

Journal of Organometallic Chemistry, 234 (1982) 73–83
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE, EIGENSCHAFTEN UND CARBONYL-INSERTIONS-REAKTIONEN VON TETRACARBONYLEISEN(0)-KOMPLEXEN *para*-SUBSTITUIERTER STYROLE

ECKHART K.G. SCHMIDT* und MEHMET DOĞAN

Organische Chemie I, Ruhr-Universität, Postfach 10 21 48 D-4630 Bochum 1 (B.R.D.)
(Eingegangen den 26. Februar 1982)

Summary

The $\text{Fe}(\text{CO})_4$ η^2 -complexes of *para*-substituted styrenes (substituent = H, CH_3 , OCH_3 , Cl, F) can be obtained in good yields. Complexation changes drastically the chemical shifts and coupling constants of the vinyl protons. Reaction of the complexes with one mole equivalent of bromine in methanol liberates styrenes, but using two equivalents esters and diesters are formed via intermediate complexes of iron(III). For these carbonyl insertion reactions no systematic influence of the substituent on yield and product distribution was observed.

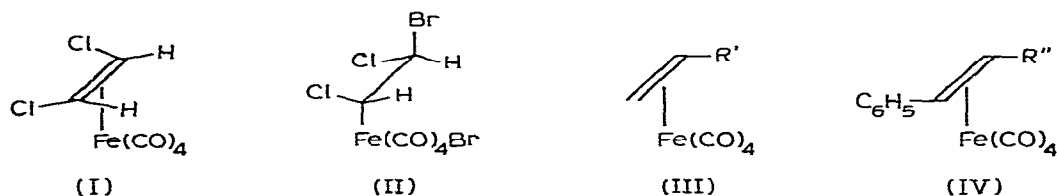
Zusammenfassung

Die $\text{Fe}(\text{CO})_4$ - η^2 -Komplexe *para*-substituierter Styrole (Substituent = H, CH_3 , OCH_3 , Cl, F) lassen sich in guten Ausbeuten darstellen. Durch die Komplexierung werden die Resonanzlagen und Kopplungskonstanten der Protonen der Vinylgruppe drastisch verändert. Während bei der Umsetzung der Komplexe mit einem Moläquivalent Brom in Methanol lediglich die Styrole in Freiheit gesetzt werden, erhält man mit zwei Moläquivalenten über intermediäre Komplexe des Eisen(III) Ester und Diester. Bei diesen Carbonylinsertionsreaktionen wurde ein systematischer Einfluss des Substituenten auf Ausbeute und Produktverteilung nicht gefunden.

Präparativ nutzbare Eigenschaften der Tetracarbonyleisen(0)-Komplexe von Olefinen

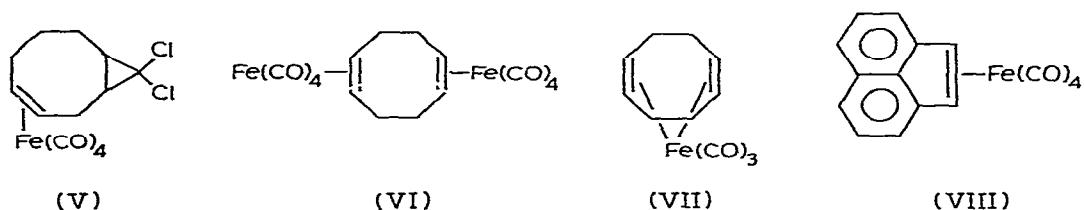
Olefine, die als η^2 -Liganden in Tetracarbonyleisen(0)-Komplexen gebunden sind, weisen eine gegenüber dem freien Olefin stark veränderte Reaktivität auf. So wird das sonst praktisch inerte Ethen im Komplex leicht von Malonatanion nucleophil angegriffen unter Bildung einer neuen C—C-Bindung [1,2,3], und

während 1,2-Dichlorethen bei 0°C mit Brom nur sehr langsam reagiert, erfolgt im π -Komplex I bereits bei -100°C sofortige Umsetzung zur σ -Eisenverbindung II [4].



Wie wir kürzlich berichtet haben, reagieren die Komplexe des Typs III ($R' = H, \text{Alkyl}, \text{Ester}, \text{Phenyl}$) mit > 2 Moläquivalenten Brom und anderen Oxidationsmitteln in Alkoholen unter Carbonylinsertion* zu in β -Stellung funktionalisierten Estern bzw. zu 1,2-Diestern [5]. Versuche bei den Komplexen der 1,2-Dichlorethene (I), auf diese Weise eine CO-Einschiebung zu erreichen, schlugen dagegen fehl; man beobachtete lediglich die Freisetzung des Olefins. Auch bei den Komplexen von Acenaphthylen (VIII), Benzalacetone (IV; $R'' = \text{COCH}_3$) und *E*-Zimtsäuremethylester (IV; $R'' = \text{CO}_2\text{CH}_3$) wurden lediglich die Produkte der Bromaddition bzw. Methoxybromierung des organischen Liganden gefunden [6].

Die kombinierte 1,2-Disubstitution mit Phenyl-, Chlor-, und Ester- bzw. Acetylrest am π -gebundenen Olefin wirkt sich also "desaktivierend" auf die Carbonylinsertion aus und lässt Konkurrenzreaktionen zum Zuge kommen. Da wir jedoch eine Reihe von Cycloalkenen auf die geschilderte Weise in β -substituierte Ester und Diester überführen konnten [6], und z.B. die Komplexe V, VI und VII Ester lieferten, müssen vermutlich nicht nur sterische sondern auch "elektronische" Ursachen für die verminderte Bereitschaft der substituierten Alkylgruppen zum 1,2-Shift in den als Zwischenstufen postulierten Verbindungen von Typ II verantwortlich gemacht werden.



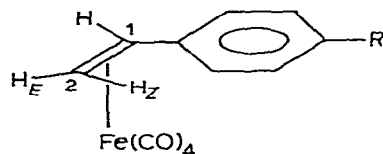
Um festzustellen, ob subtilere Effekte dieser Art einen Einfluss auf die Wanderungsbereitschaft der Alkylgruppe haben, untersuchten wir die Reaktionen der Komplexe Xa–Xe von *para*-substituierten Styrolen (IXa–IXe).

Am Reaktionszentrum, den Kohlenstoffatomen C(1) und C(2) der Vinylgruppe, sollten nur noch mesomere bzw. induktive Wirkungen von R, aber keine sterischen auftreten.

* Wir benutzen den geläufigeren Begriff, obwohl diese intramolekulare Umlagerung in Komplexen hier vermutlich treffender als 1,2-Alkylwanderung vom Eisen zum komplexierten C=O zu formulieren ist [7]. Über mechanistische Untersuchungen, die das Vorliegen einer echten CO-Insertion nahelegen, siehe [30].

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe Xa–Xe

Die neuen Komplexe (Xa wurde beschrieben [8]) lassen sich in guter Ausbeute durch Umsetzung der entsprechenden Styrole IXa–IXe mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gewinnen. Es sind gelbe, im festen Zustand beständige, aber in Lösung und in



(Xa, R = H; Xb, R = CH_3 ; Xc, R = OCH_3 ; Xd, R = Cl; Xe, R = F)

der Schmelze unter langsamer $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ -Bildung zerfallende Substanzen. Der Versuch, den für unsere Untersuchungen interessanten *p*-Nitrostyrol-Komplex darzustellen, wurde durch schnelle Zersetzung des Liganden bei der Komplexbildung vereitelt.

Die Struktur der η^2 -Komplexe folgt aus ihren analytischen (Tab. 1) und spektroskopischen Daten (Tab. 2, 3).

Die Lage der vier zu erwartenden IR-aktiven $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzbanden wird durch die *p*-Substitution kaum beeinflusst. Im Massenspektrum treten Molekülion (M) und die durch sukzessiven Verlust von jeweils einer CO-Einheit und schliesslich noch Eisen typischen Fragmente auf. Die Abspaltung von 3 CO (84) und nicht FeCO (84) wird durch die im Bereich ($m/e = M - 84$) sichtbare Isotopenverteilung (^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe und ^{12}C , ^{13}C) erhärtet.

In Tab. 2 sind die ^1H -NMR-Daten der Komplexe denen der freien Styrole gegenübergestellt. Nur bei den Signalen der Vinylgruppe treten deutliche Unterschiede auf. Die auch nach einer Analyse erster Ordnung gut auswertbaren ABX-Systeme konnten durch Spektrensimulation (Linienformanalyse mit dem NMRCAL-Programm des Nicolet 1080-Computers [Nicolet Instrument Corp.])

TABELLE 1

η^2 -TETRACARBONYLEISEN-KOMPLEXE VON *p*-SUBSTITUIERTEN STYROLLEN

Komplex Nr.	<i>p</i> -R	Ausbeute (%) ^a	Zers.-punkt (°C)	Formel	Analyse (Gef. (ber.) (%))	
					C	H
Xa	H	64 93 ^b	12	—	—	—
Xb	CH_3	60	49	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{FeO}_4$	54.3 (54.58)	3.4 (3.52)
Xc	OCH_3	38	55	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{FeO}_5$	51.0 (51.69)	3.4 (3.34)
Xd	Cl	51	41	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ClFeO}_4$	46.1 (47.03)	2.3 (2.30)
Xe	F	40	20	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{FFeO}_4$	49.1 (49.70)	2.3 (2.43)

^a Bezogen auf eingesetztes Styrol; umkristallisierter Komplex. ^b Styrol als Lösungsmittel; bezogen auf eingesetztes $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

TABELLE 2
 INFRAROT- UND ¹H-NMR-SPEKTREN DER TETRACARBONYL-EISEN-KOMPLEXE

Komplex	$\nu(\text{C=O})^a$ (cm^{-1})	¹ H-NMR-Resonanzen (δ (ppm)) ^{b,c}				Kopplungskonstanten (J (Hz))								
		R.	Atom.	H(1)	H(2)	H(2E)	J(1/2Z)	J(1/2E)	J(2Z/2E)					
Xa	2086	7.13(bs)	4.56	3.14	2.68	12.83	8.38	2.40						
	2015													
	2009 1986								(6.63)	(5.63)	(5.11)	(17.56)	(10.90)	(1.09)
Xb	2085	2.17(s)	6.98(bs)	4.51	3.18	12.65	8.50	2.50						
	2014													
	2007								(6.57)	(5.56)	(5.03)	(17.58)	(10.90)	(1.11)
	1987													
Xc	2084	3.72(s)	7.08(d), 6.67(d; \approx 8.5)	4.63	3.17	13.00	8.40	2.50						
	2013													
	2007								(6.56)	(5.48)	(4.99)	(17.55)	(10.89)	(1.12)
	1985													
	2087								7.08(bs)	4.48	3.07	2.67	12.68	8.47
2016														
2012	(6.58)	(5.61)	(5.15)	(17.56)	(10.89)	(0.87)								
1991														
Xe	2086	-	7.27 -6.67(m)	4.51	3.06	12.79	8.45	2.50						
	2015													
	2010								(6.59)	(5.55)	(5.10)	(17.56)	(10.93)	(0.93)
	1988													

^a In Heptan. ^b In CDCl₃ bei -25°C ; Tetramethylsilan (δ 0.00 ppm) als interner Standard und Locksubstanz; s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett, b = breit.
^c Die Werte in Klammern beziehen sich auf das freie Styrol; in CCl₄ gemessen [22].

TABELLE 3

MASSENSPEKTREN DER TETRACARBONYLEISEN-KOMPLEXE

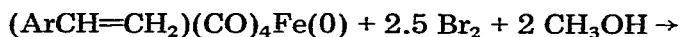
Komplex	<i>m/e</i> (Zuordnung, rel. Intensität (%)) ^a (70 eV)
Xa	272(<i>M</i> , 0.3), 244(<i>M</i> - CO, 0.2), 216(<i>M</i> - 2CO, 5), 188(<i>M</i> - 3CO, 8), 160(<i>M</i> - 4CO, 35), 104(IXa, 100)
Xb	286(<i>M</i> , 1), 230(<i>M</i> - 2CO, 5), 202(<i>M</i> - 3CO, 5), 174(<i>M</i> - 4CO, 26), 118(IXb, 48), 117(46), 28(CO, 100)
Xc	302(<i>M</i> , 0.7), 274(<i>M</i> - CO, 0.7), 246(<i>M</i> - 2CO, 6), 218(<i>M</i> - 3CO, 6), 190(<i>M</i> - 4CO, 28), 134(IXc, 100), 119(50), 91(81), 26(86)
Xd	306(<i>M</i> , 0.4), 278(<i>M</i> - CO, 0.9), 250/252(<i>M</i> - 2CO, 7.1/2.3), 222/224(<i>M</i> - 3CO, 13/4), 194/196(<i>M</i> - 4CO, 54/14), 158(<i>M</i> - 4CO - HCl, 27), 138/140(IXd, 85/29), 103(IXd - Cl, 100), 102(IXd - HCl, 50)
Xe	290(<i>M</i> , 2), 262(<i>M</i> - CO, 2), 234(<i>M</i> - 2CO, 10), 206(<i>M</i> - 3CO, 10), 178(<i>M</i> - 4CO, 48), 122(IXe, 69), 121(IXe - H, 28), 101(IXe - HF, 22), 28(CO, 100)

^a Nur für die Charakterisierung wichtige Fragmente wurden aufgeführt.

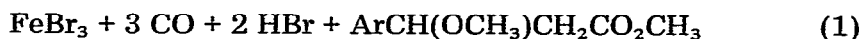
exakt reproduziert werden, jedoch war eine Entscheidung über die Vorzeichen der Kopplung nicht möglich. Erwartungsgemäss findet man die Resonanzen der Protonen an der komplexierten Doppelbindung bei wesentlich höherem Feld als im freien Liganden: H(1) ist um $\delta \approx 2.0$, H(2*Z*) und H(2*E*) sind um ≈ 2.4 ppm verschoben. Erstaunlich sind auch die Änderungen der Kopplungskonstanten gegenüber denen im freien Styrol: die *trans*-Kopplung verringert sich im Komplex auf 72–74%, die *cis*-Kopplung auf 77–78%, die geminale Kopplung dagegen vergrössert sich um den Faktor 2.2–2.9. Diese Befunde sind im Einklang mit einer Aufweitung des C=C-Abstandes, wie er röntgenographisch bei vielen Fe(CO)₄-Komplexen nachgewiesen wurde [9] und einer partiellen Umhybridisierung an C(1) und C(2) (*sp*² → *sp*³); über ähnliche Beobachtungen an Vinyl-Fe(CO)₄-Komplexen ist berichtet worden [10].

Produkte aus der Umsetzung der Komplexe mit Brom in Methanol

Die Reaktionsdurchführung und Isolierung der Produkte wird im Exp. Teil beschrieben. Hierbei wurden die Komplexe mit 2.2 Moläquivalenten Brom in Methanol umgesetzt. Verwendet man nur 0.9 bzw. 1.0 mol Brom, so isoliert man Ausgangskomplex und freigesetztes Styrol, bzw. nur freies Styrol. Nimmt man an, dass nach der Reaktion alles Eisen als Eisen(III) vorliegt, so sind zur stöchiometrischen Bildung der Produkte XI–XV jeweils 2.5 mol Brom nötig (z.B. Gl. 1). Ist Eisen(II) das Endprodukt, benötigt man 2.0 mol Brom. Kon-



(X)



(XIV)

trollversuche zeigten, dass unter den Reaktionsbedingungen gleiche Teile Styrol und Fe(CO)₅ durch 2 mol Brom in Methanol nicht in Säurederivate überführt werden, und dass die Carbonylierungsreaktionen sowohl unter Argon als auch

TABELLE 4

 $^1\text{H-NMR-DATEN DER PRODUKTE}$

Verbindung	X	Y	$\delta(\text{ppm})^{a,b,c}$			
			H(1)	2H(2)	X	Y
XIa–XIe	Br	Br	5.06	3.98	—	—
XIIa–XIIe	OCH ₃	Br	4.34	3.42	3.26	—
XIIIa–XIIIe	Br	CO ₂ CH ₃	5.35	3.24	—	3.64
XIVa–XIVe	OCH ₃	CO ₂ CH ₃	4.58	2.65	3.18	3.65
XVa–XVe	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	4.02	2.87	3.61	3.61

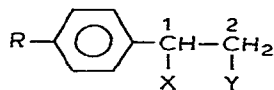
^a In CDCl₃ bei $\approx 30^\circ\text{C}$. ^b Mittelwert: Abweichungen bei einzelnen Verbindungen maximal ± 0.04 ppm.

^c ABX-System für H(1) und 2H(2): Zuordnung der Resonanzen nach erster Ordnung.

unter CO als Schutzgas ablaufen. Die Identität der Reaktionsprodukte folgt aus ihren spektralen Eigenschaften. Für die zehn bisher nicht beschriebenen Verbindungen (XIIb, XIIe, XIIIb–XIIIe, XIVb–XIVe) liegen befriedigende Elementaranalysen vor. Vergleichsproben der Verbindungen XI und XII wurden durch Reaktion der Styrole mit Brom in CCl₄ bzw. Methanol erhalten. Durch Methoxymercurierung [11] der Zimtsäuremethylester konnten die Methoxyester XIV dargestellt werden.

Die IR-Spektren zeigen die erwarteten Banden, insbesondere die Ester eine C=O-Valenzschwingung bei $\approx 1750\text{ cm}^{-1}$. Folgende charakteristische prominente Fragmentierungen (Zuordnung; Intensität (%)) der Molekülionen (*M*) treten im Massenspektrum auf: XII (*M* – CH₂Br; 100), XIII (*M* – HBr; 90/*M* – Br – C₂H₂O; 100), XIV (*M* – CH₂CO₂CH₃; 100), XV (*M* – HCO₂CH₃; hoch/*M* – CH₂CO₂CH₃ – CO; hoch).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren liefern jeweils ABX-Aufspaltungen für die Protonen an C(1) und C(2). Ihre Resonanzlagen sind in Tab. 4 zusammengefasst und bestätigen die angenommenen Strukturen.



(XIa–XIe, X = Br, Y = Br;

XIIa–XIIe, X = OCH₃, Y = Br;

XIIIa–XIIIe, X = Br, Y = CO₂CH₃;

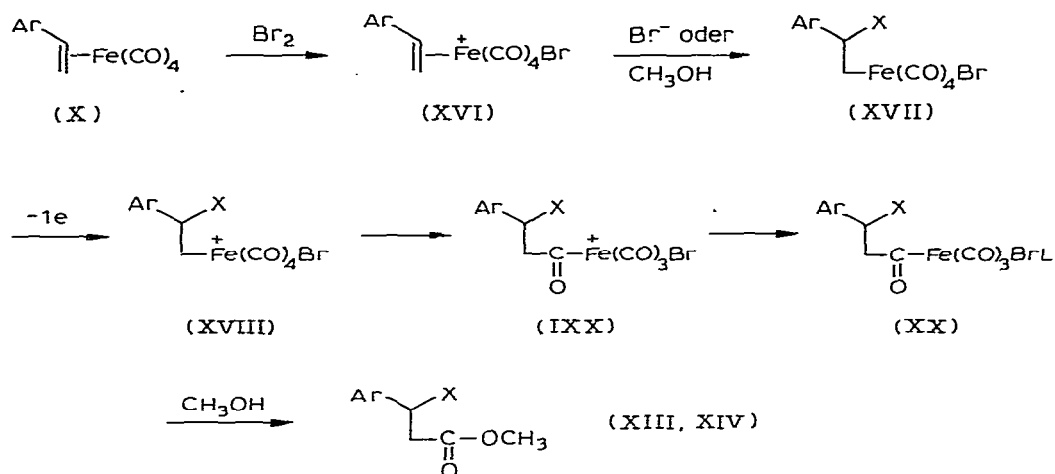
XIVa–XIVe, X = OCH₃, Y = CO₂CH₃;

XVa–XVe, X = CO₂CH₃, Y = CO₂CH₃)

Bei der Produktanalyse aus jeweils zwei Versuchen je Komplex fanden wir, dass innerhalb der Fehlergrenze der Methode ein systematischer Einfluss des *p*-Substituenten auf die Menge und Art der CO-Insertionsprodukte nicht auftrat. Diester entstehen in Ausbeuten von ca. 20% (isoliert, bezogen auf eingesetzten Komplex), Brom- und Methoxyester fallen zusammen zu ca. 35% an, während die Produkte der Bromierung und Methoxybromierung in ca. 35%iger Ausbeute isoliert werden.

Bildung der Produkte der Bromierung (XI) und der Methoxybromierung (XII)

Diese Verbindungen werden zum Teil aus freigesetztem Styrol gebildet, d.h., ein Teil des π -Komplexes XVI bzw. des σ -Komplexes XVII zerfällt in der Art, wie dies für die 1,2-Dihalogenkomplexe (z.B. II) die Regel ist [4]. Ein anderer



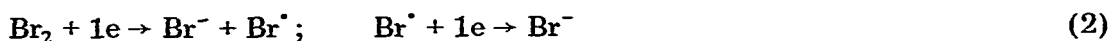
SCHEMA 1. Bildung der Produkte der Monocarbonylierung ($\text{Ar} = p\text{-RC}_6\text{H}_4$; $\text{X} = \text{Br}, \text{OCH}_3$; $\text{L} = \text{Br}^-, \text{CH}_3\text{O}^-$).

Teil kann durch Reaktion von Bromid mit XVII bzw. XVIII (Schema 1) entstehen. Für diese Spaltung der Alkyl-Metall-Bindung gibt es viele Analogiefälle. Eine sehr sorgfältige Diskussion der zahlreichen Aspekte der Reaktion geben Slack und Baird [12].

Bildung der Ester XIII und XIV

Für die Bildung der Monocarbonylierungsprodukte XIII und XIV schlagen wir den in Schema 1 skizzierten Weg über die von uns spektroskopisch beobachteten Alkyleisenkomplexe des Typs XVII vor. Hierbei wird sehr wahrscheinlich Verbindung XVI, die eine den bekannten stabilen (Dicarbonyl)(η^2 -cyclopentadienyl)(olefin)eisen(II)-Komplexen ähnliche Struktur aufweist, durchlaufen. Da wir bei Verwendung von nur einem Moläquivalent Brom keine CO-Insertionsprodukte erhalten, sondern nur das freigesetzte Styrol, muss die Oxidation durch ein zweites mol Brom essentiell für den Ablauf der weiteren Reaktionen sein. Wir vermuten, dass der entscheidende Schritt der Reaktionssequenz, die Alkylwanderung (XVIII \rightarrow IXX), eingeleitet wird durch die Oxidation von XVII. Dieser Mechanismus wäre im Einklang mit Folgerungen aus Versuchen an (Dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-Komplexen mit σ -gebundenen Alkyl- [13–19], Benzyl- [20,21] und Acylgruppen [20], wo die Oxidation mit Halogenen, O_2 , Cu^{II} , Ce^{IV} und elektrochemisch durchgeführt wurde.

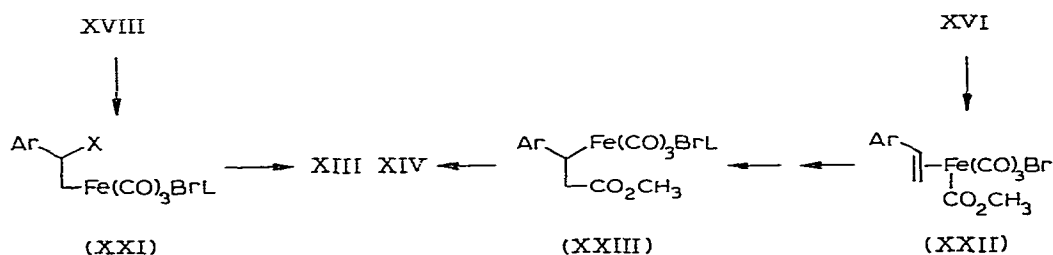
Sowohl in IXX als auch in XX sollte der Acylkohlenstoff am stark positivierten Eisen (formale Ladung: +3) genügend aktiviert sein für den Angriff des Nucleophils Methanol unter Bildung von XIII und XIV. Auch Br^- kann als Nucleophil fungieren, das entstehende Säurebromid würde allerdings unter den Reaktionsbedingungen schnell in den Ester überführt werden. Die für die oxidative Carbonylierung nötigen Ein- und Zweielektronen-Oxidationen können durch die in Gl. 2 gezeigten Reaktionen des Broms ausgelöst werden [14,21].



Die Leichtigkeit der Umlagerung XVIII \rightarrow XIX im oxidierten Komplex, und nicht in XVII, ist auch bei anderen Alkylisenkomplexen beobachtet worden [11,20,21]. Sie wurde damit begründet, dass in der höher oxidierten Form die Rückbindung des Eisens zum Carbonyl stark reduziert wird, sich dadurch die Elektronendichte am Carbonylkohlenstoff verringert und damit die Wanderungsbereitschaft des (formalen [7]) Alkylanions steigt [14]. Diese Erklärung leidet darunter, nicht zu berücksichtigen, dass die Wanderung des Anions vom positiveren Zentralatom weg, erschwert sein sollte. Eine alle Faktoren abwägende Betrachtung müsste sicherlich auch die durch Substituenten variierbare Elektronendichte am potentiell wandernden Alkylkohlenstoff berücksichtigen. Denn offenbar kann, wie wir fanden, schon ein Chloratom (II) die Wanderung völlig unterbinden [4,5].

Dagegen findet der schnelle Alkylshift in Komplexen vom Typ $[(CO)_4Fe-Alkyl]^-$ eine plausible Erklärung darin, dass das elektronenreiche Zentralatom die Wanderungsbereitschaft des Alkylanions verstärkt [23].

Alternative Mechanismen der Esterbildung, die im Falle ähnlicher Komplexe diskutiert werden [20], lassen sich aus der Tatsache ableiten, dass die Existenz von Metalloestern des Eisens [24,25] und anderer Metalle [26,27] gesichert ist. Durch nucleophilen Angriff von Methanol auf eine $C\equiv O$ -Gruppe des oxidierten Komplexes XVIII könnte sich daher die Methoxycarbonyl-Verbindung XXI bilden, aus der durch reduktive Eliminierung XIII und XIV entstehen (Schema 2).



SCHEMA 2. Bildung der Ester aus Methoxycarbonyl-Komplexen (L = Br^- , CH_3O^- , +).

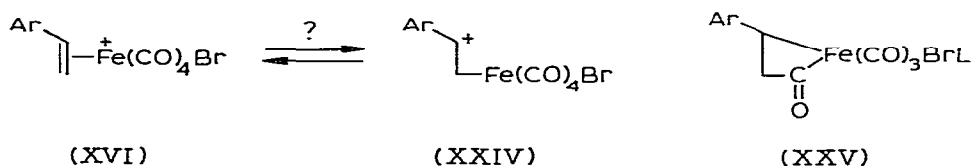
Analog den von Stille postulierten Mechanismen der Carbonylierung von Olefinen mit Pd-Komplexen [27], könnte auch ein nucleophiler Angriff von Methanol auf XVI über XXII zu XXIII (zwei Isomere) führen. Die nucleophile Spaltung der Eisen-Kohlenstoff-Bindung liefert dann die Ester.

Aus der Beobachtung, dass ein Moläquivalent Brom nicht ausreicht zur Bildung der Carbonylierungsprodukte, muss geschlossen werden, dass aus XVII (Fe^{II}) bzw. XXII (Fe^{II}) die Ester (XIII, XIV) nicht gebildet werden können. Erst eine zweite Oxidation zu Komplexen des formal +3-wertigen Eisens liefert über die Sequenzen (XVII \rightarrow XVIII \rightarrow XXI \rightarrow) bzw. (XXII \rightarrow XXIII \rightarrow) die direkten Vorläufer der Ester.

Dass CO-Insertionen auch bei Alkylkomplexen des (formalen) Eisen(II) stattfinden können, ist jedoch ebenfalls gut belegt. Allerdings geschieht dies meist bei höherer Temperatur, unter CO-Druck oder in Anwesenheit starker Komplexbildner bzw. bei gespannten Systemen (siehe [28–32] und dort zitierte Lit.).

Die Bildung des Diesters XV

Bei der Bildung der Monoester nach Schema 1 können die *para*-Substituenten kaum wirksam werden, lediglich auf der Stufe von XVI und eventuell in einer



mit XVI im Gleichgewicht stehenden σ -Verbindung XXIV lassen sich Ladungen am benzylicen C(1) stabilisieren (Bezeichnungen: siehe Schema 2). Auswirkungen auf die zur CO-Insertion führenden Schritte sind nicht zu erwarten.

Bei der möglichen Bildung des Diesters aus XXIII (Schema 2), in Konkurrenz zur nucleophilen Spaltung der C(1)–Fe-Bindung, kann sich die *p*-Substitution auf Reaktionen am benzylicen Kohlenstoff auswirken, wenn in geschwindigkeitsbestimmenden Schritten stärkere Ladungsincremente auftreten. Schon bei den nur geringen Partialladungen, die bei der Addition von Radikalen an Styrole auftreten, macht sich ein, wenn auch geringer, Substituenteneffekt bemerkbar [33]. Die Hammett-Konstanten σ_p bzw. σ_p^+ lassen eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Extremen der Reihe R = Cl, F, H, CH₃, OCH₃ von 3.2 bzw. 7.8 erwarten [34]. Solvolysmessungen an sekundären bzw. tertiären *p*-substituierten Benzylhalogeniden lieferten Beschleunigungsfaktoren von 80–500 beim Übergang von Cl zu CH₃ [35] bzw. ≈ 100 und $\approx 10\,000$ beim Wechsel von Cl zu CH₃ und OCH₃ [36]. Bei den nach S_N¹-Mechanismus ablaufenden Reaktionen tritt eine volle positive Ladung an C(1) auf. Da wir eine merkliche Beeinflussung der Diesterbildung durch den *para*-Substituenten nicht feststellten, treten offenbar bei dieser Reaktion keine stärkeren partiellen Ladungen auf, gleichgültig, ob die Esterbildung aus XXIII oder einem anderen Zwischenkomplex wie z.B. XXV (Bezeichnungen: siehe Schema 2; formal Fe^{IV} [21]) erfolgt.

Gegen das Durchlaufen eines Benzylcarbeniumions und die dadurch bedingte freie Drehbarkeit um die C(1)–C(2)-Bindung spricht auch unsere an geeigneten Modellkomplexen gemachte Beobachtung, dass die zweite CO-Insertion auf der gleichen Seite der Doppelbindung (*cis*) stattfindet wie die erste [6].

Experimentelles

Versuche und Messungen wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Routineverfahren gereinigt, entgast und unter Argon aufbewahrt. Die Zersetzungspunkte wurden in Glaskapillaren gemessen und sind unkorrigiert. Infrarot-Spektren: Gitterspektrometer 681 (Perkin–Elmer). ¹H-NMR-Spektren (60 MHz): Modell NV-14 (Tieftemperatur), A-60D, EM-360, T-60 und WP-80 (80 MHz) Firma Varian; innerer Standard war Tetramethylsilan (δ 0.00 ppm). Massenspektren: Modell Varian CH-5-MAT; bei 70 eV; Elementaranalysen: CHN-Analysator EA 301, Firma Heraeus.

Styrole. Die zur Synthese benutzten Styrole waren kommerziell erhältlich, oder wurden nach Literaturverfahren dargestellt.

*Darstellung von η^2 -Tetracarbonyleisen-Komplexen *p*-substituierter Styrole*

Äquimolare Mengen (ca. 0.1 mol) des Styrols und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurden in 120 ml Pentan bei 20°C solange gerührt, bis möglichst alles $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ verschwunden war (2–3 d). Die Lösung wurde von eventuell unumgesetztem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ durch inverse Filtration befreit, Pentan und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 20°C (1 Torr) in eine gekühlte Falle (–196°C) kondensiert und der in wenig Pentan gelöste Rückstand zur Entfernung kleiner Mengen $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ über Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe 1) chromatographiert (gekühlte Säule, 5°C; 12 × 1 cm). Die gelbe Zone wurde aufgefangen, eingengt und von unumgesetzten Styrol durch Kurzwegdestillation (20°C; 0.001 Torr) abgetrennt.

Die verbleibenden gelben Kristalle sind rein genug für weitere Syntheseschritte und können durch Kristallisation aus Pentan bei –80°C analysenrein gewonnen werden. Im Falle des unsubstituierten Styrols wurde der Ligand (100 ml) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ohne Lösungsmittel 2 d gerührt, was zu erhöhter Ausbeute führte.

Umsetzung der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Styrolkomplexe mit Brom in Methanol

Der jeweilige Komplex (0.01 mol) wurde bei 0°C in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst, nach Zugabe von 60 ml Methanol auf –78°C gekühlt und die hell-gelbe Lösung unter CO-Atmosphäre gehalten. Brom (0.022 mol) in 8 ml CCl_4 wurde zuge tropft (3 min), wobei die Lösung momentan eine tief-gelb-rote Farbe annahm. Man liess in 0.5 h auf 0°C erwärmen und hielt 0.5 h bei 40°C. Danach wurde mit 100 ml Eiswasser versetzt und mit Diethylether extrahiert (3 × 50 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand mit Pentan/Diethylether (95/3) an neutralem Kieselgel (70–230 mesh) durch Säulenchromatographie (35 × 2 cm; 5°C) aufgetrennt, wobei nacheinander XI, XII, XIII und XIV eluiert werden. XV lässt sich mit Diethylether anschliessend eluieren. Geringe Mengen Zimtsäuremethylester (HBr-Eliminierung aus XIII) wurden in einigen Fällen in der Fraktion von XIII beobachtet.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, der BASF AG für die Überlassung von Chemikalien und Frau K. Bartholomäus für die Anfertigung der Mikroanalysen.

Literatur

- 1 B.W. Roberts und J. Wong, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1977) 20.
- 2 M.R. Baar und W. Roberts, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1979) 1129.
- 3 B.W. Roberts, M. Ross und J. Wong, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1980) 428.
- 4 E.K.G. Schmidt, J. Organometal. Chem., 204 (1981) 393.
- 5 E.K.G. Schmidt und W. Wiese, Tetrahedron Lett., (1980) 4425.
- 6 E.K.G. Schmidt, W. Wiese und M. Doğan, unveröffentlicht.
- 7 H. Berke und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 7224.
- 8 E.A. Koerner von Gustorf, M.C. Henry und C. Di Pietro, Z. Naturforsch. B, 21 (1966) 42.
- 9 C. Krüger, B.L. Barnett und D. Brauer in E.A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels und I. Fischler, The Organic Chemistry of Iron, Vol. I, Hrsg., Academic Press, 1978, S. 1, und dort zitierte Literatur.

- 10 E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster und H.D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 288.
- 11 G.F. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57 (1935) 1993.
- 12 D.A. Slack und M.C. Baird, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5539; siehe auch: M.D. Johnson, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 57.
- 13 P.L. Bock, D.J. Boschetto, J.P. Demers und G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2814.
- 14 T.S. Abram, R. Baker, C.M. Exon und V.B. Rao, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1982) 285.
- 15 R. Baker, C.M. Exon, V.B. Rao und R.W. Turner, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1982) 295.
- 16 T.S. Abram, R. Baker, C.M. Exon, V.B. Rao und R.W. Turner, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1982) 301.
- 17 K.M. Nicholas und M. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4449.
- 18 P. Lenon, A.M. Rosan und M. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8426.
- 19 A.B. Dempster, D.B. Powell und N. Sheppard, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1129.
- 20 S.N. Anderson, C.W. Fong und M.D. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 163.
- 21 W. Rogers, J.A. Page und M.C. Baird, *J. Organometal. Chem.*, 156 (1978) C37.
- 22 C.K. Hamer, I.R. Peat und W.R. Reynolds, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 897.
- 23 J.P. Collman, R.G. Finke, J.N. Cawse und J.I. Brauman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2515; 100 (1978) 4766, und dort zit. Lit.
- 24 N. Grice, S.C. Kao und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1627.
- 25 H. Brunner und E. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 219.
- 26 H.C. Clark, K.R. Dixon und W.J. Jacobs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1346.
- 27 D.E. James und J.K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1810.
- 28 P. Lennon, W. Priester, A. Rosan, M. Madhavarao und M. Rosenblum, *J. Organometal. Chem.*, 139 (1977) C29.
- 29 J.P. Williams und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3116.
- 30 H. Brunner und H. Vogt, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 405.
- 31 R. Aumann und H. Wörmann, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1233.
- 32 J. Mantzaris und E. Weissberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1873.
- 33 B. Giese und J. Meixner, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2138.
- 34 J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 2nd Ed. 1977, S. 252, McGraw-Hill Book Company, New York.
- 35 C. Mechelynck-David und P.J.C. Fierens, *Tetrahedron*, 6 (1959) 232.
- 36 Y. Okamoto und H.C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1913.