

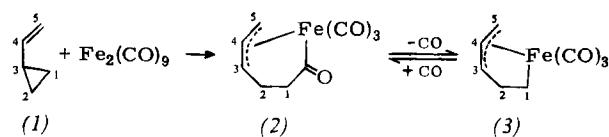
[8] H. Weingarten u. M. G. Miles, J. Org. Chem. 33, 1506 (1968).
 [9] Die Reaktionsbedingungen wurden noch nicht optimiert.
 [10] Wir danken Dr. G. Schaden für die Aufnahme des Tieftemperatur-Massenspektrums.
 [11] E. LeGoff, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3975 (1962).
 [12] K. Hafner, K. F. Bangert u. V. Orfanos, Angew. Chem. 79, 414 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 451 (1967); K. Hafner, Pure Appl. Chem. 28, 153 (1971).
 [13] K. Hartke u. R. Matusch, Angew. Chem. 84, 61 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 50 (1972).
 [14] Dr. S. Braun danken wir für die Aufnahme und Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren.
 [15] H. J. Dauben, Jr. u. D. J. Bertelli, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4659 (1961).
 [16] J. S. Waugh u. R. W. Fessenden, J. Amer. Chem. Soc. 79, 846 (1957).
 [17] E. Sturm u. K. Hafner, Angew. Chem. 76, 862 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 749 (1964); D. Meuche, M. Neuenschwander, H. Schaltegger u. H. U. Schlunegger, Helv. Chim. Acta 47, 1211 (1964).
 [18] R. Kaiser u. K. Hafner, Angew. Chem. 82, 877 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 892 (1970).
 [19] G. Schröder u. J. F. M. Oth, Tetrahedron Lett. 1966, 4083; J. F. M. Oth u. J.-M. Giles, ibid. 1968, 6259.
 [20] H. Günther, H. Schmückler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, Angew. Chem. 85, 261 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 243 (1973).

Metall-katalysierte [4+2]-Cycloaddition einer Vinylcyclopropan-Gruppe an einen Cyclopropan-Ring.

Synthese eines Bishomobenzol-Fe(CO)₃-Derivats und dessen entartete Valenzisomerisierung^[1]

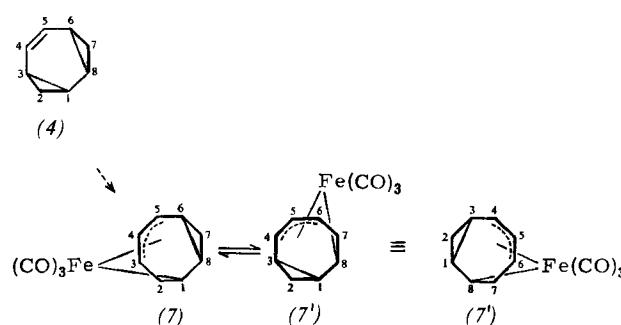
Von Rudolf Aumann^[*]

Bei der Cycloaddition von Vinylcyclopropan-Gruppen (1) an Eisen-Carbonylkohlenstoff-Bindungen entstehen Fe-Heterocyclen (2), die in reversibler Reaktion zu 1,3,4,5- η -Pentendiyli-Fe(CO)₃-Verbindungen (3) und Kohlenmonoxid zerfallen^[2, 3].



Systeme (3) sind potentielle Zwischenstufen bisher unbekannter metall-katalysierter [4+2]-Cycloadditionen von Vinylcyclopropan-Systemen an ungesättigte C—C-Bindungen.

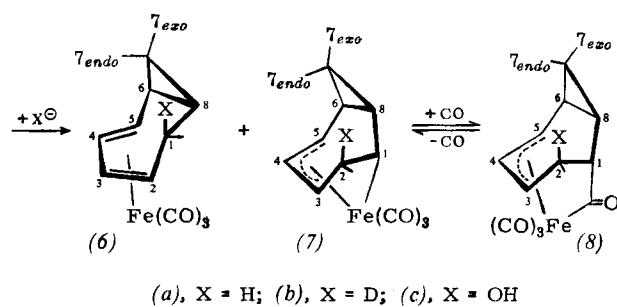
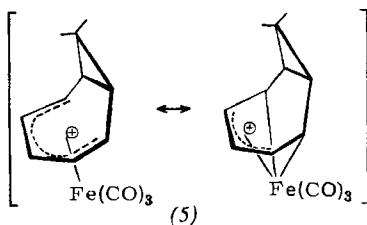
Ich synthetisierte eine Modellverbindung (7), an der eine intramolekulare Addition der C⁶—C⁸-Bindung des Cyclo-



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

propan-Rings an die 1,3,4,5- η -Fe(CO)₃-Einheit sich durch eine entartete Valenzisomerisierung (7) \rightleftharpoons (7') zu erkennen geben sollte.

Da sich *cis,cis*-Bishomobenzol (4) wegen seiner thermischen Instabilität zur Synthese von (7) nicht eignet, wurde (7) auf einem neuen Reaktionsweg^[5] durch kinetisch kontrollierte Addition von H[—] an die aus Cyclooctatetraen-Fe(CO)₃ leicht zugängliche Verbindung (5)^[4a] hergestellt.



(a), X = H; (b), X = D; (c), X = OH

(7a) entsteht so mit 18% Ausbeute neben den bereits bekannten Verbindungen (6a)^[4a] und (6c)^[4b] (Gesamtausbeute 90%) durch Umsetzung von (5) mit einer 3-proz. Lösung von NaBH₄ in Eiswasser. (7a) bildet mit Kohlenmonoxid ein Addukt (8a) (Fp = 86–87°C, Zers.), das durch fraktionierende Kristallisation aus Pentan bei –60°C abgetrennt und im Vakuum (5 Torr; 40°C) wieder zu (7a) zersetzt werden kann^[2a].

Eine entartete Valenzisomerisierung (7) \rightleftharpoons (7') ließ sich in der Tat nachweisen. Sie erfolgt formal unter Wanderung des Cyclopropan-Rings von der Position 6, 7, 8 nach 1, 2, 3 und gleichzeitiger Verschiebung der π -Allyl-Eisen-Bindung von 3, 4, 5 nach 4, 5, 6 sowie der σ -Kohlenstoff-Eisen-Bindung von 1 nach 8. Die Umlagerung ist durch Deuterium-Markierung an C² erkennbar^[6]. Da sich jedoch in einer Lösung von (7b) bei Raumtemperatur rasch ein 1:1-Gleichgewicht (7b) \rightleftharpoons (7b') einstellt, wurde die Untersuchung an der verglichen mit (7b) kinetisch stabileren, reiner isolierbaren Verbindung (8b) durchgeführt, die durch das Gleichgewicht^[2] (7b) + CO \rightleftharpoons (8b) mit (7b) verbunden ist.

Im ¹H-NMR-Spektrum von (8b) (Abb. 1) beobachtet man bei 40°C eine langsame Intensitätsabnahme des Resonanzsignals H^{7 endo}, während in gleichem Maße das Restprotonensignal von H^{2 pseudoaxial} bei gleichbleibender Intensität der übrigen Signale zunimmt. Der Gleichgewichtszustand wird in Benzol bei 40°C nach ca. 25 min erreicht.

Der Versuch, an (7a) den Austausch der magnetischen Umgebungen der Protonen 4 \leftrightarrow 5, 3 \leftrightarrow 6, 2 \leftrightarrow 7, 1 \leftrightarrow 8 mit Hilfe der Doppelresonanz-Relaxations-Methode^[7] nachzuweisen, scheiterte, da bei der hierfür erforderlichen Meßtemperatur (7a) zu 1,3,5-Cyclooctatrien-Fe(CO)₃^[8] isomerisiert^[9].

Aufgrund der Produktanalyse ist anzunehmen, daß die Addition der C⁶—C⁸-Bindung an die 1,3,4,5- η -Fe(CO)₃-Einheit in (7) unter Retention an allen daran beteiligten

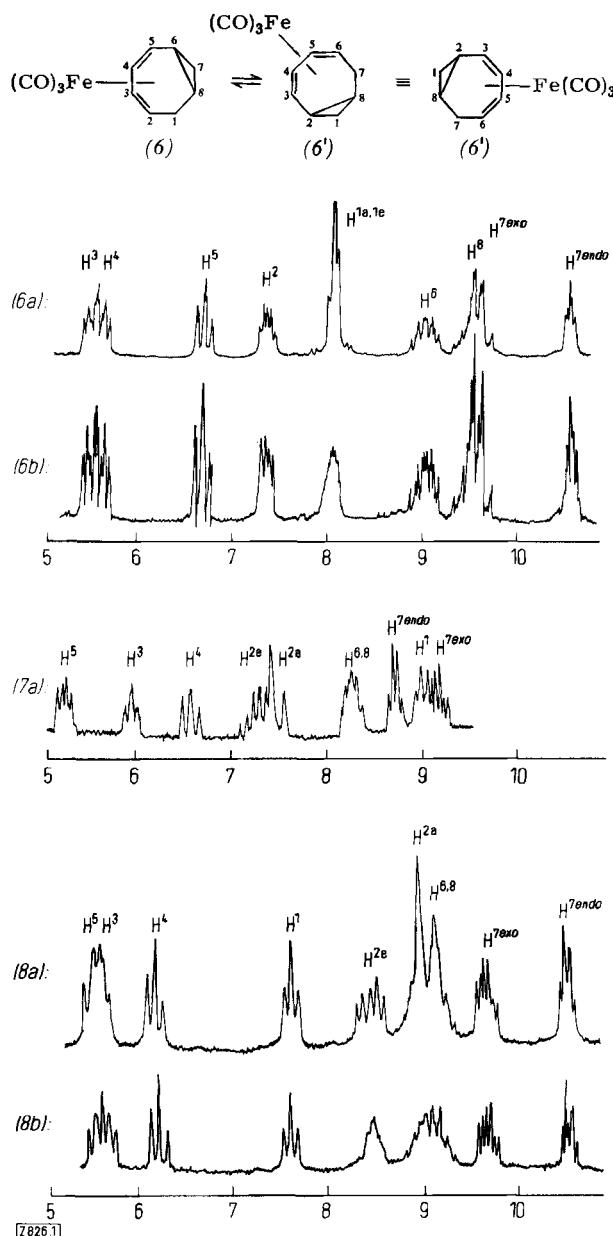


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen (6), (7) und (8); jeweils 10-proz. C_6H_6 -Lösung; 100MHz; 25°C; int. TMS=10 τ.

Kohlenstoffatomen verläuft. Für diese neuartige Cycloaddition wird in Anlehnung an die von *Woodward* und *Hoffmann* bei pericyclischen Reaktionen^[10] und an die von *Cotton* bei Organometall-Verbindungen^[11] verwendeten

Nomenklaturen die systematische Bezeichnung $3\eta\pi_s + 1\eta\sigma_s + 2\sigma_s$ vorgeschlagen.

In diesem Zusammenhang interessiert auch die entartete Valenzisomerisierung (6) \rightleftharpoons (6'). Wird (6b), $\text{Fp}=39^\circ\text{C}$, in Benzol 12 Std. auf 90°C erwärmt, so beobachtet man neben geringer Isomerisierung zu Bicyclo[4.2.0]octadien-Fe(CO)₃^[18] eine Umverteilung des Deuteriums zwischen den Ringpositionen 1 *pseudoaxial* und 7 *endo*^[13]. Dies kann im Sinne einer Valenzisomerisierung (6) \rightleftharpoons (6') gedeutet werden, die im Gegensatz zu der beim nicht komplexgebundenen Bicyclo[5.1.0]-2,4-octadien beobachteten Umlagerung^[12] unter Retention an C⁶ und C⁸ verläuft.

Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Massen-, IR- und ^1H -NMR-Spektren (vgl. Abb. 1; Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente) charakterisiert. Der Einfluß von Substituenten X auf die Gleichgewichtslagen der Reaktionen (6) \rightleftharpoons (6') und (7) \rightleftharpoons (7') wird noch untersucht.

Eingegangen am 8. März, in veränderter Form am 5. April 1973 [Z 826]

[1] Reaktionen gespannter CC-Einfachbindungen mit Übergangsmetallen. 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 3. Mitteilung: [2].

[2] *R. Aumann*, *J. Organometal. Chem.* 47, C 29 (1973).

[3] *R. Aumann*, *Angew. Chem.* 83, 175 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 188 (1971).

[4] a) *A. Davison*, *W. McFarlane*, *L. Pratt* u. *G. Wilkinson*, *Chem. Ind. (London)* 1961, 553; *J. Chem. Soc.* 1962, 4821; b) *J. D. Holmes* u. *R. Pettit*, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 2531 (1963).

[5] Bei der kinetisch kontrollierten Addition von H⁻ an Pentadienyl-Fe(CO)₃⁺-Verbindungen entstehen nicht nur Dien-, sondern auch 1,3,4,5- η -Pentadienyl-Fe(CO)₃-Systeme [2]. Das Produktverhältnis wird von Ringkonformationseffekten stark beeinflußt [R. Aumann, unveröffentlicht].

[6] (7b) wurde durch Umsetzung von (5) mit NaBD₄ synthetisiert.

[7] *R. A. Hoffman* u. *S. Forsén*, *Progr. Nucl. Magn. Resonance* 1, 15 (1966).

[8] *A. Nakamura* u. *N. Hagihara*, *Nippon Kagaku Zasshi* 82, 1389 (1961); *W. McFarlane*, *L. Pratt* u. *G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc. A* 1963, 2162.

[9] Bei Luftzutritt wird aus (7a) 1,3,6-Cyclooctatrien abgespalten.

[10] *R. B. Woodward* u. *R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969).

[11] *F. A. Cotton*, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 6230 (1968). Nach den neuesten IUPAC-Nomenklaturregeln wird für h („haptisch“) das Symbol η verwendet.

[12] *W. von E. Doering* u. *W. Grimme*, persönliche Mitteilung.

[13] Diese Umlagerung ist von 1,5-Wasserstoffverschiebungen auf der dem Metall zugewandten Seite des Ringliganden begleitet. Dadurch gelangt Deuterium auch an die Ringpositionen 3 und 5. Eindrucksvoll konnte dies durch „inverse Deuterierung“ nachgewiesen werden, wobei die Thermolyse an einer Verbindung (6) studiert wurde, in der alle Protonen mit Ausnahme von H^{1pseudoaxial} durch Deuterium ersetzt waren [R. Aumann, unveröffentlicht].