

KETTENVERLÄNGERUNG DURCH CARBONYLINSEKTION BEI DER REAKTION VON (TETRACARBONYL)-
(OLEFIN)EISEN(O)-KOMPLEXEN MIT OXIDATIONSMITTELN

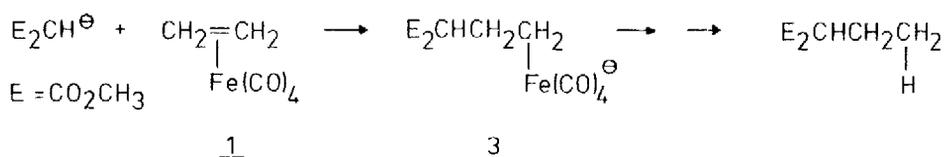
E. K. G. Schmidt* und W. Wiese

Organische Chemie I, Ruhr-Universität, Postfach 10 21 48

D 4630 Bochum 1, West Germany

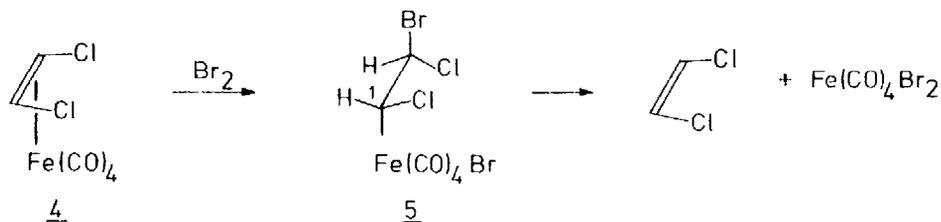
Abstract: On oxidation of (tetracarbonyl)(olefin)iron(O)-complexes in alcoholic solvents esters carrying a substituent in the β -position are formed by a carbonylinsertion reaction.

Obwohl eine Vielzahl von Tetracarbonyleisenkomplexen von Olefinen bekannt ist [1], wurden diese Verbindungen bisher nur wenig auf ihre Brauchbarkeit in organischen Synthesen untersucht. Nesmeyanow und seine Mitarbeiter berichteten als erste über den Einfluß der Koordination auf die Reaktivität von Olefinen mit Nucleophilen. Dabei wurde entweder der organische Ligand von der $Fe(CO)_4$ -Gruppe abgelöst, oder es bildeten sich neue Allylkomplexe [2,3]. Roberts und Wong gelang es, die Tetracarbonyleisenkomplexe des Ethylens (1) bzw. des Acrylsäuremethylesters (2) mit Malonatanion unter Knüpfung einer neuen C-C-Bindung als Synthone erfolgreich einzusetzen [4].



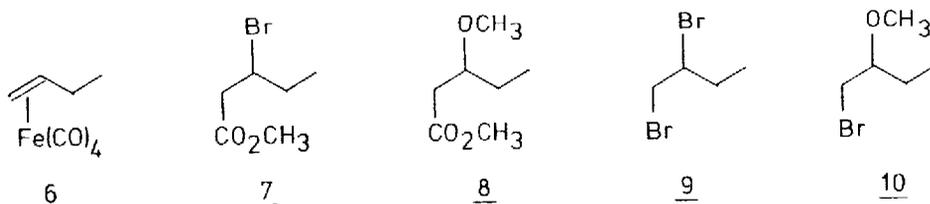
Als erstes Zwischenprodukt postulierten die Autoren ein Alkyltetracarbonylferratanion (3), eine sehr plausible Annahme im Hinblick auf die Tatsache, daß solche Komplexe bei der Reaktion von $Na_2Fe(CO)_4$ (Collman-Reagenz) mit Alkylhalogeniden gebildet werden [5].

Die bemerkenswerte Aktivierung des Ethylens gegenüber Nucleophilen durch Komplexierung an die Tetracarbonyleisen-Gruppe findet eine Parallele in der Erhöhung der Olefinreaktivität gegenüber Halogenen. Während cis-1,2-Dichlorethylen mit Brom bei 0°C nur außerordentlich langsam reagiert, wird der entsprechende Tetracarbonyleisenkomplex bereits bei -100°C momentan unter Addition von einem Mol Brom in den σ -Alkylisenkomplex (5) überführt [6,7], der bei etwa -10°C unter Freisetzung von cis-1,2-Dichlorethylen zerfällt [6,7].

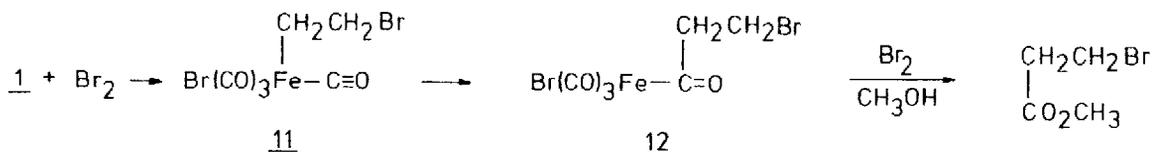


Während bei diesen σ -Eisenalkylen lediglich eine 3-Halogenabspaltung beobachtet wird, findet man bei der Umsetzung von 1 mit zwei Moläquivalenten Brom in Methanol bei -80°C und anschließendem Erwärmen auf $+30^\circ\text{C}$ 67% 3-Brompropansäuremethylester neben geringen Mengen an 3-Methoxypropansäuremethylester, 1,2-Dibromethan und 1-Brom-2-methoxyethan. In diesem System verläuft also die CO-Insertion sehr glatt unter Bildung von in 3-Stellung substituierten Carbonsäureestern [8].

Eine ähnliche Kettenverlängerung, verbunden mit einer Funktionalisierung in 3-Stellung gelingt auch bei der Bromierung von 6, wobei neben 7 (30%) und wenig 8 Spuren der Addukte 9 und 10 entstehen.



Die hier beobachtete Wanderung einer Alkylgruppe vom positivierten Eisen in 11 zum Carbonylkohlenstoff, über deren detaillierten Ablauf bisher keine Klarheit besteht, ist unseres Wissens bisher in ähnlicher Weise nur an einem Fp-Alkylkomplex beobachtet worden [9]. Diese Reaktion ist deshalb bemerkenswert, weil hier formal das Alkylanion mit seinem Elektronenpaar zum Carbonylkohlenstoff in 12 wandert. Erstaunlich ist, daß bereits ein Chloratom an C_1 in 5 die Carbonylinserion völlig unterbindet [6,7,14].



Die vorstehende Tabelle faßt die Ergebnisse der Umsetzungen des gut zugänglichen Styrolkomplexes 14 [1] mit jeweils 2.1 Moläquivalenten der Oxidantien in verschiedenen Lösungsmitteln zusammen. Dabei wurde nach dem für 1 angegebenen Verfahren vorgegangen [10,11,12,13].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, der DAF für die großzügige Überlassung von Eisencarbonyl.

Literaturzitate und Fußnoten

- 1 "Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie; Eisenorganische Verbindungen E4". Springer Verlag, Berlin 1978.
- 2 A. V. Nesmeyanov, L. V. Rybin, N. T. Gubenko, M. T. Rybinskaya und P. V. Petrovskii, J. Organomet. Chem. 71, 271 (1974).
- 3 A. V. Nesmeyanov, M. I. Rybinskaya, L. V. Rybin, N. T. Gubenko, N. G. Bokii, A. S. Ratsanov und Y. T. Struckkov, J. Organomet. Chem. 149, 177 (1978).
- 4 E. R. Roberts und J. Wong, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 20.
- 5 J. P. Collman, Acc. Chem. Res. 8, 342 (1975).
- 6 E. K. G. Schmidt, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 7 E. K. G. Schmidt, Habilitationsschrift, Bochum, 1976.
- 8 Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch spektroskopische Methoden und Vergleich mit auf unabhängigem Wege synthetisierten Substanzen.
- 9 P. L. Bock, D. J. Boschetto, J. R. Rasmussen, J. P. Dezers und G. M. Whitesides, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2844 (1974).
- 10 Andere Oxidationsmittel (O_2 , CF_3CO_2H , H_2O_2) lieferten keine CO-Insertionsprodukte.
- 11 Die Reaktionen wurden unter CO (1 bar) als Schutzgas durchgeführt - unter Argon werden die gleichen Ergebnisse erhalten.
- 12 Kontrollexperimente ergaben, daß Styrol in Gegenwart von $Fe(CO)_5$ in Methanol nach Zusatz von Brom (bzw. $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$) keine Carbonylierungsprodukte lieferte.
- 13 Während bei der Zugabe von einem Mol Brom zu den Komplexen cis- und trans-4 und 2 die σ -Komplexe vom Typ 5 eindeutig spektroskopisch identifiziert werden konnten [6,7], war dies bisher bei 1 und 11 wegen der im 1H -NMR Spektrum auftretenden Linienverbreiterungen (paramagnetische Substanzen) noch nicht möglich.
- 14 Vergl. die Berechnungen von H. Berke und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 100, 7224 (1978).

(Received in Germany 2 September 1980)