

KATIONISCHE VINYL-CARBEN-EISEN-KOMPLEXE

Rudolf Gompper* und Eduard Kottmair
Institut für Organische Chemie der Universität München
Karlstraße 23, D-8000 München 2

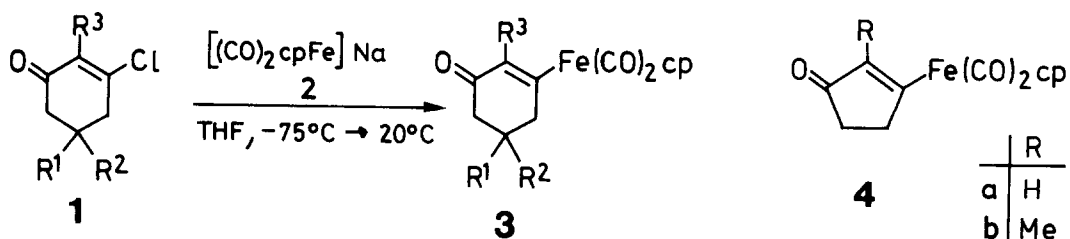
Syntheses and reactions of cyclic and heterocyclic derivatives of β -ethoxy- and β -dimethylamino-dicarbonyl-cyclopentadienyl-2-propenyliden-iron-tetrafluoroborates are described.

Carbene¹⁾ und Carbeniumionen²⁻⁴⁾ können durch Übergangsmetallgruppen stabilisiert werden. Im Falle der Eisenkomplexe sind die Donoreigenschaften der Carbonyl-(h^5 -cyclopentadienyl)-triphenylphosphin-eisen-Gruppe etwas stärker ausgeprägt als die der vielfach verwendeten Dicarbonyl-(h^5 -cyclopentadienyl)-eisen-Gruppe, und beide sind bezüglich ihrer Donorwirkung zwischen der Alkoxy- und der Dialkylaminogruppe einzuordnen. Acetyl-carbonyl-(h^5 -cyclopentadienyl)-triphenylphosphin-eisen zum Beispiel läßt sich mit Triethyloxoniumtetrafluorborat alkylieren⁵⁾, Acetyl-dicarbonyl-(h^5 -cyclopentadienyl)-eisen dagegen nur mit Dialkoxycarbeniumsalzen⁶⁾.

Durch Umsetzung von Chlor- und Methoxy-cyclopropenylumsalzen mit Natriumdicarbonyl-(h^5 -cyclopentadienyl)-ferrat (2) hatten wir Dicarbonyl-(h^5 -cyclopentadienyl)-cyclopropenyliden-eisen-Salze erhalten⁷⁾. Der Versuch, nach demselben Verfahren aus Vinamidiniumsalzen und verwandten Verbindungen mit 2 Propenyliden-eisen-Salze zu gewinnen, schlug fehl (es bildete sich hauptsächlich Bis-[dicarbonyl-(h^5 -cyclopentadienyl)-eisen]). Wir sind deshalb zur Herstellung von kationischen Vinylcarben-Eisen-Komplexen von β -Acylvinyl-dicarbonyl-(h^5 -cyclopentadienyl)-eisen-Verbindungen ausgegangen; man durfte erwarten, daß sich diese nach dem Vorbild der β -Dialkylaminovinylketone O-alkylieren lassen. Nach Abschluß unserer Versuche ist uns die O-Alkylierung von β -Acetylvinyl- und β -(*p*-Toluolyl)-vinyl-carbonyl-(h^5 -cyclopentadienyl)-triphenylphosphin-eisen mit Triethyloxoniumtetrafluorborat und die Umsetzung der Produkte mit Aminen⁸⁾ zur Kenntnis gelangt.

Zugabe der Chlorvinylketone 1 zu auf -75°C gekühlten Lösungen von 2 in Tetrahydrofuran ergibt Rohprodukte, aus denen durch Chromatographie an Kieselgel (Abtrennung von 9-42% Bis-[dicarbonyl-(h^5 -cyclopentadienyl)-eisen]) die Eisenkomplexe 3 (s. Tabelle) in guten Ausbeuten zu isolieren sind (vgl. entsprechende Umsetzungen offenkettiger Chlorvinylketone^{9,10)}. Analog lassen sich die Eisenkomplexe 4, 5 und 6 herstellen.

Durch Finwirkung von Triethyloxoniumtetrafluorborat auf 3, 4 und 6 erhält man die Komplexsalze 7a,b,d, 8 und 9 in Form gelber Kristalle. Die Ethoxy-



	R ¹	R ²	R ³
a	H	H	H
b	Me	Me	H
c	Me	Me	Me
d	Ph	H	H
e	iPr	H	H

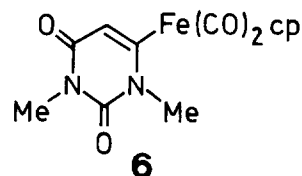
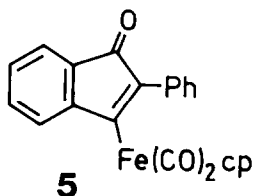
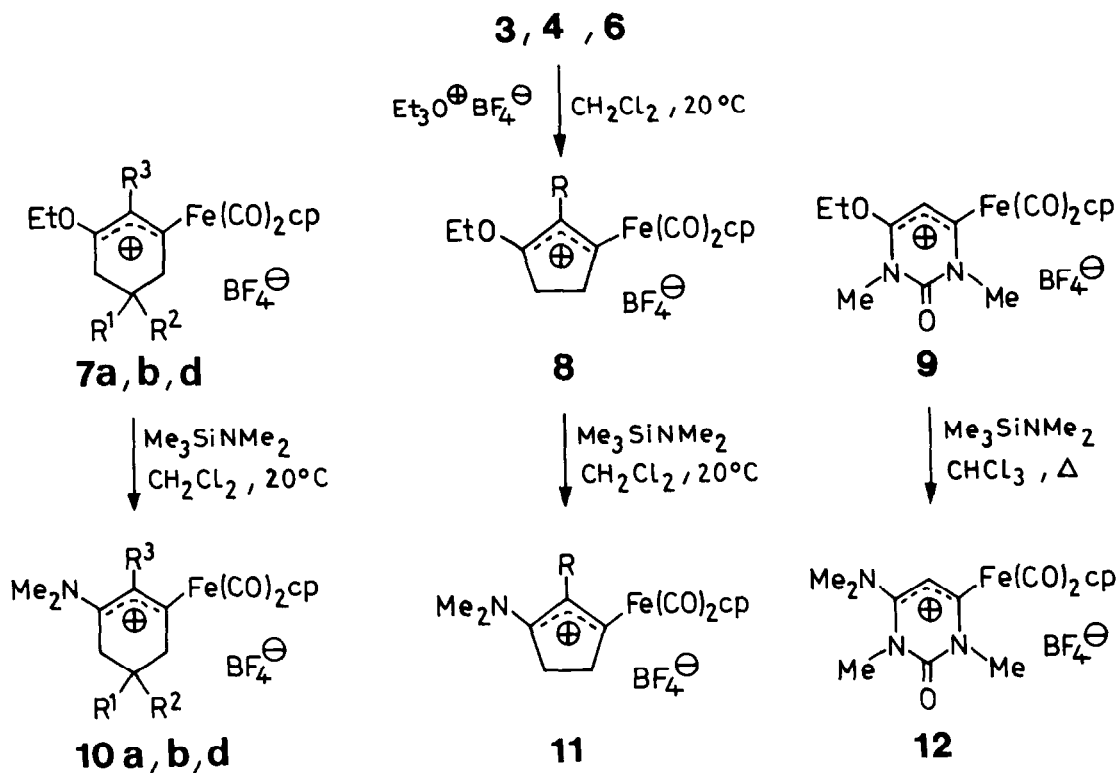


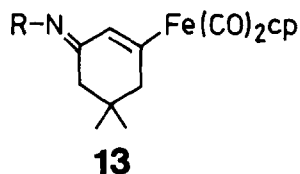
Tabelle. Daten der hergestellten Eisenkomplexe

Nr.	Ausbeute [%]	Schmp. [°C] (Zers.)	IR [cm ⁻¹] (CH ₂ Cl ₂)
<u>3a</u>	61	92–94	2017, 1970, 1644, 1538
<u>3b</u>	76	115	2021, 1968, 1643, 1542
<u>3c</u>	55	115–117	2013, 1964, 1640, 1552
<u>3d</u>	66	118–119	2025, 1974, 1641, 1545
<u>3e</u>	40	100–101	2024, 1970, 1638, 1543
<u>4a</u>	51	94–95	2024, 1976, 1665, 1516
<u>4b</u>	59	129–130	2022, 1971, 1668, 1557
<u>5</u>	52	230–231	2028, 1981, 1690
<u>6</u>	28	177–179	2033, 1985, 1680, 1628, 1530
<u>7a</u>	96	107–109	2020, 1963, 1458 (KBr)
<u>7b</u>	91	105–107	2042, 2000, 1495
<u>7d</u>	63	130–131	2040, 1999, 1496
<u>8b</u>	87	103–105	2035, 1979, 1530 (KBr)
<u>9</u>	91	> 192	2039, 1998, 1711, 1567
<u>10a</u>	76	129–130	2022, 1977, 1595, 1505
<u>10b</u>	90	135–136	2017, 1981, 1595, 1508
<u>11a</u>	85	125–126	2032, 1986, 1634, 1478
<u>11b</u>	91	155–156	2025, 1978, 1615, 1500
<u>12</u>	49	> 200	2037, 1994, 1699, 1575, 1510
<u>13a</u>	49	115–116	2011, 1963, 1591, 1555
<u>13b</u>	84	146–147	2019, 1971, 1601, 1580, 1540, 1480
<u>14a</u>	61	171–172	2022, 1976, 2218, 1526
<u>14b</u>	49	76–77	2020, 1968, 1707, 1586, 1220
<u>14c</u>	66	190–191	2018, 1971, 1663, 1510

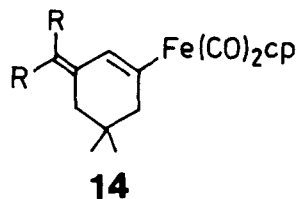
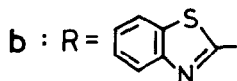


gruppe in 7-9 kann leicht substituiert werden. Mit Trimethylsilyldimethylamin erhält man die gelben, den Vinamidiniumsalzen nächstehenden Salze 10-12, mit Anilin (Methylenchlorid, 20°C ; dann NaOH) das gelbe Anil 13a, mit 2-Aminobenzthiazol (Erhitzen in THF unter Zusatz von Triethylamin) das gleichfalls gelbe Benzthiazolyylimin 13b, mit Natriummalodinitril das Dicyanmethylenderivat 14a, mit Natriummelonester das Methylenderivat 14b und mit Natrium-Indandion den Komplex 14c. Die in der Tabelle aufgeführten Eisenkomplexe sind, mit Ausnahme von 7 und 8, im festen Zustand an der Luft stabil; alle sind etwas lichtempfindlich.

Der Vergleich der NMR-Daten der Komplexsalze 7-9 mit denen von 10-12 zeigt (^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta\text{-C}^1 = 303.9$ bei 7b, 232.7 bei 10b, 190.7 oder 197.2 bei 1b), daß 7-9 am besten als Carbenkomplexe zu beschreiben sind, 10-12 dagegen eher als Iminiumsalze. Gemäß den spektroskopischen Daten ist die Donorwirkung der Dicarboxyl- (h^5 -cyclopentadienyl)-eisen-Gruppe zwischen der der Alkoxy- und der Dialkylaminogruppe einzustufen.

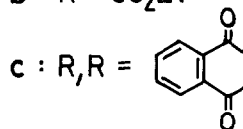


a : R = Ph



a : R = CN

b : R = CO₂Et



LITERATUR

- 1) E.O.Fischer, *Angew.Chem.* 86, 651 (1974).
- 2) F.B.McCormick, R.J.Angelici, *J.Organomet.Chem.* 205, 79 (1981).
- 3) P.W.Jolly, R.Pettit, *J.Am.Chem.Soc.* 88, 5044 (1966).
- 4) M.Brookhart, G.O.Nelson, *J.Am.Chem.Soc.* 99, 6099 (1977).
- 5) M.L.H.Green, L.C.Mitchard, M.G.Swanwick, *J.Chem.Soc. A* 1971, 794.
- 6) T.Bodnar, S.J.La Croce, A.R.Cutler, *J.Am.Chem.Soc.* 102, 3292 (1980).
- 7) R.Gompper, E.Bartmann, *Angew.Chem.* 90, 490 (1978); *Angew.Chem., Int.Ed. Engl.* 17, 456 (1978).
- 8) A.N.Nesmeyanov, E.A.Petrovskaya, L.V.Rybin, M.I.Rybinskaya, *Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim* 1979, 2045 [*Chem.Abstr.* 92, 58938c (1980)].
- 9) A.N.Nesmeyanov, M.J.Rybinskaya, E.A.Petrovskaya und T.V.Popova, *Izv.Akad. Nauk SSSR, Ser.Khim.* 1972, 1646 [*Chem.Abstr.* 77, 152325n (1972)].
- 10) A.N.Nesmeyanov, L.V.Rybin, M.J.Rybinskaya, Y.A.Ustynyuk, *Zh.Obshch.Khim.* 37, 1587 (1967) [*Chem.Abstr.* 68, 49713c (1968)].

(Received in Germany 24 April 1981)