

Journal of Organometallic Chemistry, 152 (1978) 197–201
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**TRIAFULVENE ALS KOMPLEXLIGANDEN. REAKTION VON
 1,2-DIPHENYL-4,4-DIACETYL-TRIAFULVEN MIT $\text{Fe}(\text{CO})_5$;
 STRUKTURAUFKLÄRUNG VON 1-(TRICARBONYLFERRA)-2-OXA-3-
 METHYL-4-ACETYL-6,7-DIPHENYL-BICYCLO[3.3.0^{1,5}]OCTATRIEN-
 2,4,6-ON-8, EINES NEUARTIGEN EISENHALTIGEN BICYCLUS**

GERD DETTLAF, ULRICH BEHRENS, THEOPHIL EICHER and ERWIN WEISS *

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-
 King-Platz 6, D 2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. Dezember 1977)

Summary

The title compound is synthesized by reaction of 1,2-diphenyl-4,4-diacetyl-triafulvene with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ under UV irradiation. It is formed by insertion of a photochemically generated $\text{Fe}(\text{CO})_4$ group into the three-membered ring system. Simultaneously an O—Fe donor bond involving one acetyl group is formed. The complex crystallizes in the orthorhombic space group $Pna2_1$ with lattice constants a 1299.2(7), b 1574.9(9), c 1034.7(5) pm; $Z = 4$.

Zusammenfassung

Die Titelverbindung entsteht bei der Umsetzung von 1,2-Diphenyl-4,4-diacetyl-triafulven mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter UV-Strahlung. Sie bildet sich durch Insertion einer photochemisch erzeugten $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe in das dreigliedrige Ringsystem. Gleichzeitig bildet sich eine O—Fe-Donorbindung von einer Acetylgruppe aus. Der Komplex kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit den Gitterkonstanten a 1299.2(7), b 1574.9(9), c 1034.7(5) pm; $Z = 4$.

Einführung

Das komplexchemische Verhalten von Pentafulvenen und Heptafulvenen gegenüber Eisencarbonylen ist gut untersucht [1–4]. Im Gegensatz hierzu sind Triafulvene bisher nicht als Komplexliganden mit Metallcarbonylen umgesetzt worden. Wir fanden nun, dass 1,2-Diphenyl-4,4-diacetyl-triafulven mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter UV-Strahlung zu einem neuartigen Bicyclus (Fig. 1) reagiert. Die Verbindung bildet sich durch Insertion von photochemisch erzeugtem $\text{Fe}(\text{CO})_4$ in den gespannten Dreiring des Triafulvens. Hierbei bildet sich gleichzeitig von

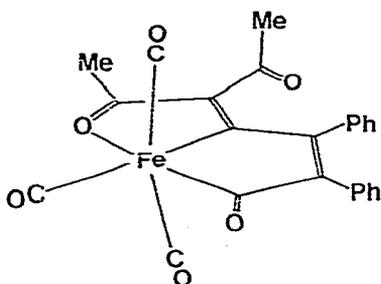


Fig. 1. Schematische Darstellung von $[\text{C}_4\text{Ph}_2(\text{COCH}_3)_2\text{CO}]\text{Fe}(\text{CO})_3$.

einer Acetylgruppe eine O—Fe-Donorbindung aus, so dass das Fe-Atom Edelgas-konfiguration erhält. Solche Insertionen von Eisencarbonylgruppen werden häufig bei Umsetzungen mit gespannten Ringsystemen beobachtet. So reagiert $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit Diphenylcyclopropenon unter anderem zum Tetracarbonyl-diphenylferracyclopenten-3-dion-2,5 [5]. Hier wird eine $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Gruppe in den Dreiring eingeschoben.

Mit Triphenylphosphin reagiert der hier beschriebene Komplex nicht unter Spaltung der Fe—O(Acetyl)-Bindung, sondern unter Substitution einer CO-Gruppe. Nach dem IR-Spektrum wird eine der beiden *trans*-ständigen CO-Gruppen ersetzt.

Röntgenographische Untersuchungen

Kristalldaten: $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{FeO}_6$, Mol.-Gew. 456.24, rhombisch $Pna2_1$, $Z = 4$, a 1299.2(7), b 1574.9(9), c 1034.7(5) pm, V 2117×10^6 pm³, $\rho_{\text{rönt.}}$ 1.43 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 7.64 cm⁻¹.

Die Verbindung kristallisiert aus Methanol beim Abkühlen in kleinen Säulen. Zur Sammlung der Intensitäten wurde ein Kristall der Grösse $0.2 \times 0.2 \times 0.3$ mm auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer vermessen, 1630 symmetrisch unabhängige Reflexe ($F > 3\sigma$) im Bereich $2^\circ < \theta < 25^\circ$ wurden registriert. Die Umwandlung der Intensitäten in Strukturfaktoren und die Lösung und Verfeinerung der Struktur geschah wie in Ref. 6 beschrieben (abschliessender R -Wert 0.027; alle Nichtwasserstoffatome anisotrope Temperaturfaktoren, Wasserstoffe isotrop).

Die Koordinaten der Atome sind in Tabelle 1 aufgeführt. Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung des Moleküls, Fig. 2 eine ORTEP-Zeichnung mit ausgewählten Bindungslängen.

Das Molekül enthält als Grundgerüst zwei annellierte fünfgliedrige Ringsysteme, die über das gemeinsame Fe- und über ein gemeinsames C-Atom miteinander verknüpft sind. Beide Ringsysteme sind annähernd planar und nur wenig gegeneinander geneigt (Winkel zwischen den LSQ-Ebenen beider Ringe 176.2°). In den beiden Fünfringen liegt ein System konjugierter Doppelbindungen vor. Entsprechend sind die C=C- und C=O-Doppelbindungen etwas aufgeweitet, während die C—C- und Fe—C-Einfachbindungen verkürzt sind. Dies gilt im besonderen Masse für die Fe—C-Ligandbindungen, die mit 195.6(5) bzw. 196.8(4) pm deutlich kürzer als Fe—C-Einfachbindungen sind (erwartet etwa

TABELLE 1

ATOMPARAMETER VON $[C_4Ph_2(COCH_3)_2CO]Fe(CO)_3$

Atom	x/a	y/b	z/c
Fe	0.4253(1)	0.1648(1)	0.5000(0)
O(1)	0.4666(4)	0.3377(2)	0.5537(4)
O(6)	0.3953(2)	0.0420(3)	0.4497(3)
O(7)	0.3444(2)	-0.0753(2)	0.8085(4)
O(10)	0.6281(3)	0.1381(3)	0.6199(5)
O(11)	0.5102(3)	0.2375(3)	0.2608(4)
O(12)	0.2153(3)	0.2231(3)	0.4461(4)
C(1)	0.4345(4)	0.2720(3)	0.5949(5)
C(2)	0.4029(3)	0.2633(3)	0.7359(5)
C(3)	0.3699(3)	0.1838(2)	0.7704(4)
C(4)	0.3703(3)	0.1225(2)	0.6651(4)
C(5)	0.3397(2)	0.0392(3)	0.6628(4)
C(6)	0.3572(3)	0.0002(3)	0.5390(4)
C(7)	0.2946(4)	-0.0146(3)	0.7700(5)
C(8)	0.3309(4)	-0.0918(3)	0.5132(6)
C(9)	0.1892(5)	0.0032(5)	0.8175(7)
C(10)	0.5520(4)	0.1456(3)	0.5686(5)
C(11)	0.4782(4)	0.2074(3)	0.3506(5)
C(12)	0.2963(4)	0.2001(3)	0.4646(5)
C(21)	0.4148(3)	0.3371(3)	0.8239(5)
C(22)	0.3848(4)	0.4180(3)	0.7825(6)
C(23)	0.4011(4)	0.4873(3)	0.8633(6)
C(24)	0.4453(4)	0.4780(3)	0.9826(6)
C(25)	0.4745(4)	0.3984(3)	1.0225(6)
C(26)	0.4587(4)	0.3284(3)	0.9439(5)
C(31)	0.3416(3)	0.1598(3)	0.9042(4)
C(32)	0.3974(4)	0.0994(3)	0.9694(5)
C(33)	0.3746(5)	0.0777(3)	1.0942(5)
C(34)	0.2986(5)	0.1155(4)	1.1559(5)
C(35)	0.2366(4)	0.1763(4)	1.0916(6)
C(36)	0.2599(4)	0.1986(3)	0.9675(5)
H(22)	0.345(5)	0.419(3)	0.693(6)
H(23)	0.379(4)	0.540(4)	0.838(6)
H(24)	0.457(4)	0.528(4)	1.030(6)
H(25)	0.501(3)	0.389(3)	1.093(5)
H(26)	0.477(4)	0.278(3)	0.976(5)
H(32)	0.452(4)	0.076(3)	0.931(5)
H(33)	0.424(4)	0.045(3)	1.134(5)
H(34)	0.281(4)	0.101(3)	1.248(5)
H(35)	0.181(4)	0.205(3)	1.130(5)
H(36)	0.226(3)	0.241(3)	0.919(4)
H(81)	0.388(4)	-0.129(3)	0.569(5)
H(82)	0.332(5)	-0.104(4)	0.414(6)
H(83)	0.253(3)	-0.100(3)	0.527(5)
H(91)	0.160(4)	0.051(4)	0.787(6)
H(92)	0.147(6)	-0.059(5)	0.817(8)
H(93)	0.178(5)	0.005(5)	0.902(7)

212 pm). Ähnliche Verhältnisse findet man im Tetracarbonylferracyclopenten-3-dion-2,5 [7] und in den gut untersuchten Ferrolen [8,9].

Die Bindung des O-Atoms an Eisen wird zweckmässigerweise als Donorbindung eines O- sp^2 -Hybridorbitals aufgefasst; das Eisen erreicht auf diese Weise Edelgas-konfiguration. In Übereinstimmung mit diesem Modell ist ein Fe-O(6)-C(6)-

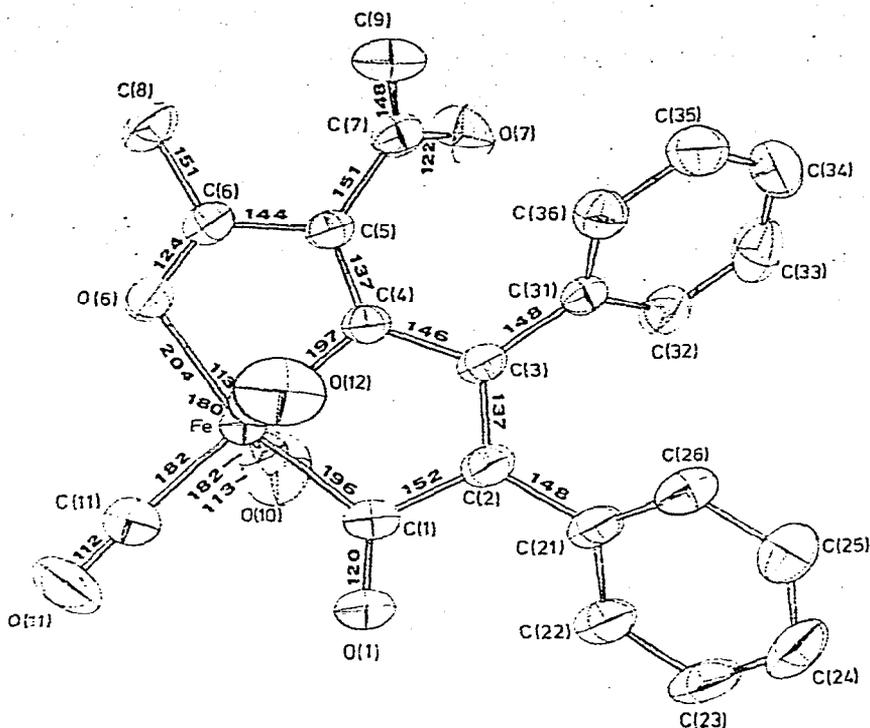


Fig. 2. Molekülstruktur von $[C_4Ph_2(COCH_3)_2CO]Fe(CO)_3$ (Abstände in pm).

Winkel von $113.0(3)^\circ$ und eine praktisch koplanare Anordnung der Atome Fe, O(6), C(6), C(5), C(8).

Das Fe-Atom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei zwei der drei Carbonylgruppen zueinander *trans*-ständig angeordnet sind. Diese beiden CO-Gruppen schliessen mit dem Eisen einen Winkel von $166.5(2)^\circ$ ein und sind zum Ferracyclopentenonring geneigt. Im bereits erwähnten Tetracarbonylferracyclopenten-3-dion-2,5 wird diese Abknickung der CO-Gruppen zum Ringsystem ebenfalls beobachtet [7]. Der entsprechende Winkel beträgt hier 164° .

1H -NMR-Spektren

Im 1H -NMR-Spektrum der Titelverbindung (Lsgm. $CDCl_3$, 60 MHz, TMS) beobachtet man die H-Resonanzen der zwei Methylgruppen bei δ 1.57 (s, 3H) und 2.33 (s, 3H) ppm. Das Signal bei 2.33 ppm ist dabei den Methylprotonen der an das Fe-Atom gebundenen Acetylgruppe zuzuordnen, da diese wegen der Verschiebung von Elektronendichte vom Sauerstoff zum Eisen hin stärker entschirmt werden. Die Protonen der Phenylgruppen erscheinen bei δ 7.2 (m, 10H) ppm.

In der PPh_3 -substituierten Verbindung erscheinen die entsprechenden Signale bei δ 1.44 (s, 3H), 1.69 (d, 3H, $J(PH)$ 3 Hz) und 7.0 ppm (m, 10H + 15H vom PPh_3). Die Verschiebungen zu höherem Feld sind durch den stärkeren σ -Donor Triphenylphosphin bedingt. Dieser Effekt macht sich besonders stark bei der an

das Eisen gebundenen Acetylgruppe bemerkbar. Die Methylprotonen erscheinen um 0.64 ppm zu höherem Feld verschoben bei 1.69 ppm und sind durch Kopplung mit dem P-Kern zum Dublett aufgespalten.

Präparativer Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas und in getrockneten (Na/K-Legierung) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

2.5 g (8.7 mmol) 1,2-Diphenyl-4,4-diacetyl-triafulven [10] und 3 ml (23.1 mmol) $Fe(CO)_5$ werden in 250 ml THF bei 40°C fünf Stunden mit UV-Licht bestrahlt (125 W Hochdruckbrenner, Duran-Glas). Das THF wird dann im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 150 ml warmem Methanol aufgenommen und über 2 cm Kieselgel filtriert. Aus dem eingeeengten Filtrat kristallisieren in der Tiefkühltruhe schwarzbraune Kristalle der Titelverbindung aus. Zur Reinigung wird aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 1.5 g (38%). Eigenschaften: Wenig löslich in Pentan, Hexan; mässig löslich in Methanol, Tetrachlorkohlenstoff, Ether; gut löslich in Benzol, Toluol, Aceton, THF, Chloroform. Die Verbindung ist im festen Zustand luftstabil. Gef.: C, 62.24; H, 3.51; Fe, 12.00; Mol.-Gew.: 460 (osmometrisch in $CHCl_3$). $C_{24}H_{16}FeO_6$ ber.: C, 63.18; H, 3.53; Fe, 12.24; Mol.-Gew.: 456.24. IR-Absorptionen in CH_2Cl_2 : $\nu(CO)$ 2088, 2030, 2013 cm^{-1} .

Das Substitutionsprodukt mit Triphenylphosphin bildet sich bei einstündigem Erhitzen der Tricarbonylverbindung mit überschüssigem Triphenylphosphin in siedendem Benzol. Zur Reinigung wird an 50 cm Kieselgel chromatographiert, wobei die braune Fraktion aufgefangen wird (Eluens Hexan/Ether 1/1). Es wird aus Aceton/Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 35%. Eigenschaften: braune Kristalle, gut löslich in polaren Lösungsmitteln, wenig löslich in unpolaren. Gef.: C, 70.20; H, 4.57; Fe, 7.80; P, 4.40; Mol.-Gew.: 686 (osmometrisch in $CHCl_3$). $C_{41}H_{31}FeO_5P$, ber.: C, 71.28; H, 4.53; Fe, 8.09, P, 4.49%; Mol.-Gew.: 690.52. IR-Absorptionen in CH_2Cl_2 : $\nu(CO)$ 2010, 1965 cm^{-1} .

Dank

Wir danken Herrn Dr. J. Kopf für die Vermessung des Kristalls auf dem von der DFG bereitgestellten Einkristalldiffraktometer, der BASF für Chemikalien-spenden und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel.

Literatur

- 1 E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber., 95 (1962) 1186.
- 2 U. Behrens und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 96 (1975) 399.
- 3 B.F.G. Johnson, L. Lewis, P. McArdle und G.L.P. Randall, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1971) 177.
- 4 J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson, P.L. Josty und J. Lewis, J. Organometal. Chem., 39 (1972) 329.
- 5 C.W. Bird, E.M. Briggs und J. Hudeck, J. Chem. Soc., (1967) 1862.
- 6 G. Dettlaf, U. Behrens und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 152 (1978) 95.
- 7 K. Hoffmann und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 128 (1977) 399.
- 8 A.A. Hock und O.S. Mills, Acta Cryst., 14 (1961) 213.
- 9 G. Dettlaf und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 108 (1976) 213.
- 10 T. Eicher und A. Löschner, Z. Naturforsch. B, 21 (1966) 899.