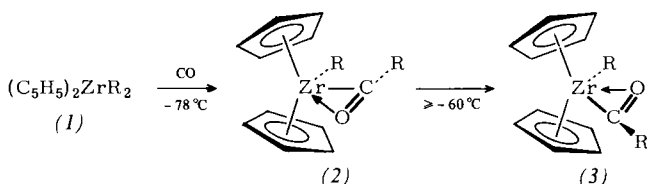


Die Bildung stereoisomerer (η^2 -Aroyl)arylbis(η^5 -cyclopentadienyl)zirconium(IV)-Verbindungen^[**]

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 intermediärer 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].



(a), R = C_6H_5 ; (b), R = $p\text{-CH}_3\text{-C}_6H_4$

Wir setzten (1) mit CO bei $-78^\circ C$ um und erhielten ein von (3) verschiedenes Carbonylierungsprodukt. Dieses liefert mit Brom bei $-78^\circ C$ die gleichen Abbauprodukte wie (3): Arylbromid, Aroylbromid und Cp_2ZrBr_2 . 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 ^{13}C -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)		
1H -NMR	5.57	5.28	(10H)s	$2C_5H_5$
(60 MHz, $[D_8]$ -Toluol,	1.90	2.01	(3H)s	
rel. TMS, δ -Werte,	6.8 (ν_A), 7.7 (ν_B)	6.8 (ν_A), 7.8 (ν_B)	(4H)AA'BB'	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6H_4$
$-68^\circ C$)	2.45	2.48	(3H)s	
	7.2 (ν_A), 8.2 (ν_B)	7.3 (ν_A), 8.3 (ν_B)	(4H)AA'BB'	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6H_4\text{-CO}$
^{13}C -NMR				
($CD_2Cl_2/CDCl_3$ 3:2,	300	301	Acylkohlenstoff	
rel. TMS, δ -Werte, $-75^\circ C$)				
IR (CH_2Cl_2 , $-78^\circ C$)	1480 cm^{-1} [a]	1505 cm^{-1}	$\nu_{C=O}(\text{Acyl})$	

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

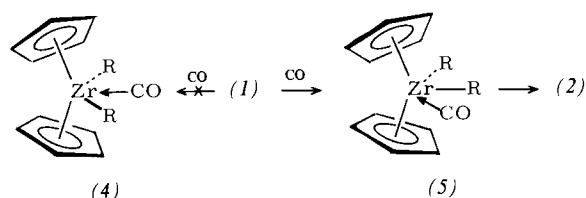
Erwärmt man die bei $-78^\circ C$ erhaltene Lösung von (2) auf $-60^\circ C$, so ist die Bildung von (3) zu beobachten (1H -, ^{13}C -NMR, IR). Diese Umlagerung erfolgt intramolekular.

[*] 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 ^{13}C -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 $-59^\circ C$ bestimmt. Die Reaktionen lassen sich nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit einer Gibbs-Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger_{59^\circ C} = 63.5 \pm 4.7 \text{ [kJ/mol]}$ bzw. $65.2 \pm 3.9 \text{ [kJ/mol]}$ 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] zu fordernden Weg zum Produkt (5) führt.

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

- [1] A. Wojcicki, 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 ^{13}C -NMR-Absorptionen gestützt.

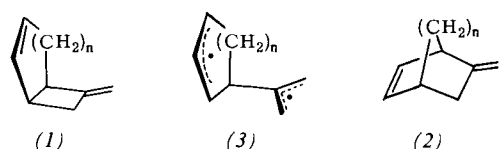
[6] Ob die Isomerisierung (2) \rightarrow (3) wie bei ähnlichen Systemen formuliert [R. D. Adams, D. F. Chodosh, Inorg. Chem. 17, 41 (1978)] als einfache Rotation des η^2 -Acylliganden zu beschreiben ist, kann hier nicht entschieden werden.

- [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^[**]

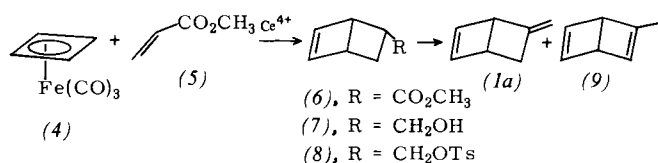
Von Dieter Hasselmann und Klaus Loosen^[*]

Die bicyclischen Methylencycloalkene (1b)^[1a] und (1c)^[1b] unterliegen bei Temperaturen um 200°C neben einer entarteten Methylencyclobutan-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].



(a), n = 0; (b), n = 1; (c), n = 2

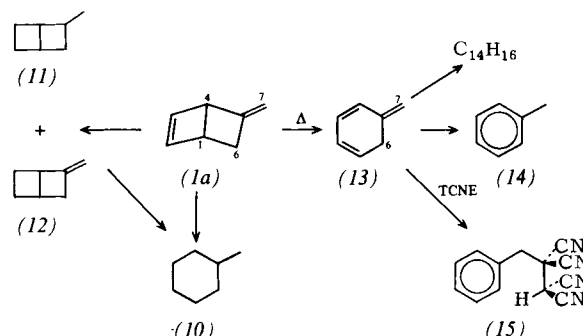
Derartige Einflüsse sollten im Bisallyl-Diradikal (3a) mit C_s-Symmetrie minimiert sein. Als ersten Schritt zum Studium von (3a) berichten wir über die Synthese und das Verhalten von 5-Methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (1a) [\equiv (2a)]. Diese Verbindung ist nicht nur als bicyclisches Isomer von Toluol,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

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 isomerisiert (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 Cyclodissoziation 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).

		(1a)	(16)	(17)
Verb.	E _a [kcal/mol] [a]	log A [s ⁻¹]	Lit.	
(1a)	[D ₈]-THF	25.11 ± 0.16 [b]	12.76 ± 0.11	
	CD ₃ CN	24.71 ± 0.22	12.56 ± 0.15	
(16)	Gasphase	31.9 ± 0.2	13.28	[11a]
	Gasphase	32.95 ± 0.09	13.87 ± 0.04	[11b]
	Lösung	31.7	13.6	[11c]
(17)	C ₂ Cl ₄	23.0 (ΔH [‡])	–5.0 (ΔS [‡])	[11d]

[a] 1 cal = 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 Methyleneinheit über Reduktion von (6) mit LiAlD₄ auch nach 91% Umsatz zu (13) weder im reisierten Startmaterial noch im Abfallprodukt (15) eine mit dem Bruch der zentralen Bindung

[*] 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].