) in Anteilen von mehr als ca. 3% der statistisch zu erwartenden Menge ausgeschlossen werden kann (MS, Feldionisation und $^1\text{H-NMR}$).

TABELLE 1

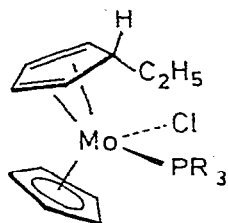
$^1\text{H-NMR}$ -(60 MHz) (C_6D_6 , δ (ppm)), IR (Film, cm^{-1})- UND MASSEN-SPEKTREN DER KOMPLEXE VI UND VII

VIa [3]:	δ 0.53 (s, 3 H, <i>exo</i> - CH_3), 1.22 (s, 3 H, <i>endo</i> - CH_3), 2.47 (~t, 2 H, Cp), 483 (~t, 2H, Cp); $\nu(\text{CO})$ 2030, 1970; <i>m/e</i> 234.
VIb [3b]:	δ 0.27–0.84 (m, 8 H, <i>exo</i> - C_2H_5 , <i>endo</i> - CH_3), 1.68 (q, 2 H, <i>endo</i> - CH_2), 2.49 und 4.75 (~t, je 2 H, Cp); $\nu(\text{CO})$ 2045, 1965; <i>m/e</i> 262.
VIc:	δ 0.52 (s, 3 H, <i>exo</i> - CH_3), 0.60 (t, 3 H, <i>endo</i> -Ethyl- CH_3), 1.67 (q, 2 H, <i>endo</i> -Ethyl- CH_2), 2.5 und 4.5 (~t, je 2 H, Cp); $\nu(\text{CO})$ 2040, 1960; <i>m/e</i> 248.
VIc:	δ 0.3–0.9 (m, 5 H, <i>exo</i> - C_2H_5), 1.16 (s, 3 H, <i>endo</i> - CH_3), 2.5 und 4.5 (~t, je 2 H, Cp); $\nu(\text{CO})$ 2040, 1960; <i>m/e</i> 248.
VIIa:	δ 0.27 (s, 3 H, Fe- CH_3), 1.43 (s, 3 H, Cp- CH_3), 4.0 (m, 4 H, Cp); $\nu(\text{CO})$ 1995, 1935; <i>m/e</i> 206.
VIIb:	δ 0.87 (t, 3 H, Cp-Ethyl- CH_3), 1.48 (m, 5 H, Fe- C_2H_5), 1.93 (q, 2 H, Cp-Ethyl- CH_2), 4.08 (s, 4 H, Cp); $\nu(\text{CO})$ 2000, 1945; <i>m/e</i> 234.
VIIc:	δ 1.47 (m, 8 H, Fe- C_2H_5 und Cp- CH_3), 4.0 (m, 4 H, Cp); $\nu(\text{CO})$ 2000, 1935; <i>m/e</i> 220.
VIIc:	δ 0.28 (s, 3 H, Fe- CH_3), 0.85 (t, 3 H, Cp-Ethyl- CH_3), 1.88 (q, 2 H, Cp-Ethyl- CH_2), 4.08 (s, 4 H, Cp); $\nu(\text{CO})$ 2000, 1935; <i>m/e</i> 220.

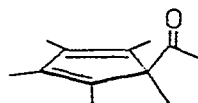


Somit ist nahegelegt, dass die hier beschriebenen C—C-Bindungsspaltungsreaktionen intramolekular unter Wanderung der *endo*-Alkylgruppe vom Dien-Liganden zum Zentralatom verlaufen, nachdem dieses durch $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. seiner Zerfallsprodukte entweder durch CO-Abspaltung oder durch Bildung einer mehrkernigen Spezies aktiviert worden ist.

Eine ähnliche Wanderung von Alkylgruppen innerhalb eines Cyclopentadien-Komplexes ist unseres Wissens nach bisher nur in einem Falle von Green und Mitarbeitern [4] am Molybdänkomplex VIII beobachtet worden. Untersuchungen von King und Mitarbeitern [5] zufolge wird aus dem 1-Acetyl-1,2,3,4,5-pentamethyl-cyclopentadien IX mit verschiedenen Übergangsmetall-carbonylen lediglich die besser stabilisierte Acylgruppe, jedoch nicht die 1-Methyl-Gruppe abgespalten.



VIII



IX

Dank

Herrn Prof. Dr. K. Hafner danken wir für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

Literatur

- 1 P. Eilbracht, Chem. Ber., 109 (1976) 1429.
- 2 P. Eilbracht und U. Mayser, J. Organometal. Chem., 135 (1977) C26.
- 3 (a) H. Müller und G.E. Herberich, Chem. Ber., 104 (1971) 2772; (b) P. Eilbracht, P. Dahler und W. Totzauer, Tetrahedron Lett., (1976) 2225.
- 4 F.W.S. Benfield und M.L.H. Green, J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 1324.
- 5 R.B. King, W.M. Douglas und A. Efraty, J. Organometal. Chem., 69 (1974) 131, dort frühere Literatur.