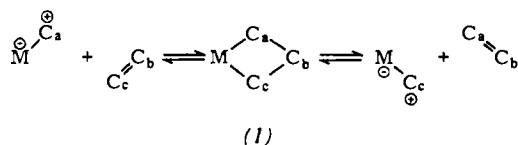


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorrangige Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

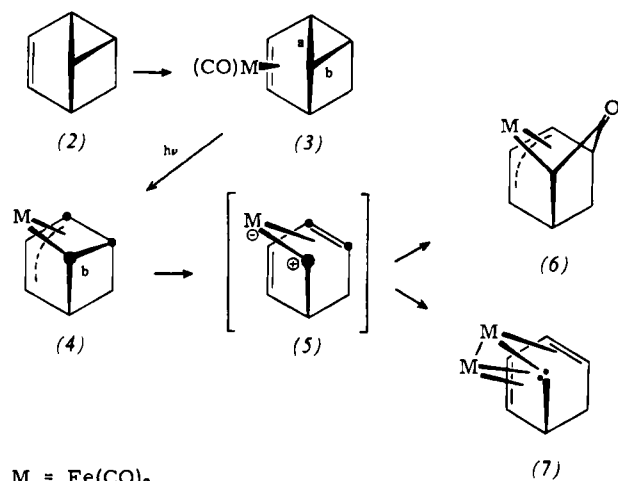
Ein CH-Carbenkomplex des Eisens durch metallinduzierte Fragmentierung zweier Bindungen einer Bicyclopentaneinheit^[1]

Von Rudolf Aumann, Horst Wörmann und Carl Krüger^[*]

Als entscheidender Schritt der Olefin-Metathese wird der Zerfall intermediär auftretender Metallacyclobutane (1) zu Carbenkomplexen und Olefinen diskutiert^[2].



Es gelang, eine Variante dieser Reaktionsfolge anhand der Modellreaktion (4) → (5) → (7) durch Isolierung metall-



[*] Priv.-Doz. Dr. R. Aumann und Dipl.-Chem. H. Wörmann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, 4400 Münster
Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembkestraße 5, 4330 Mülheim/Ruhr

organischer Zwischenprodukte zu verifizieren. In den Formeln sind die Kohlenstoffatome, die C_a, C_b und C_c entsprechen, durch Punkte gekennzeichnet.

Bei der Tieftemperaturphotolyse von Fe(CO)₅ in Gegenwart von Tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]hept-3-en (2)^[3] erhält man den Tetracarbonylkomplex (3) als gelbes, thermolabiles Öl. Bei längeren Photolysezeiten zerfällt (3) unter Abspaltung von Kohlenmonoxid und anschließender Öffnung der Bindung a der Bicyclopentaneinheit glatt zum π-Allyl-σ-Komplex (4), dessen Acyl-Derivat in kristalliner Form isoliert werden kann (21%, Fp=60°C). (Im Acyl-Derivat ist eine Carbonylgruppe in die Fe—C-Bindung eingeschoben.) Wir konnten zeigen, daß aus (4) in Anwesenheit von freiem Kohlenmonoxid bei 20°C der Ketonkomplex (6) entsteht (ca. 95%, Fp=87.5°C). Setzt man (4) oder sein Acyl-Derivat jedoch bei -20°C mit Cyclohexen-Fe(CO)₄^[4] um, so erhält man neben wenig (6) den zweikernigen Carbenkomplex (7) (22%, Fp=98°C) als Hauptprodukt.

Der Ketonkomplex (6) entsteht aus einer Keten-Vorstufe, die durch Methanol als Methylester abgefangen werden kann^[5]. Aus der Stereochemie der Abfangprodukte glauben wir auf das intermediäre Auftreten des einkernigen Carbenkomplexes (5) schließen zu können. (5) ist eine plausible Vorstufe des Carbenkomplexes (7), in dem der Carbenkohlenstoff durch zwei Fe(CO)₃-Gruppen stabilisiert ist.

Durch stufenweise Umwandlung des Kohlenwasserstoffs (2) unter Spaltung der benachbarten Bindungen^[6] a und b der Bicyclopentaneinheit in den Carbenkomplex (7) gelang somit der Nachweis für die Fragmentierung eines Metallacyclus in eine Carben- und eine Olefinkomponente, wie dies bei der Olefin-Metathese postuliert worden ist. Die Strukturen der Komplexe (3), (4), (6) und (7) wurden anhand von IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Messungen bestimmt. Darüber hinaus wurde eine Kristallstrukturanalyse des Komplexes (7) durchgeführt (Abb. 1). Die Synthese von (7) ist das erste

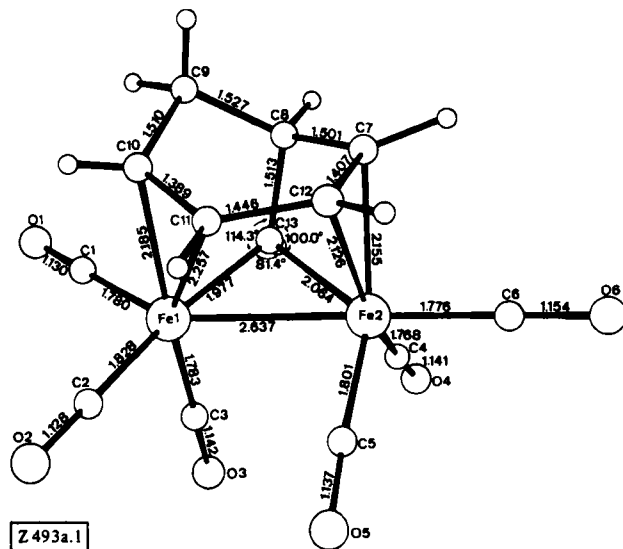


Abb. 1. Kristallstruktur des zweikernigen Carbenkomplexes (7). a=19.273 (3), b=13.858 (1), c=10.2347 (7) Å, Raumgruppe Pbc₂, Z=8, Mo-Kα-Strahlung, 2940 Reflexe, davon 793 unbeobachtet, R=0.0295 (R_w=0.035) [8].

Beispiel für die Darstellung eines Kohlenwasserstoff-Carbenkomplexes^[6,7] durch metallinduzierte Fragmentierung eines gespannten Kohlenwasserstoffs.

Durch die neuartige Überbrückung zweier Eisenatome durch eine π-gebundene, nahezu planare 1,3-Dien-Einheit

(C10=C11—C12=C7) und darüber hinaus durch das Carben-Kohlenstoff-Atom (C13) wird der für carben-überbrückte Fe—Fe-Bindungen typische Abstand (2.63 Å)^[9] nicht zusätzlich vergrößert. Die Fe—C_{Carben}-Abstände sind ungleich [1.977 (3), 2.064 (3) Å], liegen jedoch im zu erwartenden Bereich^[10]. C_{Carben} besetzt eine apikale Position am trigonal-pyramidalen Fe₂, jedoch eine Position in der trigonalen Ebene des gleichartigen Fe₁. Analoges gilt für den π -gebundenen Teil des Moleküls. Hierdurch ergeben sich unterschiedliche Bindungsverhältnisse (Fe₁—C10—C11 und Fe₂—C7—C12) im π -gebundenen 1,3-Dien-System. Auch die unterschiedlichen Fe—C_{Carben}-Abstände sind verständlich. Letztlich ermöglichen sie eine verdrehte Anordnung der beiden Fe(CO)₃-Gruppen.

Eingegangen am 4. Juni 1976 [Z 493a]

CAS-Registry-Nummern:

Fe(CO)₅: 13463-40-6 / (2): 6006-21-9 / (3): 60064-64-4 / (4): 60064-65-5 / (6): 60064-66-6 / (7): 60064-67-7.

- [1] Reaktionen gespannter CC-Einfachbindungen mit Übergangsmetallen, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 13. Mitteilung: R. Aumann, Chem. Ber. 109, 168 (1976).
- [2] C. P. Casey u. T. J. Burkhardt, J. Am. Chem. Soc. 96, 7809 (1974); R. H. Grubbs, P. L. Burk u. D. D. Carr, ibid. 97, 3265 (1975); T. J. Katz u. J. McGinnis, ibid. 97, 1593 (1975); M. T. Mocella, M. A. Busch u. E. L. Muetterties, ibid. 98, 1284 (1976); vgl. N. Calderon, E. A. Ofstead u. W. A. Judy, Angew. Chem. 88, 433 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 401 (1976).
- [3] P. R. Story, J. Am. Chem. Soc. 83, 3347 (1961).
- [4] R. Aumann, Chem. Ber. 108, 1974 (1975).
- [5] R. Aumann u. H. Wörmann, Chem. Ber., im Druck.
- [6] W. G. Dauben u. A. J. Kielbana, Jr., J. Am. Chem. Soc. 94, 3669 (1972); P. G. Gassman u. T. J. Atkins, ibid. 93, 4597 (1971); M. Sakai u. S. Masamune, ibid. 93, 4610 (1971).
- [7] B. Cetinkaya, M. F. Lappert u. K. Turner, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 851; R. B. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 96, 6797 (1974).
- [8] Zur Meß- und Rechenmethodik siehe: D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts u. Y.-H. Tsay, Chem. Ber. 107, 3706 (1974). Eine Liste der Parameter und Strukturamplituden ist auf Wunsch von den Autoren (C. K.) erhältlich.
- [9] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, J. Chem. Soc. A 1968, 1282.
- [10] G. Huttner u. W. Gartzke, Chem. Ber. 105, 2714 (1972); Y. Yamamoto, K. Aoki u. H. Yamazaki, J. Am. Chem. Soc. 96, 2647 (1974).

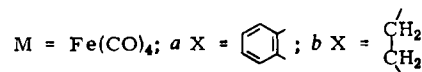
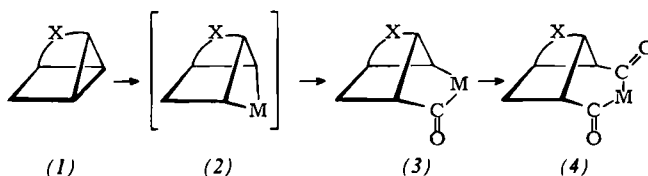
Oxidative Addition der mittleren Bindung eines Bicyclopentansystems an Eisen^[*]

Von Rudolf Aumann und Heinz Auerbeck^[*]

Als gemeinsamer Primärschritt bei Übergangsmetall-katalysierten Isomerisierungen^[2] oder Cycloadditionen von Bicyclo[2.1.0]pentanen an Olefine^[3] wird ein *exo*-Angriff des Metalls an der Brücke des bicyclischen Systems postuliert^[4]. Uns gelang nun die Isolierung stabiler Eisenkomplexe, die aus einem solchen Angriff hervorgehen.

Die lichtinduzierte Umsetzung der Kohlenwasserstoffe (1a) und (1b) mit Pentacarbonylisen (20°C, Ether, Hg-Hochdruckbrenner, 20 bzw. 3 h) ergibt die farblosen Tetracarbonylferrapolycyclen (3a) (37%, Fp=115°C, IR $\nu(\text{M})\text{—C}\equiv\text{O}$: 2099, 2040, 2026, 2016 cm⁻¹, $\nu\text{C=O}$ 1673 cm⁻¹) bzw. (3b) (85%, Fp=96°C, IR $\nu(\text{M})\text{—C}\equiv\text{O}$: 2097, 2037, 2020, 2012 cm⁻¹, $\nu\text{C=O}$ 1673 cm⁻¹), die mit Kohlenmonoxid glatt zu den Bis(acyl)verbindungen (4a) weiterreagieren (ca. 95%, langsame Zers. ab 100°C, IR $\nu(\text{M})\text{—C}\equiv\text{O}$: 2108, 2052, 2050, 2016 cm⁻¹, $\nu\text{C=O}$ 1634 cm⁻¹) bzw. (4b) (ca. 95%, langsame Zers. ab 85°C, IR $\nu(\text{M})\text{—C}\equiv\text{O}$: 2106, 2050, 2047, 2013 cm⁻¹, $\nu\text{C=O}$ 1633 cm⁻¹).

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Aumann und Dipl.-Chem. H. Auerbeck
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, 4400 Münster



Das Methanotetrahydronaphthalin-Gerüst von (3a) ließ sich anhand der experimentell bestimmten und durch Computersimulation verfeinerten Protonenkopplungskonstanten ermitteln (Abb. 1). Im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur werden bei Zugabe von Eu(fod)₃ zu einer C₆H₆-Lösung der Verbindung die Resonanzsignale bei δ_{TMS} =2.35, 1.90, 3.23 am stärksten nach tieferem Feld verschoben.

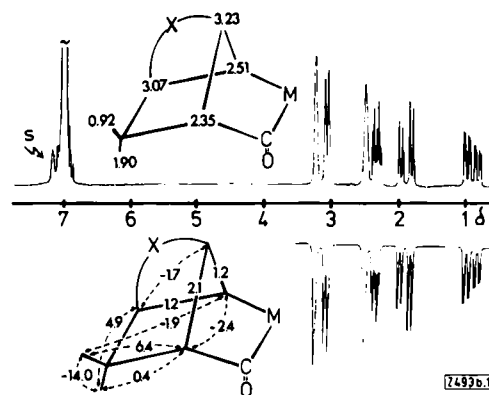


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von (3a) (C₆D₆, 90 MHz). Oben: experimentelles, unten: computersimuliertes Spektrum unter Verwendung der angegebenen Parameter (δ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz). S = Lösungsmittel.

Die Verbindungen (3b), (4a) und (4b) zeigen laut ¹H-NMR-Messungen die gleichen Strukturelemente wie (3a).

Eingegangen am 4. Juni 1976 [Z 493b]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 7213-64-1 / (1b): 279-18-5 / (3a): 60064-56-4 / (3b): 60064-57-5 / (4a): 60064-58-6 / (4b): 60064-59-7 / Fe(CO)₅: 13463-40-6.

- [1] Reaktionen gespannter C—C-Einfachbindungen mit Übergangsmetallen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 14. Mitteilung: R. Aumann, H. Wörmann u. C. Krüger, Angew. Chem. 88, 640 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 10 (1976).
- [2] a) K. B. Wiberg u. K. C. Bishop, III, Tetrahedron Lett. 1973, 2727; b) M. A. McKinney u. S. K. Chou, ibid. 1974, 1145; c) P. G. Gassman, T. J. Atkins u. J. T. Lumb, J. Am. Chem. Soc. 94, 7757 (1972).
- [3] R. Noyori, Y. Kumagai u. H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. 96, 634 (1974).
- [4] Durch Spaltung dieser Bindung sollte eine Spannungsenergie von ca. 47 kcal/mol frei werden; vgl. R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn, Jr. u. M. Pomerantz, J. Am. Chem. Soc. 90, 4315 (1968); S. Chang, D. McNally, S. Shary-Therany, M. J. Hickey u. R. H. Boyd, ibid. 92, 3109 (1970).

Umweltfreundliche Chlorierung und chlorierende Oxidation von Phenolen^[**]

Von Hans Lübbecke und Peter Boldt^[*]

Bei der Herstellung von Chloranil (4) aus Phenol und Chlor fällt als umweltbelastendes Nebenprodukt Salzsäure

[*] Dipl.-Chem. H. Lübbecke und Prof. Dr. P. Boldt
Lehrstuhl B für Organische Chemie der Technischen Universität
Postfach 3329, 3300 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.