

Preliminary communication

KOMPLEXCHEMIE REAKTIVER ORGANISCHER VERBINDUNGEN

**XXXIX*. SYNTHESE EINES 1,3-DIEN-KOMPLEXES DURCH
 METALLZENTRIERTE ETHYLEN-ISOMERISIERUNG UNTER C–C-
 KUPPLUNG**

WOLFGANG A. HERRMANN*, JOSEF WEICHMANN,

*Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler
 Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland)*

BARBARA BALBACH und MANFRED L. ZIEGLER

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900
 Heidelberg 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 4. März 1981)

Summary

Metal-centered ethylene isomerization occurs under relatively mild conditions when the η^1 -acyl/ η^3 -allyl type diphenylketeneiron complex $[(C_6H_5)_2C-CO]Fe(CO)_3$ is treated with ethylene. The resulting, structurally characterized 1,3-diene complex formally results from replacement of an ethylidene building block (ex ethylene) for the carbonyl moiety of the heterocumulene ligand.

Die lichtinduzierte Reaktion von Pentacarbonyleisen mit Diphenylketen hat unlängst eine unerwartete Komplexierungsmöglichkeit aromatisch substituierter Heterokumulene aufgezeigt [2]. Die auf einfache Weise zugängliche, röntgenstrukturanalytisch untersuchte Schlüsselverbindung 1 unterscheidet sich von allen bisher bekannten Keten-Komplexen durch das Vorliegen eines metallfixierten, die Chemie dieser Verbindung dominierenden π -Allyl/ σ -Acyl-Systems, das für die bemerkenswerte Labilität der C(Allyl)–C(Acyl)-Bindung verantwortlich ist [2,3]. Der Bruch dieser im freien Keten sehr beständigen Bindung erweist sich in Gegenwart von Kohlenmonoxid als umkehrbar, während geeignete, freie Koordinationsstellen zur Verfügung stellende Komplexsubstrate die irreversible Decarbonylierung unter Bildung zweikerniger

*XXXVIII. Mitteil.: Ref. 1.

Derivate einleiten [2,4]. Da der durch Markierungs- und Kreuzungsexperimente nachgewiesene intramolekulare CO-Austausch die Beteiligung einer koordinativ ungesättigten und damit besonders reaktiven Diphenylcarben-Zwischenstufe vermuten lässt, haben wir den $\eta^1:\eta^3$ -Diphenylketen-Komplex **1** mit sterisch anspruchslosen Olefinen und Acetylenen umgesetzt [4] und berichten hier auszugsweise über eine von Ethylen ausgehende C—C-Verknüpfungsreaktion.

Bereits bei Normaldruck reagiert der Keten-Komplex **1** in siedendem n-Hexan mit Ethylen gemäss Gl. 1 rasch unter Bildung eines Produktgemisches, aus dem durch Säulenchromatographie nicht nur der bereits bekannte, vollständig charakterisierte zweikernige π -Allyl/ σ -Aryl/ π -Olefin-Komplex **2**, sondern auch die neue, einkernige Verbindung **3** mit der Bruttozusammensetzung $C_{18}H_{14}O_3Fe$ isoliert werden kann. Der rubinrote, kurzzeitig luftbeständige, Temperaturen bis $100^\circ C$ widerstehende Komplex **3** ist durch Elementaranalyse, IR-, 1H - und ^{13}C -NMR sowie Massenspektren charakterisiert (Tab. 1). Die spektroskopischen Daten weisen das Vorliegen des $Fe(CO)_3$ -Gerüsts nach und zeigen ferner, dass die für das Edukt **1** typische Acyl-Funktion durch einen Ethyliden-Baustein ($CHCH_3$) ersetzt ist. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1) weist dem organischen Liganden die Konstitution eines η^4 -koordinierten 1,3-Dien-Systems zu, an dessen Komplexierung ebenso wie in **1** eine der beiden Phenylgruppen beteiligt ist und welches durch metall-

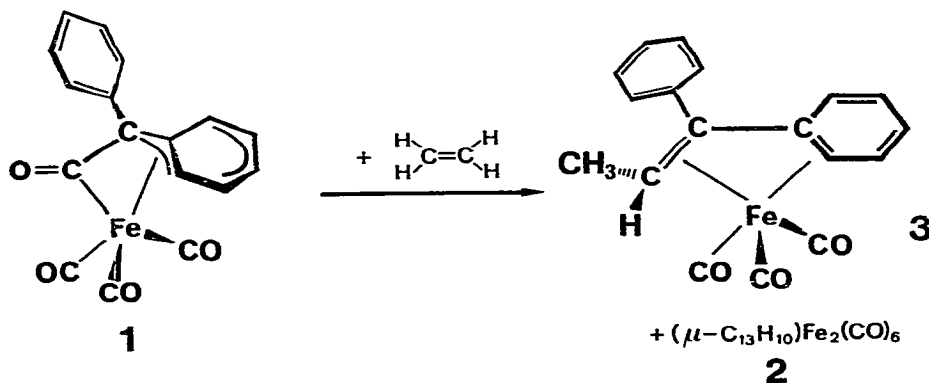


TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON **3**^a

IR ($\nu(\text{CO})$; cm^{-1}): 2022 sst, 1979 sst, 1957 sst, 1945 sst [KBr]; 2036 sst, 1982 sst, 1973 sst [n-Hexan]. 1H -NMR (250 MHz, $C_6D_5CD_3$, $0^\circ C$, int.TMS): $\delta(\text{CH})$ 0.74 (q, 1H), $\delta(\text{CH}_3)$ 1.27 (d, 3H; $^3J(\text{H,H})$ 6.1 Hz), $\delta(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 2.09 (m, 1H), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ \approx 7.7 (m, 1H) und 6.6–7.2 (m, 8H)^b. $\{^1H\}^{13}C$ -NMR (Bruker WH 90; $CDCl_3$; $32^\circ C$; δ -Werte bzgl. int. TMS)^a: 212.94 [C(1–3)], 136.29, 134.92 [C(13)], 134.08, 131.08, 128.43, 128.23, 127.97, 126.87, 125.70, 124.73, 102.51 [C(6) oder C(7)], 97.05 [C(6) oder C(7)], 63.27 [C(8)], 52.36 [C(5)], 17.86 [C(4)]. MS (EI; 12 eV; T_Q $140^\circ C$, T_E $80^\circ C$): m/e 334 (M^+ ; 4%), 306 ($[M-\text{CO}]^+$; 31%), 278 ($[M-2\text{CO}]^+$; 61%), 250 ($[M-3\text{CO}]^+$; 57%), 194 ($C_{13}H_{14}$; 100%).

^a Die Bezifferung der C-Atome entspricht Fig. 1; Zuordnungen erfolgten soweit möglich aufgrund der off-resonance-entkoppelten Spektren. ^b NMR-Daten ähnlicher Komplexe, vgl. R. Victor, R. Ben-Soshan und S. Sarel, J. Org. Chem., 37 (1972) 1930 sowie S. Sarel, Acc. Chem. Res., 11 (1978) 204.

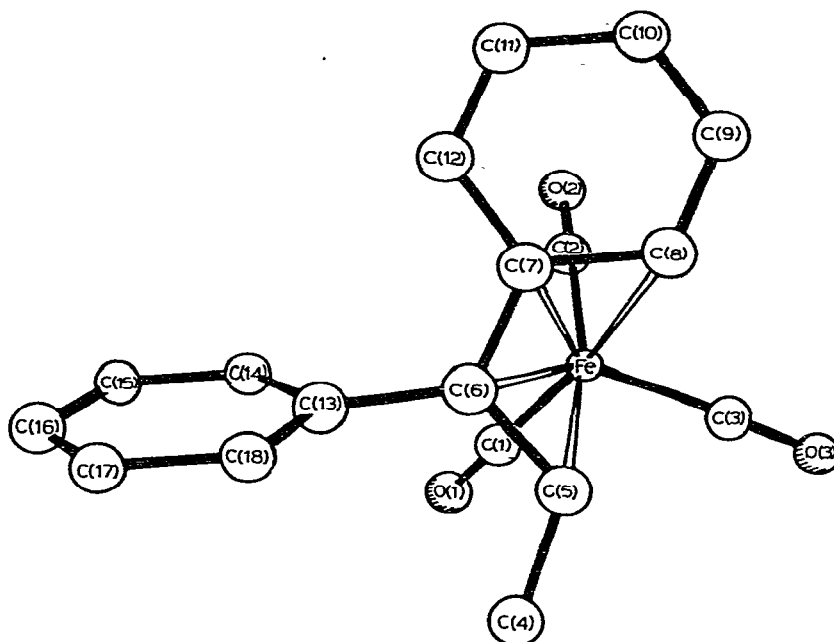


Fig. 1. Strukturbild des 1,3-Dien-Komplexes **3**.-Monoklin (Raumgruppe $C_2^2-P2_1$, aus n-Hexan/Diethylether; Kristallgröße $0.25 \times 0.25 \times 0.30$ mm) mit a 894.4(4), b 910.4(2), c 1053.1(4) pm, β 108.69(3) $^\circ$, $Z = 2$; $F_{000} = 346$. system. Auslöschungen $0k0$ für $k = 2n + 1$; μ 9.6304 cm^{-1} ; 3-Wertmessung, θ -scan (Syntex AED, P3-Diffraktometer-Programm), 1225 von Null verschiedene Reflexe mit $I > 2.5 \sigma(I)$ im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ (Mo- K_α -Strahlung); $R_{\text{iso}} = 0.086$; $R_{\text{aniso}} = 0.059$; $R_w = 0.037$. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (grad): C(4)—C(5) 153.7(12), C(5)—C(6) 143.8(8), C(6)—C(7) 146.0(8), C(7)—C(8) 142.7(11), C(7)—C(12) 144.0(9), C(8)—C(9) 140.3(10), Fe—C(5) 213.9(6), Fe—C(6) 206.3(7), Fe—C(7) 214.1(8), Fe—C(8) 223.0(8); C(4)—C(5)—C(6) 120.9(8), C(5)—C(6)—C(7) 115.5(8), C(6)—C(7)—C(8) 118.1(6). Der Komplex besitzt ein quadratisch-pyramidales Strukturgerüst, wenn die Carbonyl-Gruppe C(3)—O(3) als Spitze gewählt wird, vgl. hierzu Ref. [6]. Ausführliches Datenmaterial zur Strukturbestimmung ist auf Wunsch von den Autoren (W.A.H. und M.L.Z.) erhältlich.

zentrierte Kupplung eines Diphenylmethylen-Fragments mit dem Ethyliden-Isomer des Reaktionspartners Ethylen zustande gekommen ist. Unter Berücksichtigung der bereitwillig eintretenden Decarbonylierung von **1** nehmen wir an, dass die Bildung des Dien-Komplexes **3** u.a. über eine Zwischenstufe verläuft, die das in **1** vorgebildete η^3 -Diphenylmethylen-Fragment sowie einen η^2 -Ethylen-Liganden enthält und einer raschen 1,2-Wasserstoff-Verschiebung unter C—C-Verknüpfung unterliegt. Ähnliche Ligand/Ligand-Kupplungsreaktionen treten auch bei Umsetzungen von **1** mit Triarylphosphanen auf, worüber wir gesondert berichten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten müssen in Schutzgas-Atmosphäre (N_2) und unter Verwendung absolutierter, stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt werden (vgl. [5]).

Tricarbonyl[η^2 : η^2 -1,1-diphenylpropen(1)]eisen (**3**). Eine Lösung von 1.00 g (3.0 mmol) **1** in ca. 150 ml n-Hexan wird in Ethylen-Atmosphäre zum Sieden erhitzt (Durchleiten eines kräftigen C_2H_4 -Stromes, Quecksilber-Überdruckventil am Rückflusskühler). Innerhalb von ca. 60 min verfärbt sich die anfangs

rote Lösung dunkel; nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum verbleibt ein schwarzroter Rückstand, der durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Merck 7734) gereinigt wird (Säule 1, 45 cm; ϕ , 1.6 cm; Wasserkühlung). Bei Elution mit n-Hexan entwickelt sich eine intensiv rote Zone, aus der man nach der üblichen Aufarbeitung (einengen im Vakuum; Umkristallisation des Rückstandes aus Petrolether/Diethylether (1/1; -35°C) den Komplex **3** in hellroten Kristallen erhält. Ausb. 230 mg (24%). Weitere Elution mit Petrolether/Benzol-Gemischen (10/1–10/5) liefert geringe Mengen des nach einem anderen Verfahren [2] besser darstellbaren Zweikernkomplexes **2** (Ausb. 160 mg (12%)). **3** bildet hellrote, an Luft nur kurzzeitig haltbare Kristalle (Fp. 100°C), die in allen gebräuchlichen organischen Solventien sehr gut löslich sind. Die Lösungen zersetzen sich bei Luftwirkung rasch. Selbst in kristalliner Form und in N_2 -Atmosphäre ist **3** bei Raumtemperatur nur begrenzt haltbar. Die Verbindung kann jedoch bei -35°C längere Zeit aufbewahrt werden. Analysen: Gef.: C, 64.73; H, 4.35; Fe, 16.89. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Fe}$ (334.15) ber.: C, 64.70; H, 4.22; Fe, 16.71%. Molmasse 334 (MS bzgl. ^{56}Fe ; Felddesorption).

Dank. Für grosszügige Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Hoechst Aktiengesellschaft. Herr Dr. H.G. Alt (Universität Bayreuth) sei für die Aufnahme der Kernresonanz-Spektren herzlich bedankt.

Literatur

- 1 XXXVIII. Mittel.: G.L. Hillhouse, B.L. Haymore, S.A. Bistram und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, im Druck. XXXVII. Mittel.: Ref. 2.
- 2 W.A. Herrmann, J. Gimeno, J. Weichmann, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Organometal Chem.*, 213 (1981) C26.
- 3 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 118; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 117.
- 4 J. Weichmann, Diplomarbeit, Universität Regensburg 1981. Eine Kopie dieser Arbeit kann bei den Autoren (W.A.H. und J.W.) angefordert werden.
- 5 W.F. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, *Metallorganische Komplexverbindungen*, in G. Brauer (Hrsgb.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Auflage, 3. Band, S. 1799 ff., Enke Verlag, Stuttgart, 1981.
- 6 C. Krüger, in E.A. Koerner von Gustorff, F.W. Grevels und I. Fischler (Hrsgb.), *The Organic Chemistry of Iron*, Vol. I, Academic Press, New York, 1978.