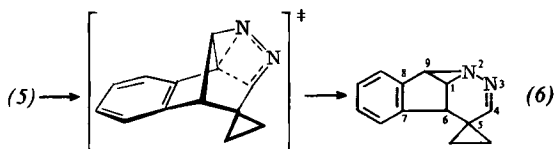


c) bei der Benzophenon-sensibilisierten Photolyse bei 300–330 nm lagert sich (5) in das ungewöhnliche Produkt (6) um.

Das bei der Blitzthermolyse von (5) (ca. 400 °C/0.3 Torr, Substrat bei 60 °C) quantitativ erzeugte Produkt hat nach dem Vergleich der IR- und ¹H-NMR-Spektren mit authentischen Spektren die Struktur (2). Kontrollversuche zeigten, daß kein (1) entsteht (GC-Nachweisgrenze bei ca. 0.01%). Demnach lagert sich offenbar das Bicyclo[2.2.1]heptendiyl-Diradikal (4) im Singulettzustand nicht in das Cyclopropan-dimethyl-diradikal (3) um.

Unter den Bedingungen der direkten Photolyse (0.01 M Lösung von (5) in Pentan, Rayonet-Photoreaktor) wandelt sich, wie gesonderte Experimente zeigten, das Edukt (1) in das Di-π-Methanprodukt (2) um. Um diese störende Umlagerung zu unterdrücken, wurde die Photolyse von (5) bei einem Umsatz von weniger als 5% abgebrochen. Unter diesen Bedingungen ist die Di-π-Methanumlagerung (1)→(2) zu vernachlässigen, so daß die dennoch erhaltenen ca. 0.5% (1) als authentisches Primärphotoprodukt der photolytischen Stickstoffabspaltung aus (5) angesehen werden müssen. Aus diesen Ergebnissen schließen wir wiederum, daß das Diradikal (4), welches durch direkte Photolyse von (5) im Singulettzustand entsteht, vorzugsweise zu (2) cyclisiert und sich nur zum geringen Teil über das Diradikal (3) in (1) umlagert. Wir folgern daraus, daß sich die Singulett-Energiehyperflächen der Di-π-Methanreaktion des Bicycloalkadiens (1) und die der photochemischen Stickstoffabspaltung aus dem Azoalkan (5) bei den sich ineinander umwandelnden Diradikalen (3) und (4) überlappen.

Analog dem entsprechenden Polycyclus ohne Spirocyclopropanring^[6] lagert sich (5) bei Benzophenon-sensibilisierter Photolyse in das neuartige Produkt (6) um^[7] (Rayonet-Reaktor, 300 nm-Lampen, 300- bis 330 nm-Filterlösung, 0.1 M (5)



und 1.0 M Benzophenon in Pentan). Leider ermöglicht dieses unerwartete Produkt (6) der Triplett-Sensibilisierung von (5) keine Aussagen über das Diradikalgeschehen. Wir können deshalb keine mechanistischen Schlußfolgerungen über das Verhalten der Radikale (3) und (4) im Triplettzustand ziehen.

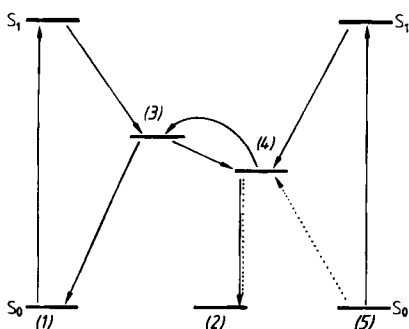


Abb. 1. Qualitatives Energiediagramm für die Thermolyse (····) und die direkte Photolyse (—) des Azoalkans (5) und deren Zusammenhang mit der Di-π-Methanumlagerung des Bicycloalkadiens (1).

Die thermische und direkte photolytische Stickstoffabspaltung von (5) läßt sich anhand des qualitativen Energiediagramms in Abbildung 1 deuten. Die Umwandlungen zwischen dem Cyclopropan-dimethyl-Diradikal (3) und dem Bicyclo[2.2.1]heptendiyl-Diradikal (4) verbinden die Di-π-Methanumlagerung des Bicycloalkadiens (1) und die Stickstoffabspaltung aus dem Azoalkan (5). Im Singulettzustand ist der Energieabstand der Diradikale (3) und (4) anscheinend so groß, daß bei der Thermolyse von (5) über (4) ausschließlich der Polycyclus (2) entsteht. Dagegen wird anscheinend bei der direkten Photolyse von (5) ein „heißes“ Singulett-Diradikal (4) erzeugt, dessen innere Energie ausreicht, um wenigstens in geringem Ausmaß über das Diradikal (3) die Retro-Di-π-Methanumlagerung zum Bicyclus (1) einzugehen. Das Diradikal (4) ist somit ein wirksamer „Reaktionstrichter“^[8] für die sich überschneidenden Singulett-Energiehyperflächen der genannten Reaktionen von (1) und (5).

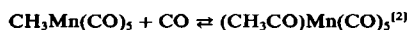
Eingegangen am 5. Dezember 1980 [Z 741]

- [1] S. S. Hixson, P. S. Mariano, H. E. Zimmerman, Chem. Rev. 73, 531 (1973).
- [2] a) B. M. Trost, J. Org. Chem. 34, 3644 (1969); b) W. Eberbach, P. Würsch, H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 53, 1235 (1970).
- [3] a) H. E. Zimmerman, R. J. Boettcher, N. E. Buehler, G. E. Keck, M. G. Steinmetz, J. Am. Chem. Soc. 98, 7680 (1976); b) W. Adam, N. Carballeira, O. De Lucchi, ibid. 102, 2107 (1980).
- [4] W. Adam, O. De Lucchi, Angew. Chem. 92, 815 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 762 (1980).
- [5] (5), 72% Ausbeute, Fp=85–86 °C, farblose Nadeln aus Hexan; ¹H-NMR (CCl₄, ext. TMS): δ=0.00–1.37 (4H, m, Spirocyclopropan), 2.30 (1H, enges m), 3.33 (1H, enges m), 4.00 (1H, enges m), 5.45 (1H, enges m), 6.95 (4H, m, C₆H₄); IR (CCl₄): ν=3080, 3010, 1495, 1470, 1450, 1430, 1260, 1210, 1175, 1150, 1140, 1022, 940, 905 cm⁻¹; UV (Hexan): λ_{max}(ε)=220–253 (802), 263 (661), 272 (801), 278 (784), 350 (sh, 385), 360 nm (543).
- [6] W. Adam, O. De Lucchi, J. Am. Chem. Soc. 102, 2109 (1980).
- [7] (6), 41% Ausbeute (isoliert nach Aceton-sensibilisierter Photolyse), Fp=133–135 °C aus Aceton-Pentan (1:1); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ=0.60–1.30 (4H, m, Spirocyclopropan), 2.65 (1H, d, J_{1,6}=5.83 Hz, 6-H), 3.62 (1H, dd, 1-H), 3.88 (1H, d, J_{1,9}=3.67 Hz, 9-H), 6.90 (1H, s, 4-H), 6.90–7.40 (4H, m, C₆H₄); IR (KBr): ν=3075, 3060, 3005, 1630, 1600, 1475, 1460, 1322, 1310, 1230, 1163, 1040, 990, 962, 770, 760, 700 cm⁻¹. Doppelresonanz-Experimente bestätigen die vorgeschlagene Struktur.
- [8] J. Michl, Photochem. Photobiol. 2, 27 (1970).

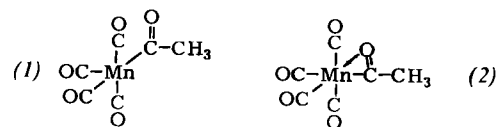
Carbonylierung von C₅H₅Fe(CO)(CH₃)L – eine CO-Insertion und keine CH₃-Wanderung^[**]

Von Henri Brunner und Heinz Vogt^[*]

Die CO-Insertion in Übergangsmetall-Alkyl-Bindungen ist wegen ihrer technischen Bedeutung viel bearbeitet worden, insbesondere am Modellsystem



Man stellt sich vor, daß die Methylgruppe vom Mn-Atom zu einer cis-ständigen Carbonylgruppe unter Bildung der Acetyl-Zwischenstufe (1) wandert. Die freie Koordinationsstelle wird von Nucleophilen L = CO, PR₃ usw. besetzt, bevor die quadratische Pyramide (1) isomerisieren kann. Dieser Reak-

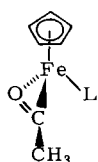


[*] Prof. Dr. H. Brunner, Dr. H. Vogt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] 75. Mitteilung über optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und der Dynamit Nobel AG unterstützt. – 74. Mitteilung: [1].

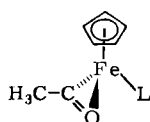
tionsablauf ist durch Rechnungen gestützt^[1] und durch Markierungsstudien bewiesen^[4], aber mit einer η^2 -Acetyl-Zwischenstufe (2), entstanden durch Insertion eines *cis*-CO-Liganden in die Mn—CH₃-Bindung, nicht vereinbar.

Ligendenaustauschreaktionen in optisch aktiven Fe-Komplexen sowie Untersuchungen ¹³C-markierter und C₅H₅-Acyl-verbrückter Fe-Komplexe zeigten, daß die thermische Decarbonylierung von Verbindungen des Typs C₅H₅Fe(CO)(COCH₃)L mit einer intramolekularen Substitution des Liganden L durch den Acetyl-Sauerstoff unter stereospezifischer Bildung der η^2 -Acetyl-Zwischenstufe (3) beginnt. Liganden L' = P(CH₃)₃, P(*n*Bu)₃ greifen die Zwischenstufe (3) am Acetyl-Sauerstoff an und öffnen die η^2 -Bindung des Acetyl-Liganden zu den Substitutionsprodukten C₅H₅Fe(CO)(COCH₃)L' unter Retention der Konfiguration am Fe-Atom. Die Zwischenstufe (3) kann sich auch zu C₅H₅Fe(CO)₂CH₃ umlagern und in ihr Spiegelbild (3') umwandeln; die Konfigurationsänderung ist dabei langsam gegenüber der Umlagerung^[5].



(3), L = CO

(4), L = P(C₆H₅)₂NCH₃-(S)-CH(CH₃)(C₆H₅)

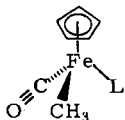


(3')

(4')

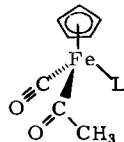
Im folgenden wird gezeigt, daß die Carbonylierung von (–)₄₃₆-(5)^[1,6] unter stereospezifischer Insertion der im Molekül vorhandenen CO-Gruppe in die Fe—CH₃-Bindung verläuft.

Hält man eine Lösung von optisch reinem (5) in Benzol 5 d bei Raumtemperatur unter 400 bar CO, so entsteht (6) mit einer Stereoselektivität von über 90%. Der Vergleich der CD-Spektren von (5) und (6) mit denen ähnlicher Komplexe bekannter absoluter Konfiguration ermöglicht eindeutige Konfigurationszuordnungen^[7]. Die Reaktion (5)→(6) ist nicht mit einer Methylwanderung zu einer Zwischenstufe analog (1) vereinbar, sondern nur mit einer CO-Insertion zur η^2 -Acetyl-Zwischenstufe (4). Die Bildung von (4) aus (5) kann man sich so vorstellen, daß der CO-Ligand in die Fe—CH₃-Bindung eingeschoben wird, wobei das Sauerstoffatom in die Position einschwenkt, die vorher das Carbonyl-C-Atom innehatte. Bei Gegenwart von CO wird in der Zwischenstufe (4) der Acetyl-Sauerstoff durch das neu eintretende CO unter stereospezifischer Bildung von (6) vom Metall verdrängt.



(5), L = P(C₆H₅)₂NCH₃-(S)-CH(CH₃)(C₆H₅)

(7), L = P(C₆H₅)₃



(6)

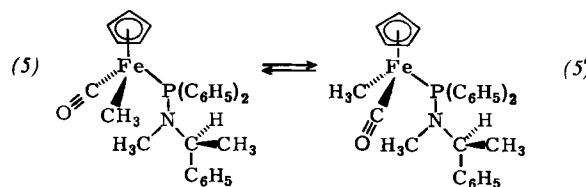
(8)

Die Zwischenstufe (4) bildet sich aus (5) schon bei Raumtemperatur und ist unter den Bedingungen der Carbonylierung konfigurationsstabil.

Dieses Ergebnis ist deshalb bemerkenswert, weil bei der photochemischen Decarbonylierung von (8) in Tetrahydrofuran (7') mit zu (7) entgegengesetzter Konfiguration am Fe-Atom entsteht, in Einklang mit dem Konzept einer Methyl-

wanderung in die durch die photochemische Abspaltung des CO-Liganden freigewordene Position^[7b]. Daraus folgt, daß die photochemische Reaktion nicht über eine η^2 -Acetyl-Zwischenstufe ablaufen kann, deren Carbonylierung nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität im Hinblick auf die Stereochemie der Reaktion (5)→(6) das Produkt (7) – und nicht wie beobachtet (7') – ergeben sollte.

Bei höherer Temperatur epimerisiert (5) zu (5'). In Benzol bei 70 °C ist die Einstellung des Diastereomerengleichgewichts (5)⇌(5') (65:35) eine Reaktion erster Ordnung (Halbwertszeit 81 min), die sich NMR-spektroskopisch verfolgen läßt^[1,6]. Ein Zusatz des in (5) und (5') enthaltenen Aminophosphans verändert die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der Fehlergrenze nicht. Die Epimerisierung (5)⇌(5') dürfte auf eine pseudorotationsartige Umlagerung des η^2 -Acetyl-Liganden in (4) und (4'), z. B. durch Rotation um 180°, zurückzuführen sein.



Die Reaktion von (5) mit dem Isocyanid CNR* = (–)CN-(S)-CH(CH₃)(C₆H₅) anstelle von CO erfordert in Benzol etwa 6 h Erhitzen auf 70 °C. Das Produkt C₅H₅Fe(COCH₃)(CNR*)L hat dabei nur eine optische Reinheit von etwa 50%, da die Konfigurationsänderung der Zwischenstufe (4)⇌(4') mit der Abfangreaktion (4) + CNR* konkurriert. Die Carbonylierung von (5) führt dagegen bei Raumtemperatur stereospezifisch zu (6), bevor die Zwischenstufe (4) ihre Konfiguration ändern kann. Die von Flood^[8] beobachteten unterschiedlichen Stereoselektivitäten bei der Carbonylierung von (7) zu (8) dürften auf beginnende Konfigurationsänderung am Fe-Atom (7)⇌(7') oder, insbesondere in Hexamethylphosphorsäuretriäthyläther, auf S_N2-Inversion am Fe-Atom zurückzuführen sein^[5].

Fazit: Obwohl die Fragmente (CO)₃Mn und C₅H₅Fe und damit auch die Verbindungen (CO)₃MnCH₃ und C₅H₅Fe(CO)₂CH₃ isoelektronisch sind, verläuft ihre Carbonylierung auf unterschiedlichen Wegen und über unterschiedliche Zwischenstufen. Dies gilt ebenso für die photochemische und die thermische Variante der Carbonylierung von C₅H₅Fe(CO)(CH₃)L und der Decarbonylierung von C₅H₅Fe(CO)(COCH₃)L.

Eingegangen am 31. Oktober 1980 [Z 736]

[1] H. Brunner, H. Vogt, J. Organomet. Chem., im Druck.

[2] a) A. Wojcicki, Adv. Organomet. Chem. 11, 87 (1973); b) F. Calderazzo, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977).

[3] H. Berke, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 100, 7224 (1978).

[4] T. C. Flood, J. E. Jensen, Proc. IX. Int. Conf. Organomet. Chem., Sept. 1979, Dijon, D 34.

[5] H. Brunner, H. Vogt, Chem. Ber., im Druck.

[6] a) H. Brunner, G. Wallner, Chem. Ber. 109, 1053 (1976); b) H. Brunner, M. Muschiol, W. Nowak, Z. Naturforsch. B 33, 407 (1978); c) Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenthalpien: (5)→(5'): $k = 0.54 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 26.85 \text{ kcal/mol}$; (5')→(5): $k = 0.88 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 26.52 \text{ kcal/mol}$.

[7] a) H. Brunner, E. Schmidt, J. Organomet. Chem. 36, C18 (1972); b) A. Davison, N. Martinez, ibid. 74, C17 (1974); c) K. C. Chou, D. L. Miles, R. Bau, T. C. Flood, J. Am. Chem. Soc. 100, 7271 (1978).

[8] T. C. Flood, persönliche Mitteilung.