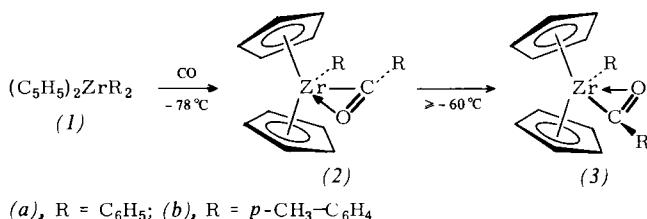


Die Bildung stereoisomerer (η^2 -Aroyl)arylbis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Verbindungen^[**]

Von Gerhard Erker und Frank Rosenfeldt^[*]

Das Problem des Mechanismus der Insertion von Kohlenmonoxid in Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen hat wegen der Schlüsselrolle dieses Reaktionsschrittes bei bedeutenden katalytischen Prozessen umfangreiche Untersuchungen stimuliert^[1]. Die Annahme intermedierärer η^2 -Acylkomplexe wird durch die unabhängige Synthese und Isolierung von solchen Acylkomplexen nahegelegt. Ihre Beschreibung als η^2 -Acylkomplexe ergibt sich aus der Strukturbestimmung oder aus den IR-Spektren [$\nu_{C=O}(\text{Acyl}) < 1600 \text{ cm}^{-1}$]^[2]. Wir haben bei der Carbonylierung von Diarylbis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Verbindungen (1) neue Ergebnisse zur Stereochemie an η^2 -Acylkomplexen erhalten.

Durch Carbonylierung der Verbindungen (1)^[3] sollten die stereoisomeren η^2 -Acylverbindungen (2) und (3) erhalten werden können. Nach Floriani führt die Carbonylierung von (1) bei Raumtemperatur jedoch zu einem einheitlichen Produkt, dem die Struktur (3) zugeschrieben werden kann^[4].



Wir setzten (1) mit CO bei -78°C um und erhielten ein von (3) verschiedenes Carbonylierungsprodukt. Dieses liefert mit Brom bei -78°C die gleichen Abbauprodukte wie (3): Arylbromid, Aroylbromid und Cp₂ZrBr₂. Ein Vergleich der spektralen Eigenschaften (Tabelle 1) deutet auf ein Stereoisomer von (3). Die ungewöhnliche Lage der CO-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum und die Absorption des Acylkohlenstoffs im ¹³C-NMR-Spektrum bei bemerkenswert tiefem Feld^[5] zeigen das Vorliegen eines η^2 -Aroylliganden in diesem Komplex an. Aufgrund dieser Daten und der Isomerisierung zu (3) schreiben wir dem Produkt die Struktur (2) zu.

Tabelle 1. Vergleich spektroskopischer Daten der stereoisomeren Bis(η^5 -cyclopentadienyl)p-toluoyl(p-tolyl)zirconium(IV)-Komplexe (2b) und (3b).

	(2b)	(3b)		
¹ H-NMR (60 MHz, [D ₆]-Toluol, rel. TMS, δ -Werte, -68°C)	5.57 1.90 6.8 (v _A), 7.7 (v _B) 2.45 7.2 (v _A), 8.2 (v _B)	5.28 2.01 6.8 (v _A), 7.8 (v _B) 2.48 7.3 (v _A), 8.3 (v _B)	(10H)s (3H)s (4H)AA'BB' (3H)s (4H)AA'BB'	2C ₆ H ₅ p-CH ₃ -C ₆ H ₄ p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -CO
¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂ /CDCl ₃ , 3:2, rel. TMS, δ -Werte, -75°C)	300	301	Acylkohlenstoff	
IR (CH ₂ Cl ₂ , -78°C)	1480 cm ⁻¹ [a]	1505 cm ⁻¹	$\nu_{C=O}$ (Acyl)	

[a] Daneben werden die für ein gewinkeltes Metallocen zu erwarten Banden gefunden; H. P. Fritz, Adv. Organomet. Chem. 1, 262 (1964).

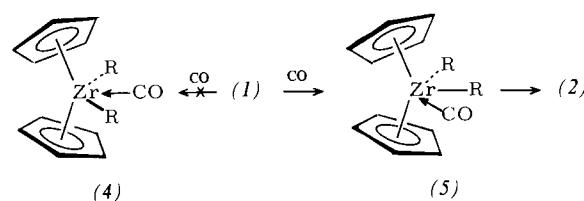
Erwärmst man die bei -78°C erhältene Lösung von (2) auf -60°C , so ist die Bildung von (3) zu beobachten (¹H-, ¹³C-NMR, IR). Diese Umlagerung erfolgt intramolekular.

[*] Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. F. Rosenfeldt
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. W. Dietrich danken wir für die ¹³C-NMR-Spektren.

Kreuzungsexperimente mit Zusatz von (1a) zu einer Lösung von (2b) liefern keinen Hinweis auf CO-Übertragung; ein Austausch von Arylgruppen findet nicht statt. Die Umlagerung ist nicht reversibel. Die Geschwindigkeit der Umlagerungen von (2a) in (3a) und von (2b) in (3b) wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bei -59°C bestimmt. Die Reaktionen lassen sich nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit einer Gibbs-Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger_{-59^\circ\text{C}} = 63.5 \pm 4.7$ [kJ/mol] bzw. 65.2 ± 3.9 [kJ/mol] beschreiben^[6].

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß bei der Untersuchung der Stereochemie von CO-Insertionsreaktionen die Möglichkeit der Isomerisierung – und damit des Verlustes oder der Umkehrung der stereochemischen Information – auf der Stufe eines η^2 -Acylzwischenproduktes zu beachten ist. Die kinetisch kontrollierte, stereospezifische Bildung von (2) bei der Reaktion von (1) mit CO legt den Schluß nahe, daß die als Primärschritt zu formulierende CO-Anlagerung nicht – wie wieder-



holt postuliert^[4a, 4c, 7] – in die zentrale Position zwischen den beiden σ -gebundenen Liganden zu (4) erfolgt^[8], sondern auf dem nach Rechnungen von Hoffmann^[9a] und spektroskopischen Untersuchungen von Dahl^[9b] zufordernden Weg zum Produkt (5) führt.

Eingegangen am 20. April 1978,
in geänderter Fassung am 6. Juni 1978 [Z 14]

- [1] A. Wojciecki, Adv. Organomet. Chem. 11, 87 (1973).
- [2] F. Calderazzo, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977).
- [3] Synthese: E. Samuel, M. D. Rausch, J. Am. Chem. Soc. 95, 6263 (1973); G. Erker, J. Organomet. Chem. 134, 189 (1977).
- [4] a) G. Fachinetti, G. Fochi, C. Floriani, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1946; b) zwar liegt keine Strukturbestimmung von (3) vor, doch

erscheint diese Zuordnung aufgrund der Strukturen und spektroskopischen Daten einer Vielzahl von vergleichbaren Verbindungen [4c] vernünftig; c) G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti, S. Merlino, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 522; G. Fachinetti, C. Floriani, H. Stoeckli-Evans, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 2297, zit. Lit.

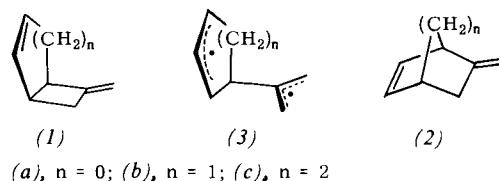
- [5] Der aus der Bindungslänge hergeleitete Metall-Carben-Charakter der Metall-(η^2 -Acyl)Kohlenstoff-Bindung [4a] wird durch diese ¹³C-NMR-Absorptionen gestützt.
- [6] Ob die Isomerisierung (2) \rightarrow (3) wie bei ähnlichen Systemen formuliert [R. D. Adams, D. F. Chodosh, Inorg. Chem. 17, 41 (1978)] als einfache Rotation des η^2 -Acylliganden zu beschreiben ist, kann hier nicht entschieden werden.

- [7] J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. 98, 6733 (1976); 100, 2716 (1978).
[8] C. J. Ballhausen, J. P. Dahl, Acta Chem. Scand. 15, 1333 (1961).
[9] a) J. W. Lauher, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 1729 (1976); b) J. L. Petersen, L. F. Dahl, ibid. 97, 6416 (1975).

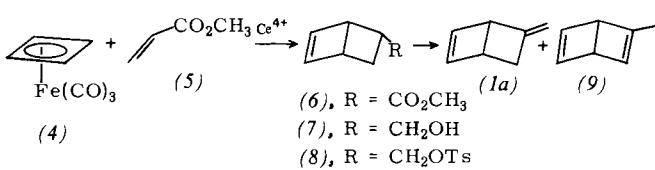
5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en, ein bicyclisches Isomer von Toluol: Synthese und thermisches Verhalten^[**]

Von Dieter Hasselmann und Klaus Loosen^[*]

Die bicyclischen Methylenycloalkene (*1b*)^[1a] und (*1c*)^[1b] unterliegen bei Temperaturen um 200°C neben einer entarteten Methylenecyclobutan-Umlagerung einer Strukturisomerisierung zu den Methylenbicyclo[2.2.n]alkenen (*2b*) bzw. (*2c*). Die energetischen Parameter dieser Umlagerungen sowie Ergebnisse stereochemischer Untersuchungen an (*1b*)^[2] legen die Beteiligung nicht-äquilibrierender Diradikale (*3b*) bzw. (*3c*) nahe. Das Verhältnis von entarteter zu struktureller Isomerisierung in (*1b*) und (*1c*) wird jedoch stark von konformativen Effekten geprägt^[1].



Derartige Einflüsse sollten im Bisallyl-Diradikal (*3a*) mit C₂-Symmetrie minimiert sein. Als ersten Schritt zum Studium von (*3a*) berichten wir über die Synthese und das Verhalten von 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (*1a*) [\equiv (*2a*)]. Diese Verbindung ist nicht nur als bicyclisches Isomer von Toluol, sondern auch als Vorläufer von 5-Methylen-1,3-cyclohexadien (*13*)^[3] von aktuellem Interesse.



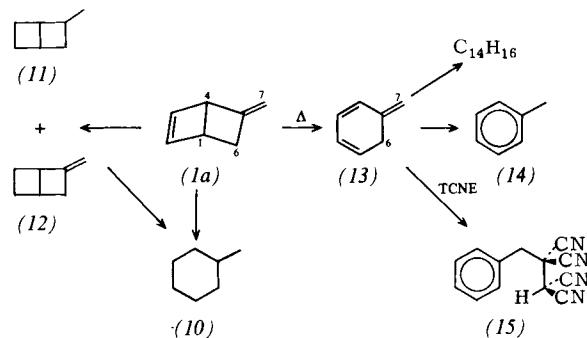
Die Synthese von (*1a*) ging vom Ester (*6*) aus, der in 57% Ausbeute (*endo/exo*=94/6) durch Oxidation von (*4*) mit Ammoniumcer(IV)-nitrat in Gegenwart von überschüssigem (*5*) erhalten wurde^[4]. Reduktion mit LiAlH₄ lieferte den Alkohol (*7*) als viskoses Öl (90%), das mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin zum Tosylat (*8*) (Fp=39–40°C, 93%) verestert wurde. Eliminierung mit Kalium-*tert*-butanolat in DMSO (Raumtemperatur, 10⁻³ Torr) führte zu zwei Kohlenwasserstoffen (48%, 9:1), die als (*1a*) und (*9*) identifiziert wurden^[5]. Versuche, (*1a*) direkt durch Cycloaddition von Allen an aus (*4*) erzeugtes Cyclobutadien zu gewinnen, verliefen negativ. Bei der analogen Umsetzung von (*4*) in Gegenwart von Propin wurden jedoch ca. 15% (*9*) gebildet.

Der Strukturbeweis des durch PGC rein isolierten (*1a*) gründet sich auf die spektralen Daten^[6], die Hydrierung (Pd/C) zu ausschließlich Methylcyclohexan (*10*), die Reduktion mit

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Hasselmann, Dipl.-Chem. K. Loosen
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

[**] Nicht-äquilibrierende Diradikale, 3. Mitteilung. Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung, Marburg, März 1977. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: [2].

Diimin unter Erhaltung der Bicyclo[2.2.0]hexan-Struktur zu (*11*) und (*12*), die ebenfalls zu (*10*) hydriert (Pd/C) werden, die Umsetzung mit Dimethyl-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarboxylat unter Stickstoffentwicklung zum Cyclobutenmonoaddukt^[7] sowie das thermische Verhalten.



Die Thermolyse von (*1a*) führt sowohl unter Strömungsbedingungen in der Gasphase bis 200°C als auch in Lösung primär ausschließlich zu (*13*)^[3, 8]. In der Gasphase isomertisiert (*13*) teilweise zu Toluol (*14*), in Lösung reagiert es – offenbar im Sinne einer formalen En-Reaktion – mit noch vorhandenem (*1a*) zu bisher nur massenspektroskopisch identifizierten Dimeren C₁₄H₁₆. In Gegenwart eines Überschusses von Tetracyanethylen (TCNE) lassen sich diese Folgereaktionen quantitativ zugunsten des 3-Phenyl-1,1,2,2-propantetracarbonitrils (*15*)^[5, 9] unterdrücken. (*1a*) reagiert nicht mit TCNE.

Die Kinetik^[10] der thermischen Ringöffnung von (*1a*) verfolgten wir in Gegenwart von TCNE in [D₈]-THF und in CD₃CN. Die Geschwindigkeit der Abnahme von (*1a*) und der Bildung von (*15*) ist bei 2 bis 7 M Überschuß an TCNE unabhängig von dessen Konzentration und wird durch die unterschiedliche Lösungsmittelpolarität nahezu nicht beeinflußt ($k_{\text{CD}_3\text{CN}}/k_{[\text{D}_8]\text{-THF}} = 1.1 \text{--} 1.2$). Die Öffnung der C¹C⁴-Bindung in (*1a*) zu (*13*) ist damit geschwindigkeitsbestimmend; sie gehorcht streng einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die bei jeweils sechs Temperaturen zwischen 35.0 und 60.0°C für die orbitalsymmetrie-verbotene Cyclodissociation von (*1a*) ermittelte Aktivierungsenergie (Tabelle 1) ist durch den exocyclischen Methylensubstituenten gegenüber der des unsubstituierten Systems (*16*)^{[11a] – [11c]} um 7–8 kcal/mol erniedrigt und liegt damit nur wenig höher als die des Dewar-Benzols (*17*)^[11d].

Tabelle 1. Aktivierungsparameter der Verbindungen (*1a*), (*16*) und (*17*).

Verb.	E _a [kcal/mol] [a]	log A [s ⁻¹]	Lit.
<i>(1a)</i>	[D ₈]-THF	25.11 ± 0.16 [b]	12.76 ± 0.11
	CD ₃ CN	24.71 ± 0.22	12.56 ± 0.15
<i>(16)</i>	Gasphase	31.9 ± 0.2	13.28
	Gasphase	32.95 ± 0.09	13.87 ± 0.04
	Lösung	31.7	13.6
<i>(17)</i>	C ₂ Cl ₄	23.0 (ΔH^\ddagger)	–5.0 (ΔS^\ddagger)

[a] 1 eal = 4.1868 J. [b] Standardabweichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Im Gegensatz zu (*1b*) und (*1c*) ließ sich in (*1a*) durch Deuteriummarkierung in der exocyclischen Methylenposition [über Reduktion von (*6*) mit LiAlD₄] auch nach 91 % Umsatz zu (*13*) weder im reisolierten Startmaterial noch im Absangprodukt (*15*) eine mit dem Bruch der zentralen Bindung