

Reaktionsweisen des Tricarbonyl-eisen-cycloheptatrienid-Anions [C₇H₇Fe(CO)₃]⁻

Reactions of the Tricarbonyl Iron Cycloheptatrienide Anion [C₇H₇Fe(CO)₃]⁻

HELMUT BEHRENS, KURT GEIBEL*, REINHARD KELLNER, HANS KNÖCHEL,
MATTHIAS MOLL und ERICH SEPP

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

* Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

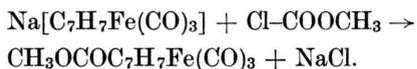
(Z. Naturforsch. **31b**, 1021-1022 [1976]; eingegangen am 3. März 1976)

Ester Substituted Cycloheptatriene Iron Tricarbonyls, Silyl Substituted Cycloheptatriene Iron Tricarbonyls

The reactions of [C₇H₇Fe(CO)₃]⁻ with alkyl chloroformates leads to the formation of ester substituted cycloheptatriene iron tricarbonyls 7-R-C₇H₇Fe(CO)₃ and 1-R-C₇H₇Fe(CO)₃. In contrast, similar reactions with (C₂H₅)₃CEl give only the 7-isomers (C₂H₅)₃E-C₇H₇Fe(CO)₃ (E = Si, Ge). The synthesis of the doubly ester-substituted cycloheptatriene iron tricarbonyl (C₂H₅OCO)₂C₇H₆Fe(CO)₃ is described.

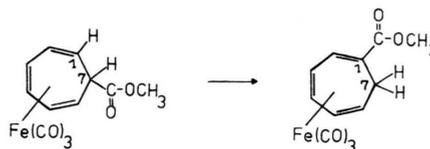
Das in der vorstehenden Abhandlung¹ beschriebene, tiefrote Tricarbonyleisen-cycloheptatrienid-Anion [C₇H₇Fe(CO)₃]⁻ wird durch verdünnte Säuren oder Äthanol zum Cycloheptatrien-eisen-tricarbonyl protoniert, d. h. die Addition eines Protons erfolgt ausschließlich am C₇H₇-Ring.

Die Umsetzungen mit Chlorameisensäuremethyl bzw. -äthylester verlaufen ebenfalls unter Addition des elektrophilen Esterrestes an den C₇H₇-Ring, wobei die estersubstituierten Cycloheptatrieneisentricarbonyle R-C₇H₇Fe(CO)₃ (R = CH₃OCO, C₂H₅OCO) entstehen², die durch ihre Massenspektren charakterisiert werden konnten:



Die Addition des elektrophilen Esterrestes an das Eisenatom, wie sie DEGANELLO, BOSCHI und TONIOLO³ bei der Umsetzung des nach der Methode von MALTZ und KELLY⁴ dargestellten Li[C₇H₇Fe(CO)₃] mit Allylhalogeniden annehmen, konnte nicht beobachtet werden. Vielmehr konnten wir durch ¹H-

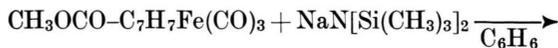
und ¹³C-NMR-Untersuchungen beweisen, daß bei der Addition der elektrophilen Esterreste an den C₇H₇-Ring primär die instabilen 7-R-C₇H₇Fe(CO)₃ gebildet werden, die sich alsbald, besonders bei Anwesenheit von Basen, in die 1-R-C₇H₇Fe(CO)₃ umlagern, z. B. gemäß⁵:



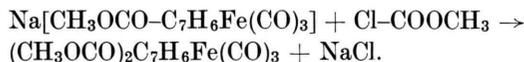
Sowohl bei den 7- als auch bei den 1-Isomeren zeigen die ¹³C-NMR-Spektren für das Ester-C-Atom chemische Verschiebungen von 170 ppm rel. TMS, was in guter Übereinstimmung mit den chemischen Verschiebungen für andere Ester-C-Atome steht. Aus den Spinentkopplungsversuchen an den 1-Isomeren ergibt sich eindeutig, daß am C-7-Atom 2 Wasserstoffatome gebunden sind. Darüber hinaus weisen die IR-Spektren die 7-Isomeren als gesättigte Ester (IR: ν(>C=O) 1745 st, ν(>C=C) 1655 ss, cm⁻¹), die 1-Isomeren als α, β ungesättigte Ester (IR: ν(>C=O) 1709 st-sst, ν(>C=C) 1643 m-st, cm⁻¹) aus. Läßt man auf diese ringsubstituierten Cycloheptatrien-eisen-tricarbonyle abermals NaN-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. BEHRENS, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen.

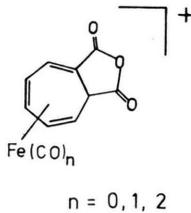
$[Si(CH_3)_3]_2$ einwirken, so erhält man die ringsubstituierten Eisen-tricarbonyl-cycloheptatrienid-Anionen:



Eine erneute Addition des elektrophilen Esterrestes führt zu den doppelt substituierten Cycloheptatrien-eisentricarbonylen $(CH_3OCO)_2C_7H_6Fe(CO)_3$:

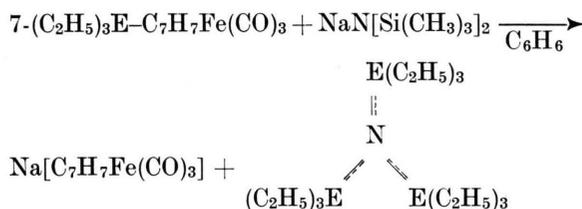


Die 1.7-Substitution des C₇-Ringes ergibt sich aus dem IR-Spektrum ($\nu(>C=O)$ 1744, 1712; $\nu(>C=C)$ 1648 m, cm^{-1}), das auf das Vorliegen einer gesättigten und ungesättigten Estergruppierung hinweist, sowie aus dem Massenspektrum. Ausgehend vom schwachen Molekülpeak (m/e 376) erfolgt nämlich einerseits sukzessive CO-Abspaltung zum $(CH_3OCO)_2C_7H_6Fe^+$, andererseits wird unter Eliminierung von $C_2H_5OC_2H_5$ und CO eine Reihe von Fragmenten gebildet, denen folgende Anhydridstruktur zuzuordnen ist:



Daneben beobachtet man weiterhin die entsprechenden Fragmentierungen, wie sie für π -gebundene, olefinische Carbonsäureester typisch sind.

Bemerkenswerterweise bilden sich bei der Reaktion von $Na[C_7H_7Fe(CO)_3]$ mit $(C_2H_5)_3SiCl$ bzw. $(C_2H_5)_3GeCl$ ausschließlich die 7-Isomere $(C_2H_5)_3E-C_7H_7Fe(CO)_3$ ($E = Si, Ge$), was mit der geringeren Acidität des Protons am substituierten C-7-Atom zusammenhängen dürfte. Bei einer erneuten Einwirkung von $NaN[Si(CH_3)_3]_2$ wird auf diese ringsubstituierten Komplexe, im Gegensatz zu den Carbalkoxy-cycloheptatrien-eisen-tricarbonylen, kein Proton, sondern der jeweilige Silyl- bzw. Germylrest abgespalten, wobei Natrium-tricarbonyl-eisen-cycloheptatrienid neben Trisilylamin bzw. Disilyl-germylamin gebildet wird:



Weitere Reaktionen des $Na[C_7H_7Fe(CO)_3]$, speziell auch mit verschiedenen Säurehalogeniden, sind in Bearbeitung.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemie, für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

- ¹ M. MOLL, H. BEHRENS, R. KELLNER, H. KNÖCHEL und P. WÜRSTL, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1019 [1976].
- ² H. BEHRENS, K. GEIBEL, R. KELLNER, M. MOLL und P. WÜRSTL, VII. Internat. Conf. on Organomet. Chem., Abstracts of Papers 1975, 30.
- ³ G. DEGANELLO, T. BOSCHI und L. TONIOLO, *J. Organometal. Chem.* **97**, C 46 [1975].
G. DEGANELLO, T. BOSCHI und L. TONIOLO, VII. Internat. Conf. on Organomet. Chem. Abstracts of Papers 1975, 40.

- ⁴ H. MALTZ und B. A. KELLY, *Chem. Commun.* **1971**, 1390.

- ⁵ Estersubstituierte Cycloheptatrien-eisentricarbonylen konnten auch durch Ringerweiterung von Cyclohexa-2.4-dienon-eisentricarbonylen dargestellt werden. J. LEWIS und A. W. PARKINS, *Chem. Commun.* **1968**, 1194.