

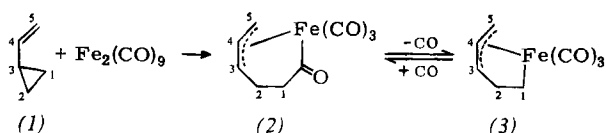
- [8] H. Weingarten u. M. G. Miles, J. Org. Chem. 33, 1506 (1968).  
 [9] Die Reaktionsbedingungen wurden noch nicht optimiert.  
 [10] Wir danken Dr. G. Schaden für die Aufnahme des Tieftemperatur-Massenspektrums.  
 [11] E. LeGoff, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3975 (1962).  
 [12] K. Hafner, K. F. Bangert 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  $^{13}\text{C}$ -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. Gilles, 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- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Derivats und dessen entartete Valenzisomerisierung<sup>[1]</sup>

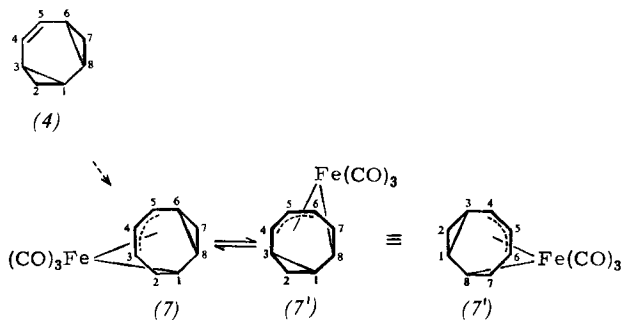
Von Rudolf Aumann<sup>[\*]</sup>

Bei der Cycloaddition von Vinylcyclopropan-Gruppen (1) an Eisen-Carbonylkohlenstoff-Bindungen entstehen Fe-Heterocyclen (2), die in reversibler Reaktion zu 1,3,4,5- $\eta$ -Pentendiyl- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Verbindungen (3) und Kohlenmonoxid zerfallen<sup>[2,3]</sup>.



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

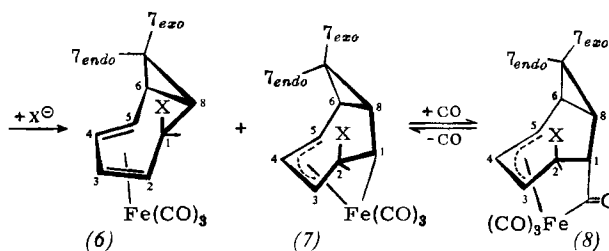
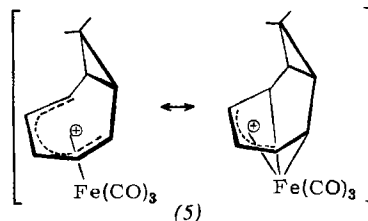
Ich synthetisierte eine Modellverbindung (7), an der eine intramolekulare Addition der  $\text{C}^6$ — $\text{C}^8$ -Bindung des Cyclo-



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

propan-Rings an die 1,3,4,5- $\eta$ - $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -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<sup>[5]</sup> durch kinetisch kontrollierte Addition von  $\text{H}^-$  an die aus Cyclooctatetraen- $\text{Fe}(\text{CO})_3$  leicht zugängliche Verbindung (5)<sup>[4a]</sup> hergestellt.



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

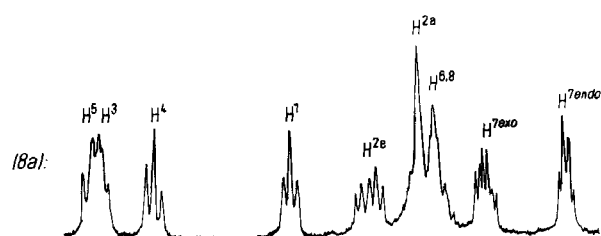
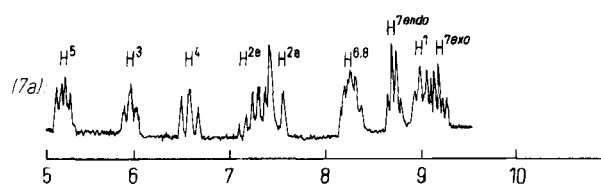
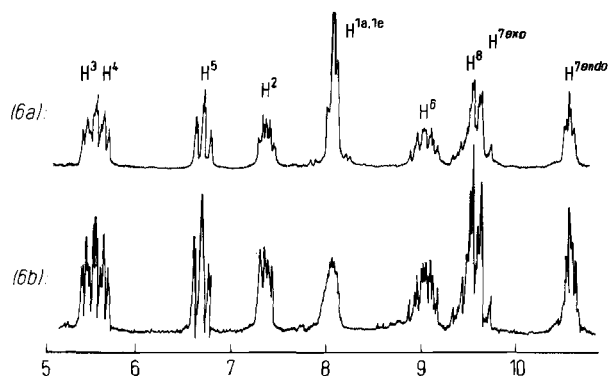
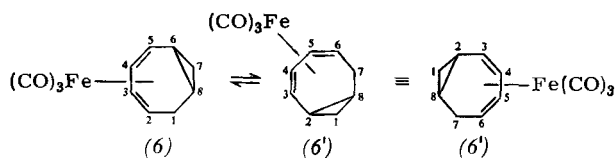
(7a) entsteht so mit 18% Ausbeute neben den bereits bekannten Verbindungen (6a)<sup>[4a]</sup> und (6c)<sup>[4b]</sup> (Gesamtausbeute 90%) durch Umsetzung von (5) mit einer 3-proz. Lösung von  $\text{NaBH}_4$  in Eiswasser. (7a) bildet mit Kohlenmonoxid ein Addukt (8a) (Fp = 86–87°C, Zers.), das durch fraktionierende Kristallisation aus Pentan bei  $-60^\circ\text{C}$  abgetrennt und im Vakuum (5 Torr;  $40^\circ\text{C}$ ) wieder zu (7a) zersetzt werden kann<sup>[2]</sup>.

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  $\pi$ -Allyl-Eisen-Bindung von 3, 4, 5 nach 4, 5, 6 sowie der  $\sigma$ -Kohlenstoff-Eisen-Bindung von 1 nach 8. Die Umlagerung ist durch Deuterium-Markierung an  $\text{C}^2$  erkennbar<sup>[6]</sup>. 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<sup>[2]</sup> (7b) + CO  $\rightleftharpoons$  (8b) mit (7b) verbunden ist.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (8b) (Abb. 1) beobachtet man bei  $40^\circ\text{C}$  eine langsame Intensitätsabnahme des Resonanzsignals  $\text{H}^{7\text{endo}}$ , während in gleichem Maße das Restprotonensignal von  $\text{H}^{2\text{pseudoaxial}}$  bei gleichbleibender Intensität der übrigen Signale zunimmt. Der Gleichgewichtszustand wird in Benzol bei  $40^\circ\text{C}$  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<sup>[7]</sup> nachzuweisen, scheiterte, da bei der hierfür erforderlichen Meßtemperatur (7a) zu 1,3,5-Cyclooctatrien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>[8]</sup> isomerisiert<sup>[9]</sup>.

Aufgrund der Produktanalyse ist anzunehmen, daß die Addition der  $\text{C}^6$ — $\text{C}^8$ -Bindung an die 1,3,4,5- $\eta$ - $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit in (7) unter Retention an allen daran beteiligten



[78261]

Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen (6), (7) und (8); jeweils 10-proz.  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Lösung; 100 MHz; 25°C; int. TMS = 10  $\tau$ .

Kohlenstoffatomen verläuft. Für diese neuartige Cycloadition wird in Anlehnung an die von Woodward und Hoffmann bei pericyclischen Reaktionen<sup>[10]</sup> und an die von Cotton bei Organometall-Verbindungen<sup>[11]</sup> 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), Fp = 39°C, in Benzol 12 Std. auf 90°C erwärmt, so beobachtet man neben geringer Isomerisierung zu Bicyclo[4.2.0]octadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>[8]</sup> eine Umverteilung des Deuteriums zwischen den Ringpositionen 1 *pseudoaxial* und 7 *endo*<sup>[13]</sup>. 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<sup>[12]</sup> unter Retention an  $\text{C}^6$  und  $\text{C}^8$  verläuft.

Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Massen-, IR- und  $^1\text{H}$ -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, C29 (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  $\text{H}^-$  an Pentadienyl- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Verbindungen entstehen nicht nur Dien-, sondern auch 1,3,4,5- $\eta$ -Pentadienyl- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Systeme [2]. Das Produktverhältnis wird von Ringkonformationseffekten stark beeinflusst [R. Aumann, unveröffentlicht].

[6] (7b) wurde durch Umsetzung von (5) mit  $\text{NaBD}_4$  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 („hapto“) das Symbol  $\eta$  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  $\text{H}^{1\text{pseudoaxial}}$  durch Deuterium ersetzt waren [R. Aumann, unveröffentlicht].