

Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von (2) in CS_2 -Lösung; 100 MHz; int. $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 4.70 \tau$.

H^2 ist stark mit $\text{H}^1 = 6.13 \tau$ ($J_{1,2} \approx 8.5 \text{ Hz}$), und $\text{H}^{3,4}$ stark mit $\text{H}^5 = 7.13 \tau$ gekoppelt. $\text{H}^{9,10} = 6.95 \tau$ koppeln mit H^1 und H^5 zu einem AA'CX-System ($J_{5,9} = 7.2 \text{ Hz}$; $J_{9,10} = 4.8 \text{ Hz}$; $J_{5,10} = J_{1,9} = 1.2 \text{ Hz}$; $J_{1,5} = 2.4 \text{ Hz}$)^[17]. Die gemessenen Kopplungskonstanten $J_{6,7} = J_{7,8} = J_{1,8} = 7.5 \text{ Hz}$ ($\text{H}^7 = 6.68$, $\text{H}^8 = 6.29 \tau$) stimmen gut mit erwarteten Werten überein. $J_{5,6} = 11.5 \text{ Hz}$ deutet auf einen kleinen Diederwinkel zwischen H^3 und H^6 und somit auf eine räumliche Annäherung von C^6 an das Allyl-System. $\text{H}^6 = 8.58 \tau$ ist erwartungsgemäß das durch das Metall am stärksten abgeschirmte Proton.

Die Enantiomere des bei der Synthese von (2) entstehenden Racemats sind auf der NMR-Zeitskala konfigurationsstabil.

Eingegangen am 18. Dezember 1970 [Z 343a]

[*] Dr. R. Aumann
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[1] 2. Mitteilung über Übergangsmetallkomplexe von $(\text{CH})_n$ -Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Ich danke Herrn Dr. D. Wendisch, Farbwerke Hoechst, für ^1H -NMR-Messungen bei 220 MHz, und der BASF, Ludwigshafen, für Cyclooctatetraen.

- 1. Mitteilung: R. Aumann, Angew. Chem. 82, 810 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 800 (1970).

[2] C. F. H. Tipper, J. Chem. Soc. 1955, 2045; D. M. Adams, J. Chatt, R. G. Guy u. N. Sheppard, Proc. Chem. Soc. (London) 1960, 179; J. Chem. Soc. 1961, 738.

[3] S. E. Binns, R. H. Cragg, R. D. Gillard, B. T. Heaton u. M. F. Pilbrow, J. Chem. Soc. A 1969, 1227.

[4] D. M. Roundhill, D. N. Lawson u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1968, 845; H. C. Volger, H. Hogeveen u. M. M. P. Gasbeek, J. Amer. Chem. Soc. 91, 218, 2137 (1969); L. Cassar, P. E. Eaton u. J. Halpern, ibid. 92, 3515 (1970); T. J. Katz u. S. A. Cerefice, ibid. 91, 2405, 6519 (1969).

[5] A. D. Ketley u. J. A. Braatz, J. Organometal. Chem. 9, P5 (1967); Chem. Commun. 1968, 169; T. Shono, T. Yoshimura, Y. Matsumura u. R. Oda, J. Org. Chem. 33, 876 (1968); R. G. Miller u. P. A. Pinke, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4500 (1968).

[6] R. Noyori u. H. Takaya, Chem. Commun. 1969, 525.

[7] W. J. Irwin u. F. J. McQuillin, Tetrahedron Lett. 1968, 1937; J. A. Roth, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6658 (1970).

[8] S. Sarel, R. Ben-Shoshan u. B. Kirson, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2517 (1965); R. Ben-Shoshan u. S. Sarel, Chem. Commun. 1969, 882.

[9] C. H. DePuy, V. M. Kobal u. D. H. Gibson, J. Organometal. Chem. 13, 266 (1968).

[10] M. I. Bruce, M. Z. Iqbal u. F. G. A. Stone, J. Organometal. Chem. 20, 161 (1969).

[11] Vgl. G. N. Schrauzer, P. Glockner, K. I. G. Reid u. I. C. Paul, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4479 (1970). Die Autoren isolieren bei dieser Reaktion Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-[Fe(CO)₃]₂ als einziges Reaktionsprodukt. Diese Verbindung wurde von uns unter ähnlichen Reaktionsbedingungen nur zu ca. 20% erhalten.

[12] Vgl. [1].

[13] Eine Röntgen-Strukturanalyse der Verbindung wird gegenwärtig von Dr. G. Huttner, München, durchgeführt.

[14] 5-proz. CS_2 -Lösung; 100 MHz; $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 4.70 \tau$.

[15] Anhand des Spektrums geschätzt.

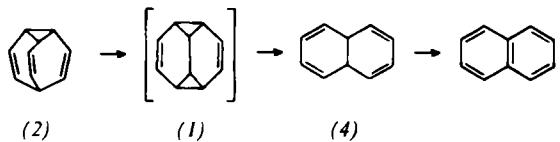
[16] R. Aumann, unveröffentlicht.

[17] Die Kopplungskonstanten wurden errechnet.

Ein stabiler Bis(tricarbonyleisen)-Komplex des Tetracyclo[4.4.0.0^{5,7}.0^{2,10}]deca-3,8-diens und dessen dynamisches Verhalten in Lösung^[1]

Von Rudolf Aumann^[*]

Tetracyclo[4.4.0.0^{5,7}.0^{2,10}]deca-3,8-dien (1) wurde von Schröder als Zwischenstufe bei der thermisch induzierten Umwandlung von Bullvalen (2) zu Naphthalin postuliert^[2] und kürzlich im photostationären Kohlenwasserstoff-Gemisch, das bei der Tieftemperatur-Photolyse von (2) entsteht, auf 40–50% angereichert^[3,4].



Wir berichten über einen stabilen, durch Komplexierung der beiden Vinylcyclopropan-Einheiten^[1] von (1) abgeleiteten Eisenkomplex (3), $\text{Fp} = 172^\circ\text{C}$, der bei der thermischen Reaktion von (2) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ neben sechs isomeren Verbindungen der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ und einer Verbindung $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ isoliert wurde^[1].

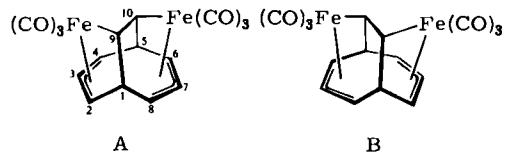


Abb. 1. Die Enantiomere A und B der Verbindung (3).

Das CH-Gerüst von (3) wurde durch ^1H -NMR-Messungen mit Doppelresonanz und unter Anwendung der üblichen Rechenverfahren analysiert.

Mößbauer-Messungen ergaben für beide Eisenatome die gleiche s-Elektronendichte am Kernort ($\text{IS} = 0.215 \pm 0.003 \text{ mm/s}$) und den gleichen Feldgradienten ($\text{QS} = 0.761 \pm 0.003 \text{ mm/s}$)^[6] und beweisen somit die Identität der chemischen Umgebung beider Eisenatome.

Bedingt durch die C_{2v} -Symmetrie des Moleküls, sind die NMR-Parameter von (3) paarweise äquivalent: $\text{H}^4 = \text{H}^8 = 5.29$, $\text{H}^2 = \text{H}^6 = 5.18$, $\text{H}^3 = \text{H}^7 = 5.66$, $\text{H}^1 = \text{H}^5 = 7.04$, $\text{H}^9 = \text{H}^{10} = 8.08 \tau$ ^[7]. Die H-Atome 2,3,4 und 6,7,8 zeigen bei 0°C im ^1H -NMR-Spektrum ein etwas verzerrtes Allylsystem. Die beobachteten Kopplungskonstanten $J_{2,3} = J_{6,7} = 8.0$, $J_{3,4} = J_{7,8} = 7.0$, $J_{1,2} = J_{5,6} = 7.0$ und $J_{4,5} = J_{1,8} = 8.0 \text{ Hz}$ sowie die chemischen Verschiebungen der Allylprotonen im NMR-Spektrum stimmen mit den bei ähnlichen Eisenkomplexen gefundenen Werten^[1,5] überein. Die chemische Verschiebung von $\text{H}^9,10$ kann bei entsprechendem CH-Gerüst gut durch eine Koordination von C^9 und C^{10} an das Metall erklärt werden, was zwangsläufig zu der in Abbildung 1 gezeigten Struktur führt.

Das von den H-Atomen 9,10 und 1,5 gebildete AA'XX'-System wurde rechnerisch analysiert. Die starke Vicinalkopplung $J_{1,9} = J_{5,10} = 10 \text{ Hz}$ deutet auf einen kleinen Diederwinkel zwischen H^1 und H^9 bzw. H^5 und H^{10} . Bei Betrachtung am Modell wird deutlich, daß dies eine räumliche Annäherung von C^9 an $\text{C}^{2,3,4}$ bzw. von C^{10} an $\text{C}^{6,7,8}$ bedeutet^[8].

Das bei 0°C gemessene ^1H -NMR-Spektrum von (3) ist ein Grenzspektrum, da weitere Temperaturniedrigung keine Änderung der Signalform bewirkt. Beim Erwärmen hingegen macht sich ein zunehmend rascher Austausch der magnetischen Umgebung von $\text{H}^2 \leftrightarrow \text{H}^4$ und $\text{H}^6 \leftrightarrow \text{H}^8$ durch eine Linienverbreiterung bemerkbar. Ab $\approx 45^\circ\text{C}$ kommt es zur Mittlung dieser Resonanzsignale (Abb. 2)^[10].

Das dynamische ^1H -NMR-Spektrum wird versuchsweise durch eine wechselseitige Umlagerung der Enantiomere A und B (Abb. 1) gedeutet. Von allen denkbaren Austauschprozessen ist dieser Vorgang mit der geringstmöglichen Änderung der

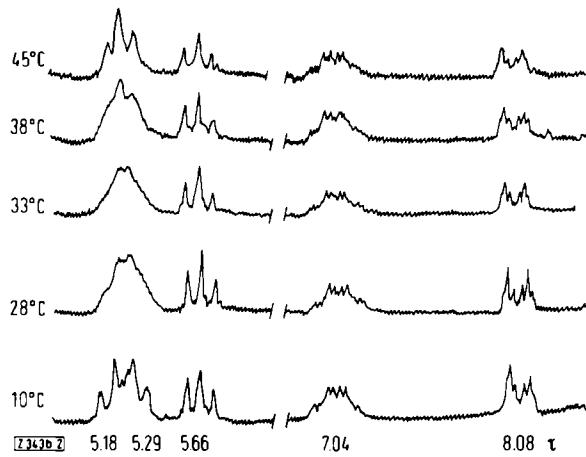


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von (3) bei verschiedenen Temperaturen (gesättigte $[\text{D}_2]$ -Methylenchlorid-Lösung; 100 MHz).

relativen räumlichen Lage aller daran beteiligten Atome verbunden. Bei der Racemisierung tritt eine Inversion von C^9 und C^{10} ein (Abb. 1). Die am Koaleszenzpunkt in Methylenchlorid gemessene freie Aktivierungsgenergie ΔG^\ddagger beträgt 15.9 ± 0.5 kcal/mol^[9]. Für eine ähnliche Racemisierung eines $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ -Gerüsts an einer $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Gruppe wurde $\Delta G^\ddagger \approx 16$ kcal/mol gemessen^[5].

Eingegangen am 3. Dezember,
in veränderter Form am 18. Dezember 1970 [Z 343b]

[*] Dr. R. Aumann
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[1] 3. Mitteilung über Übergangsmetallkomplexe von $(\text{CH})_n$ -Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Für Cyclooctatetraen danke ich der BASF, Ludwigshafen.
– 2. Mitteilung: R. Aumann, Angew. Chem. 83, 175 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 3 (1971).

[2] G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3140 (1964).

[3] K. Hojo, R. T. Seidner u. S. Masamune, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6641 (1970).

[4] M. Jones, Jr., S. D. Reich u. L. T. Scott, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3118 (1970).

[5] R. Aumann, unveröffentlicht.

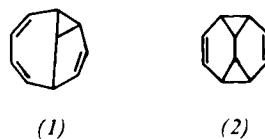
[6] Die Mößbauer-Spektren wurden freundlicherweise von Herrn Dr. B. Hentschel, Münster, aufgenommen.

[7] Gesättigte $[\text{D}_2]$ -Methylenchlorid-Lösung von (3); 100 MHz; Bezugssignal $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 4.70 \tau$.

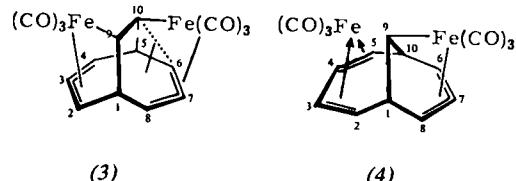
[8] Eine Röntgen-Strukturanalyse wird gegenwärtig von Dr. I. C. Paul, Urbana Ill., ausgeführt.

[9] Die Fehlerrechnung geht von der Annahme einer Ungenauigkeit in der Bestimmung der Koaleszenztemperatur $33 \pm 5^\circ\text{C}$ aus.

[10] Ein zufälliges Überlappen der Signale durch eine Temperaturdrift konnte durch Messung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen ausgeschlossen werden.



(4), $F_p = 123^\circ\text{C}$, entsteht durch eine bei 120°C quantitativ verlaufende, thermisch induzierte Gerüstumlagerung eines $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplexes (3) des Tetracyclo[4.4.0.0^{5,7}.0^{2,10}]deca-3,8-diens (2)^[5].



Das CH-Gerüst von (4) wurde – wie dasjenige von (3) – durch ^1H -NMR-Analyse bestimmt. Die aus dem AA'XX'-System der H-Atome 2,3,4,5 errechneten Kopplungskonstanten $J_{2,3} = J_{4,5} = 8.0$, $J_{3,4} = 5.0$ Hz stimmen, ebenso wie $J_{1,2} = J_{5,10} = 8.0$ Hz, mit den für eine solche Struktur erwarteten Werten überein^[6]. Das arithmetische Mittel $\bar{H} = 5.59 \tau$ der chemischen Verschiebungen^[7] von $\text{H}^{3,4} = 4.80$ und $\text{H}^{2,5} = 6.38 \tau$ entspricht dem arithmetischen Mittel der chemischen Verschiebung der Allylprotonen $\bar{H}^{6,7,8} \approx 5.6 \tau$ ^[8]. Erwartungsgemäß ist $\text{H}^9 = 9.19 \tau$ vom Metall stark abgeschirmt. Die chemische Verschiebung der Brückenkopf-H-Atome $\text{H}^{1,10} = 7.19 \tau$ unterscheidet sich nicht wesentlich von dem bei (3) beobachteten Wert^[4]. Die Richtigkeit der für (4) angegebenen Struktur wird sowohl durch die Fernkopplung von H^6 bzw. H^8 mit H^9 ($J_{6,9} = J_{8,9} = 1.4$ Hz) und das Fehlen einer solchen Kopplung von H^2 bzw. H^5 mit H^9 im ^1H -NMR-Spektrum als auch durch das Massenspektrum und die Elementaranalyse bestätigt.

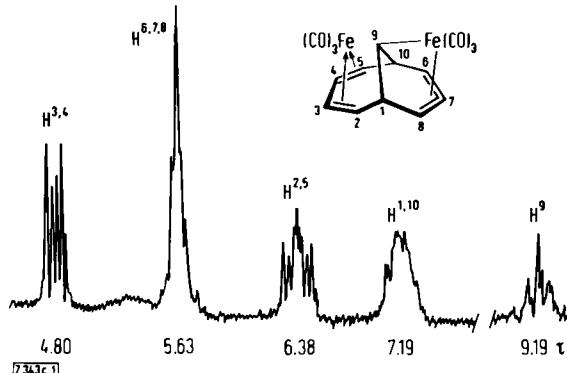


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum von (4). CHCl_3 -Lösung; int. TMS; 100 MHz.

[*] Dr. R. Aumann
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[1] 4. Mitteilung über Übergangsmetallkomplexe von $(\text{CH})_n$ -Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Für Cyclooctatetraen danke ich der BASF, Ludwigshafen.
– 3. Mitteilung: R. Aumann, Angew. Chem. 83, 176 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 3 (1971).

[2] K. Hojo, R. T. Seidner u. S. Masamune, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6641 (1970).

[3] T. J. Katz, J. J. Cheung u. N. Acton, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6643 (1970).

[4] R. Aumann, Angew. Chem. 83, 175 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 3 (1971).

[5] Vgl. [1].

[6] R. Aumann, unveröffentlichte Ergebnisse.

[7] 10-proz. Chloroform-Lösung; int. TMS.

[8] Anhand des Spektrums geschätzt.

[9] Vgl. G. N. Schrauzer, P. Glockner, K. I. G. Reid u. I. C. Paul, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4480 (1970).

Isobullvalen-bis(tricarbonyleisen)^[1]

Von Rudolf Aumann*

Isobullvalen (1) wurde kürzlich von Masamune et al.^[2] und Katz et al.^[3] synthetisiert. Wir berichten über einen $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplex (4), der sich von (1) durch Komplexierung der konjugierten Dien- und der Vinylcyclopropan-Einheit^[4] an $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen ableitet.