

Die Struktur der neuen Verbindungen (Tabelle 1) ist durch Elementaranalysen, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren gesichert.

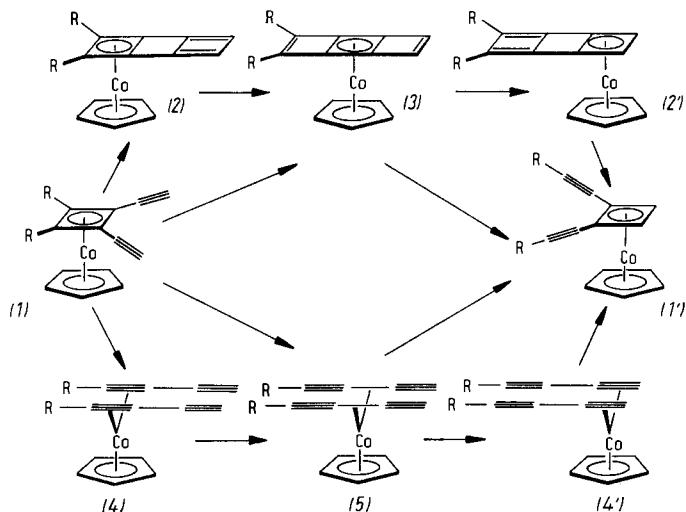
Eingegangen am 18. April 1980 [Z 554]

- [1] A. H. Davidson, P. K. G. Hodgson, D. Howells, S. Warren, Chem. Ind. (London) 1975, 455.
- [2] Frühere Syntheseversuche (F. Challenger, J. Chem. Soc. 105, 2210 (1914); 109, 250 (1916); F. Challenger, C. F. Allpress, ibid. 119, 913 (1921)) durch Umsetzung von Diphenylbismutylchlorid mit Alkylgrignard-Verbindungen scheiterten bei der relativ hohen Reaktionstemperatur wohl am Phenyl/Alkyl-Austausch.
- [3] Th. Kauffmann, B. Altepeter, K.-J. Echsler, J. Ennen, A. Hamsen, R. Joußen, Tetrahedron Lett. 1979, 501.
- [4] Th. Kauffmann, R. Joußen, A. Woltermann, Angew. Chem. 89, 759 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 709 (1977).
- [5] R. Joußen, Dissertation, Universität Münster 1979.
- [6] Th. Kauffmann, H. Ahlers, H.-J. Tilhard, A. Woltermann, Angew. Chem. 89, 760 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 710 (1977).
- [7] Die Gruppen $-\text{MPh}_3$ ($\text{M} = \text{Pb, Sn, Ge, Si}$) sind in dieser Beziehung sehr ungünstig.
- [8] Bi-C-Bindungen werden durch Thiole so gespalten, daß an das C-Atom ein H-Atom tritt: H. Gilman, J. F. Nelson, J. Am. Chem. Soc. 59, 935 (1937).

Theoretische Untersuchung der Diethinylcyclobutadien(cyclopentadienyl)cobalt-Umlagerung^[**]

Von Peter Hofmann und Thomas A. Albright^[†]

Eine neue und faszinierende Entwicklung auf dem Gebiet der Alkin-Metathese war die Synthese und gegenseitige Umwandlung von η^4 -Dialkinylcyclobutadien- η^5 -cyclopentadienyl-cobaltkomplexen durch Vollhardt und Fritch^[1]. Unter Blitzpyrolyse-Bedingungen isomerisieren solche Verbindungen [(1)] in Schema 1, R = SiMe_3] zu (1'). Diese Umlagerung^[1b] soll nach Vorschlag ihrer Entdecker^[1a] über einen neuartigen Komplex (2) verlaufen, der sich über (3) unter haptotroper Verschiebung des CoCp-Fragments zuerst zu (2') und schließlich zum beobachteten Produkt (1') umlagern könnte.



Schema 1. Diskutierte Umlagerungsmöglichkeiten für η^4 -Diethinylcyclobutadien- η^5 -cyclopentadienyl-cobaltkomplexe (nach [1a]).

[†] Priv.-Doz. Dr. P. Hofmann
Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Prof. Dr. T. A. Albright
Department of Chemistry, University of Houston
Houston, Texas 77004 (USA)

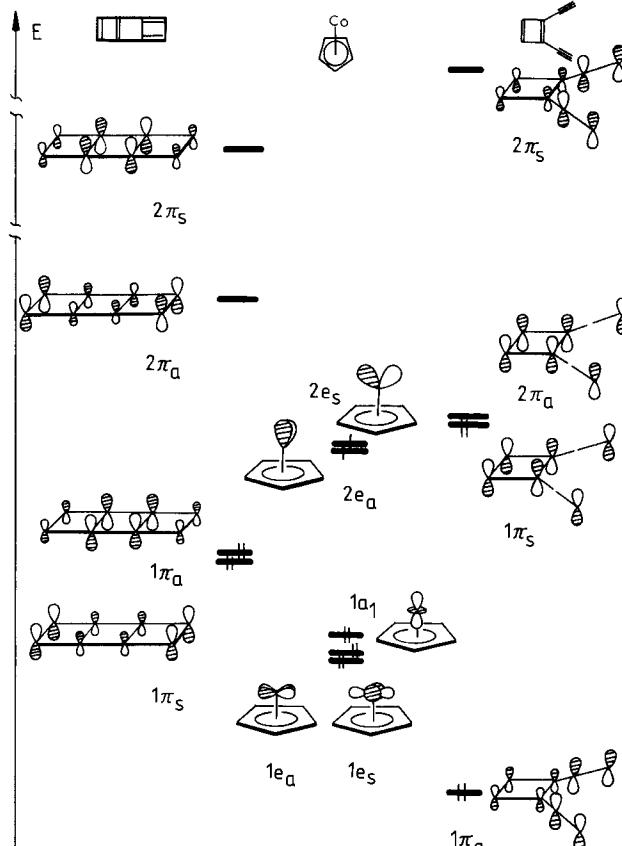
[**] Haptotrope Umlagerungen von ML_n -Polyenkomplexen, 1. Mitteilung. Die Zusammenarbeit wurde durch ein NATO Scientific Affairs-Stipendium ermöglicht. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie (P. H.), der Robert A. Welch Foundation und der Petroleum Research Foundation (T. A. A.) unterstützt. T. A. A. ist Camille and Henry Dreyfus Scholar-Teacher (1979–1984).

Ein alternativer Weg (siehe Schema 1, unten) bestünde in der Retrocycloaddition von (1) zum Bis(alkadiin)-Komplex (4) und einer Verschiebung des CoCp-Bruchstücks von einem Dreifachbindungssystem zum anderen, d. h. über (5) zu (4'); anschließende Cycloaddition ergäbe wiederum (1'). Wir zeigen hier, daß aufgrund theoretischer Ergebnisse beide mechanistischen Alternativen unwahrscheinlich sind, wobei dieser Beitrag Teil einer umfassenden theoretischen Analyse der Fähigkeit von ML_n -Einheiten ist, in Polyen- ML_n -Komplexen zu wandern^[3]. Neben derartigen haptotropen Umlagerungen interessieren die elektronischen Voraussetzungen der Retrocycloaddition (1) \rightarrow (4) sowie der Cycloadditionen (1) \rightarrow (2) und (4') \rightarrow (1'), die in enger Beziehung zum Mechanismus der Alkin-Metathese und der Übergangsmetall-katalysierten Alkin-Oligomerisierung stehen. Unsere MO-Rechnungen sind vom Extended-Hückel-Typ^[4].

Schema 2 zeigt die relevanten Orbitale für Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-1(6),2,4,7-tetraen (Bicyclobutadienylen), das CoCp-Fragment^[5] und Diethinylcyclobutadien.

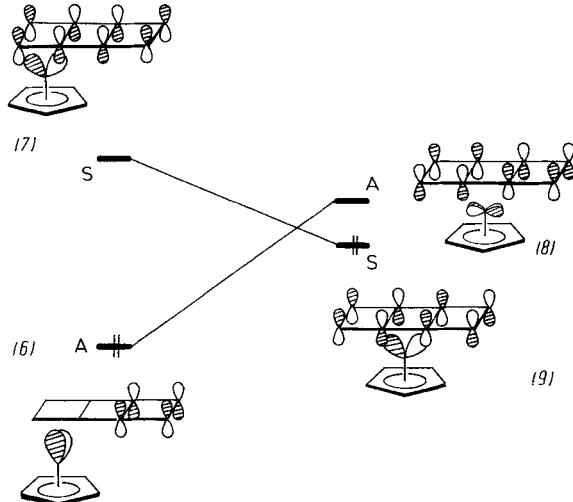
Für Struktur (2) kommt den Grenzorbitalen $2e_s$ und $2e_a$ der CoCp-Einheit die dominierende Rolle bei der Bindung des Polyen-Liganden zu. Passende Symmetrie und Energie lassen $2e_s$ stark mit dem besetzten π -Niveau $1\pi_s$ des Tricyclooctatetraens wechselwirken. Die Situation für $2e_a$ erweist sich als etwas komplizierter: $1\pi_a$ wird durch bindendes Einmischen von $2e_a$ stabilisiert, die antibindende Linearkombination dieser beiden MOs mischt aber $2\pi_a$, das LUMO des Tricyclooctatetraens, in bindender Weise ein, so daß (6) als besetztes, aber praktisch nichtbindendes Orbital resultiert. Die Orbitale $1a_1$, $1e_s$ und $1e_a$ des CoCp-Fragments sind quasi am Cobalt lokalisierte, ebenfalls nichtbindende Elektronenpaare.

Ein Verschiebungsprozeß [(2) \rightarrow (3)] der CoCp-Einheit als a priori plausibler Teilschritt der Umwandlung (1) \rightarrow (1') führt zu einem „orbital crossing“ zwischen dem HOMO (6)



Schema 2. Relevante Valenzorbitale von Tricyclooctatetraen (links), CoCp (Mitte) und Diethinylcyclobutadien (rechts).

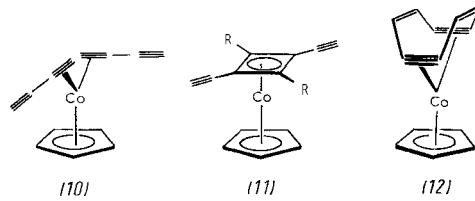
des Komplexes und dessen LUMO (7), der antibindenden Kombination von $1\pi_s$ und $2e_s$ – die Umwandlung (2) → (2') über (3) ist demnach symmetrieverboten. Grund hierfür ist, daß die erwähnte bindende Einmischung von $2\pi_a$ ins HOMO (6), die dieses besetzte MO bei niedriger Energie hält, aus Symmetriegründen für die Geometrie (3) verlorengeht, so daß während der CoCp-Wanderung (6) energetisch stark destabilisiert wird und letztlich mit dem MO (8) der Struktur (3) (vorwiegend $2\pi_a$) korreliert. Andererseits verschwindet gleichzeitig die antibindende Wechselwirkung zwischen $2e_s$ und $1\pi_s$, so daß das LUMO (7), in das zudem noch $2\pi_s$ beginnt, sich bindend einzumischen, energetisch absinkt und schließlich zum MO (9) wird.



Die symmetrieverwungene Barriere der CoCp-Verschiebung wird zu ca. 47 kcal/mol errechnet. Die hohen Reaktionstemperaturen der experimentellen Untersuchungen und die Tatsache, daß das CoCp-Fragment sich nicht entlang der Spiegelebene des Tricyclooctatetraens bewegen muß (was die HOMO-LUMO-Korrelation vermiede), ließen den Weg über (3) daher immer noch attraktiv erscheinen, wenn nicht bereits die Umwandlung (1) → (2) streng symmetrieverboten wäre. Die rechte Seite von Schema 2 zeigt die wichtigen Grenzorbitale des Diethinylcyclobutadien-Liganden. $1\pi_s$ und $2\pi_a$ erlauben ideale Wechselwirkung mit $2e_s$ und $2e_a$. Die gezeigten π -MOs beider valenzisomerer Formen der reinen Liganden korrelieren bei einer gegenseitigen Umwandlung direkt miteinander und damit auch die entsprechenden Orbitale der CoCp-Komplexe. Das Problem liegt bei den orthogonalen („in plane“) π - und π^* -Orbitalen der beiden Ethinylgruppen von (1), deren S- und A-Kombinationen leicht abzuleiten sind. Zwei dieser Orbitale sind relevant: die S-Kombination der π^* -Niveaus und die A-Kombination der π -Niveaus. Bei einer Cycloaddition der beiden Ethinylgruppen zum Vierring wird die symmetrische Linearkombination der π^* -MOs zu einem bindenden σ -Orbital, die A-Kombination der Alkin- π -MOs korreliert mit einem σ^* -Orbital des entstehenden Vierrings. Die Transformation (1) → (2) entspricht also der im Grundzustand verbotenen [$_{\pi}2_s + _{\pi}2_s$]-Dimerisierung des Ethylenls^[6]. Damit erscheint die experimentell gefundene Aktivierungsenergie des Gesamtprozesses (1) → (1') von 37 kcal/mol sicher zu klein für einen Weg über (2) und (3). Es läßt sich zudem zeigen, daß die direkte Umwandlung von (1) in (3) (gleichzeitige CoCp-Wanderung und Ringschluß) entsprechend dem bisher Gesagten doppelt symmetrieverboten ist: Zwei besetzte A-Niveaus werden zu unbesetzten MOs, während zwei unbesetzte Molekülorbitale von S-Symmetrie mit besetzten Orbitalen korrelieren.

Die direkte Retrocycloaddition von (1) zu (4) ist ebenfalls nicht symmetrieverlaubt. Ein σ^* -Orbital des Cyclobutadien-

rings wird hier zu einem besetzten π -Orbital der Alkinliganden, ein σ -MO korreliert mit π^* -Orbitalen. Die Umkehrung dieses Reaktionsschritts ist von *Mango et al.* schon qualitativ besprochen worden^[7]. Unsere bisherigen Berechnungen ergeben weiterhin, daß der Schritt (4) → (4') eine wesentlich höhere Barriere aufweist als für die Rotation eines Alkinliganden über (10) erforderlich ist (ca. 23 kcal/mol). Wäre somit tatsächlich der Weg von (1) zu (4) gangbar, so sollte man „Kreuzungsprodukte“ wie (11) beobachten. Dies ist für R = D^[1a] nicht der Fall, für R = SiMe₃ wird (11) nach *Vollhardt* und *Fritch*^[1b] mit höherer Aktivierungsenergie gebildet als für die gesamte Umlagerung (1) → (1') aufgebracht werden muß. Der Grund für den enormen Energieaufwand ei-



ner Verschiebung des CoCp-Restes [(4) → (4')] besteht darin, daß alle in (4) dominierenden Grenzorbitalwechselwirkungen zwischen $2e_s$ und $2e_a$ von CoCp und den höchsten besetzten π - und niedrigsten unbesetzten π^* -MOs zweier Diacetyle für Struktur (5) aus Symmetriegründen zusammenbrechen.

Nach unseren vorläufigen Befunden müssen demnach alle in Schema 1 wiedergegebenen Wege für die Diethinylcyclobutadien-CoCp-Umlagerung als wenig wahrscheinlich eingestuft werden.

Eine andere mechanistische Hypothese für diese ungewöhnliche Reaktion wäre die direkte Umwandlung von (1), R = H, zum Strukturtyp (12), von *Vollhardt* und *Fritch*^[1a] als „structural and electronic counterpart“ zu (3) erwähnt.

Ein eingegangen am 14. Januar 1980 [Z 558]

- [1] a) J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 100, 3643 (1978); b) Angew. Chem. 91, 439 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 409 (1979).
- [2] N. T. Anh, M. Elian, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 100, 110 (1978).
- [3] a) T. A. Albright, P. Hofmann, unveröffentlichte Ergebnisse; b) T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, P. Lillya, P. Dobosh, noch unveröffentlicht; c) P. Hofmann, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 598 (1976).
- [4] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963). H_{ij}-Matrixelemente: J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 100, 3686 (1978). Parameter und geometrische Details: P. Hofmann et al., noch unveröffentlicht.
- [5] Zu den Valenzorbitalen einer CoCp-Einheit vgl. M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, Inorg. Chem. 15, 1148 (1976).
- [6] R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).
- [7] F. D. Mango, Fortschr. Chem. Forsch. 45, 39 (1974); F. D. Mango, J. H. Schachtschneider, J. Am. Chem. Soc. 91, 1030 (1969); F. D. Mango, Tetrahedron Lett. 1973, 1509.

N-Sulfinyl-nonafluorbutansulfonamid – ein Superenophil^[**]

Von Reinhard Bussas und Günter Kresze^[*]

Vor einigen Jahren hatten wir gefunden, daß N-Sulfinyl-p-tolulsulfonamid (2) ein sehr reaktives Enophil ist^[1]. In der Zwischenzeit haben unabhängig von uns *Déléris et al.*^[2] und

[*] Prof. Dr. G. Kresze, Dipl.-Chem. R. Bussas
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Reaktionen von N-Sulfinyl-Verbindungen, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Bayer AG, Leverkusen, danken wir für Nonafluorbutansulfonylfluorid. – 12. Mitteilung: [4].