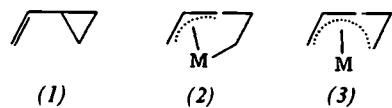


Reaktionen gespannter C—C-Einfachbindungen mit Übergangsmetallen. – Einfluß geometrischer Faktoren auf die Reaktivität komplexgebundener Vinylcyclonronan-Systeme^[1]

Von Rudolf Aumann¹⁾

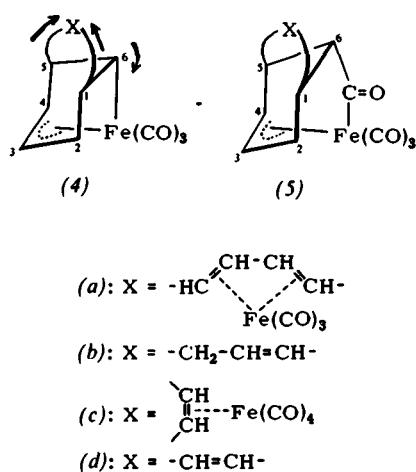
Vom Vinylcyclopropan (1) lassen sich „Homobutadien“-Übergangsmetall-Komplexe (2) oder (3) ableiten, in denen vier Kohlenstoffatome über π -Allyl- und σ -Komponenten an das Metall (M) gebunden sind^{2-4, 13}.



Konkurrenzreaktionen von Vinylcyclopropan-Systemen unterschiedlicher und in einem polycyclischen Kohlenwasserstoff fixierter Konformationen ergaben, daß eine Komplexbindung besonders rasch erfolgt, wenn die hierfür in Betracht kommenden vier Kohlenstoffatome für eine Mehrzentren-Wechselwirkung mit dem Metall optimal angeordnet sind^{13}.

Die Reaktivität *komplexgebundener* Vinylcyclopropan-Systeme wird ebenfalls stark von geometrischen Faktoren beeinflußt. So zeigen die strukturell nahe verwandten Vinylcyclopropan-Komplexe (4a)⁵¹–(4d), in denen die Abstände C⁶—Fe durch die Brücken X infolge von Torsionskräften [siehe Pfeile in (4)] geringfügig variiert werden, deutlich verschiedene Reaktivitäten.

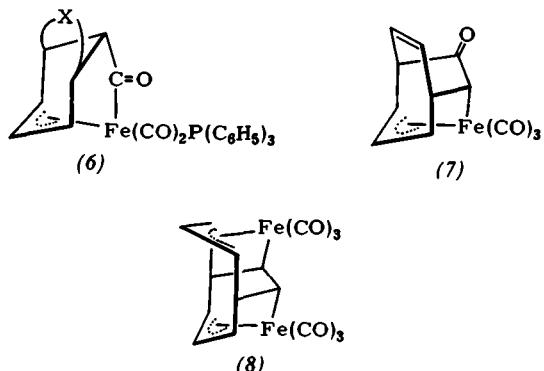
Beim Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Lösung von (4a) oder (4b) in Hexan bei 25°C scheiden sich nach wenigen Minuten gelbe Kristalle der Addukte (5a) (Fp = 134 bis 136°C aus Äther) bzw. (5b) (Fp = 68–70°C aus Hexan) ab. Die Umsetzung verläuft quantitativ. Dagegen nimmt (4c) bei 25°C erst ab ca. 100 atm langsam Kohlenmonoxid auf, wobei (4d) entsteht. Die Addukte (5c) oder (5d) bilden sich nicht.



Ähnliche Unterschiede zeigen sich bei Einwirkung von Triphenylphosphoran. (4a) und (4b) geben bei 25°C innerhalb weniger Sekunden thermisch sehr stabile Triphenylphos-

phan-Addukte (6). Hingegen reagiert (4c) in Benzol mit überschüssigem Triphenylphosphan beim Erwärmen zu $P(C_6H_5)_3Fe(CO)_4$ und (4d). Bei 70°C werden innerhalb von 2 Stunden mehr als 95% der Verbindung (4c) in (4d) umgewandelt, das unter diesen Bedingungen stabil ist.

Wie (4d) reagieren auch die strukturell verwandten Komplexe (7) und (8)^[4] bei 25°C nicht mit Kohlenmonoxid oder Triphenylphosphan.

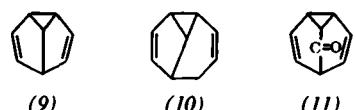


(5a) und (5b) zeigen in ihren IR-Spektren intensive Absorptionsbanden bei 1662 bzw. 1670 cm^{-1} , die auf Brücken-carbonyl-Gruppen hinweisen^[12]. Zudem bewirkt der Einbau von Kohlenmonoxid in die C⁶-Fe- σ -Bindung von (4) in den ¹H-NMR-Spektren eine Verschiebung des Protonenresonanzsignals von H⁶ um ca. 1 ppm nach tieferem Feld und eine Verkleinerung der Protonen-Kopplungskonstanten J_{1,6}(J_{5,6}) und J_{1,2}(J_{4,5}) um 1–2 Hz. Letzteres weist auf eine Vergrößerung der Diederwinkel $\chi_{1,6}(\chi_{5,6})$ und $\chi_{1,2}(\chi_{4,5})$ beim Übergang von (4) zu (5).

Der Einbau von Kohlenmonoxid in die C⁶—Fe- σ -Bindung ist reversibel; in siedendem Hexan bilden sich aus (5a) und (5b) die Komplexe (4a) bzw. (4b) zurück^[6].

Ob die von (4a) und (4b) abweichende Reaktivität der Komplexe (4c), (4d), (7) und (8) – in denen auf Grund von Modellbetrachtungen ein kleinerer Abstand C⁶–Fe als in (4a) oder (4b) erwartet wird – hauptsächlich auf eine Stabilisierung des Grundzustands durch Homokonjugation im Vinylcyclopropan-System [siehe (3)] oder auf eine Anhebung der Energie des Übergangszustands der Kohlenmonoxid-Additionsreaktion, bedingt z. B. durch größere Starrheit der Kohlenstoffgerüste, zurückzuführen ist, lässt sich gegenwärtig nicht entscheiden.

Die hier erstmals beschriebenen Komplexe (4c), (5b) und (7) ($F_p = 135\text{--}136^\circ\text{C}$ aus Äther) lassen sich mit guten Ausbeuten durch Umsetzung von Tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa-3,6-dien („Semibullvalen“) (9)^[10], Tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien („Homosemibullvalen“) (10)^[11] bzw. Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-dien-9-on („Barbaralon“) (11)^[9] mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in n-Hexan bei 55°C neben anderen Produkten erhalten^[13].



Die Verbindungen wurden durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit n-Hexan oder Äther getrennt und anhand ihrer ¹H-NMR-, IR- und Massenspektren sowie ihrer Elementaranalysen identifiziert^[14]. (4a) entsteht bei der Ther-

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Aumann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléansring 23

molysen^[3] von (8)^[4], (5a) bei Einwirkung von Kohlenmonoxid auf (4a), (4b) beim Erwärmen von (5b) in siegendem Hexan.

Eingegangen am 16. November 1971 [Z 622]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Ich danke Herrn Dr. Askani, Karlsruhe, für die Vorschrift zur Synthese von Semibullvalen, und der BASF, Ludwigshafen, für Sachbeihilfen.

[2] R. Aumann, Angew. Chem. 83, 175 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 189 (1971).

[3] R. Aumann, Angew. Chem. 83, 177 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 190 (1971).

[4] R. Aumann, Angew. Chem. 83, 176 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 188 (1971).

[5] Die Verbindung schmilzt bei 133–135°C; unter [3] ist versehentlich $F_p = 123^\circ\text{C}$ angegeben.

[6] Die Beobachtung, daß Vinylcyclopropan-Systeme bei Bestrahlung mit UV-Licht in Gegenwart von Eisencarbonyl Cyclohexanon-Derivate bilden [7], deuten wir durch primäre Bildung eines zu (5) analogen Vinylcyclopropan-Komplexes, der durch UV-Licht unter Abspaltung des Metalls [8] zu einem Sechsringketon zersetzt wird.

[7] R. Victor, R. Ben-Shoshan u. S. Sarel, Tetrahedron Lett. 49, 4253 (1970).

[8] E. Koerner von Gustorf u. F. W. Grevels, Fortschr. Chem. Forschung 13, 366 (1969).

[9] W. von E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin u. M. Saunders, Tetrahedron 23, 3943 (1967).

[10] H. E. Zimmerman u. G. L. Grunewald, J. Amer. Chem. Soc. 88, 183 (1966); J. Meinwald u. D. Schmidt, ibid. 91, 5877 (1969); H. E. Zimmerman, J. D. Robbins u. J. Schantz, ibid. 91, 5878 (1969); R. Askani, Tetrahedron Lett. 1970, 3349; L. A. Paquette, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5765 (1970).

[11] W. Grimme, persönliche Mitteilung; G. E. Petrowski, Dissertation, University of California, Los Angeles 1969; M. Sakai u. S. Winstein, persönliche Mitteilung.

[12] Vgl. z. B. R. B. King, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1918 (1963).

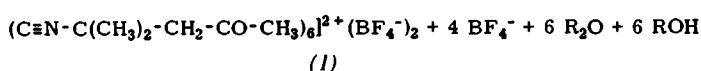
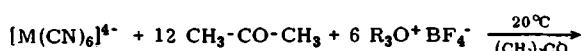
[13] R. Aumann, unveröffentlichte Ergebnisse.

[14] Anmerkung bei der Korrektur: Die Verbindungen (5a) und (7) wurden inzwischen von Prof. I. C. Paul, Urbana, Ill., röntgenographisch vermessen.

Kationische γ -Oxoisocyano-Komplexe von Eisen, Ruthenium und Osmium(II)^[1]

Von Matthias Schaal und Wolfgang Beck^[1]

Die Alkylierung von Cyano-Komplexen, die zu Isocyanid-Verbindungen führt, ist lange bekannt^[2]. Beim Versuch, Isocyanido-Komplexe durch Umsetzung von Kalium-hexacyanoferrat(II) mit Oxoniumsalzen in Aceton darzustellen, fanden wir neue hexakoordinierte, kationische Isocyanido-Komplexe, die in 3-Stellung zur Isocyanidgruppe eine Ketofunktion besitzen. Analoge Ruthenium- und Osmiumkomplexe entstehen ebenso mit guten Ausbeuten (ca. 80%).



M = Fe^{II}, Ru^{II}, Os^{II}; R = C₂H₅, n-C₃H₇

Offenbar bilden sich diese Komplexe durch säurekatalysierte Aldoladdition des Acetons, wobei man annehmen

[*] Prof. Dr. W. Beck und Dipl.-Chem. M. Schaal
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

kann, daß das Carboniumion des dimeren Acetons durch nucleophilen Angriff des koordinierten Cyano-Liganden abgesfangen wird. Tatsächlich ist der Eisen(II)-Komplex (1) mit praktisch quantitativer Ausbeute auch aus Diacetonalcohol oder Mesityloxid und K₄[Fe(CN)₆] (oder K₃[Fe(CN)₆]) mit 35-proz. wäßriger HBF₄-Lösung zugänglich.

Die Struktur der Komplexe ergibt sich aus den IR- und ¹H-NMR-Daten (Tabellen 1 und 2). Im IR-Spektrum tritt nur eine vCN-Bande der Isocyanid-Liganden auf; die Keto-Absorption entspricht in ihrer Lage der gesättigter Ketone. Das ¹H-NMR-Spektrum der Komplexe zeigt wie im Diacetonalcohol drei Singulets im Intensitätsverhältnis 6[C(CH₃)₂]:2[CH₂]:3[—OC—CH₃].

Tabelle 1. ¹H-NMR-Spektren der γ -Oxoisocyano-Komplexe (Lösung in CH₂Cl₂ mit TMS als internem Standard).

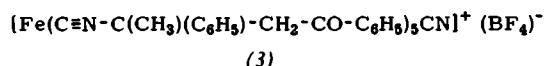
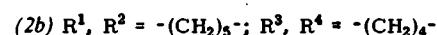
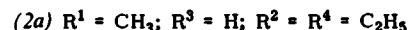
M ^{II}	$\tau_{\text{C}(\text{CH}_3)_2}$	τ_{CH_2}	$\tau_{-\text{OC}-\text{CH}_3}$
Fe	8.38	6.97	7.82
Ru	8.42	6.98	7.81
Os	8.40	6.97	7.82

Tabelle 2. IR-Absorptionen (cm⁻¹) der γ -Oxoisocyano-Komplexe (fest in KBr).

M ^{II}	vC≡N	vC=O	vBF ₄	F _p (°C)
Fe	2215	1725	1058	149
Ru	2214	1720	1055	133
Os	2206	1718	1053	136–137

Die Ketogruppe des Isocyanid-Liganden zeigt typische Carbonylreaktionen; z. B. wird mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Hydrazonderivat erhalten.

Entsprechende Reaktionen von Cyano-Komplexen lassen sich mit anderen organischen Carbonylverbindungen durchführen. So konnten γ -Oxoisocyano-eisen(II)-Komplexe durch Umsetzung von K₄[Fe(CN)₆] mit Methyläthylketon (2a), Cyclohexanon (2b) und Acetophenon (3) in Gegenwart von Oxoniumsalz dargestellt werden. Mit Acetophenon werden nur fünf Cyano-Liganden alkyliert (3).



Arbeitsvorschrift:

Zu einer Suspension von 3 mmol K₄[M(CN)₆] (M = Fe, Ru, Os) in einem Keton werden unter Rühren in kleinen Portionen 5.7 g (30 mmol) Triäthyloxoniumtetrafluoroborat gegeben. Man röhrt bei Raumtemperatur, bis keine

[1] 37. Mitteilung über Pseudohalogeno-Metallverbindungen. – 36. Mitteilung: B. Kreutzer, P. Kreutzer u. W. Beck, Z. Naturforsch. 1972, im Druck.

[2] L. Malatesta u. F. Bonati: Isocyanide Complexes of Metals. Wiley, London 1969; I. Ugi: Isonitrile Chemistry. Academic Press, New York 1971.