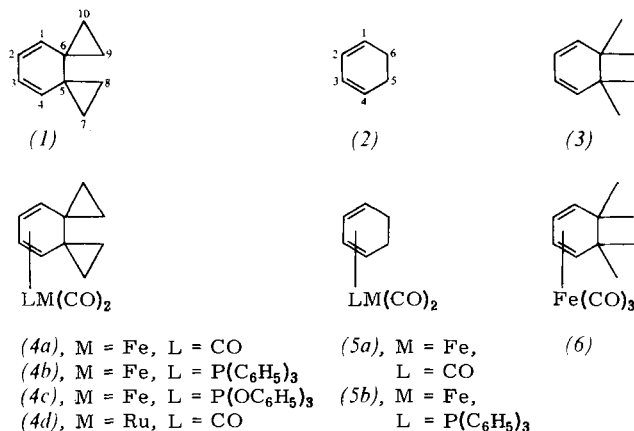


- [2] E. Hengge, H. Marketz, Monatsh. Chem. 100, 890 (1969); 101, 528 (1970).
 [3] E. Hengge, H. Eberhardt, Monatsh. Chem. 110, 39 (1979).
 [4] E. Hengge et al., noch unveröffentlicht; Normalkoordinatenanalyse für perchlorierte und perbromierte Cyclosilane: K. Hassler, E. Hengge, D. Kovar, J. Mol. Struct. 66, 25 (1980); Spectrochim. Acta A 34, 1199 (1978).

Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien als Ligand in Carbonylübergangsmetall-Komplexen^[**]

Von Detlev Wormsbächer, Frank Edelmann,
 Dieter Kaufmann, Ulrich Behrens und Armin de Meijere^[*]
 Professor Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) von Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (*1a*) [numeriert in Analogie zu (*2*)] liegt wegen der Konjugation der Dieneinheit mit den beiden benachbarten Spirocyclopropyl-Gruppen außergewöhnlich hoch^[1a]. Bekanntermaßen sind Cyclopropyl-Substituenten besonders gute Elektronendonoren gegenüber Elektronenacceptoren^[1b]. Da eine Dien(tricarbonyl)eisen-Gruppe in der Regel ebenfalls als Elektronendonator wirkt^[2], stellten wir uns die Frage, ob und gegebenenfalls wie in Komplexen von (*1*) eine gegenseitige elektronische Beeinflussung der Dien(carbonyl)metall-Einheit und der Spirobicyclopropyl-Gruppe zum Ausdruck kommt.



Der Tricarbonyleisen-Komplex (*4a*) ließ sich problemlos durch Umsetzung von (*1*) mit (Benzylidenaceton)tricarbonyleisen ((bda)Fe(CO)₃)^[3a] und anschließende Chromatographie an Silicagel als orangegelbes Öl in 75% Ausbeute gewinnen. Überraschenderweise bildete sich (*4a*) aus (*1*) als einziges Produkt aber auch mit Fe₂(CO)₉, obwohl unter diesen Bedingungen viele Vinylcyclopropan-Derivate unter Öffnung des Dreirings reagieren^[4]. Analog erhielt man mit (bda)[P(C₆H₅)₃]Fe(CO)₂^[3b] und (bda)[P(OC₆H₅)₃]Fe(CO)₂^[3b] die entsprechenden Komplexe (*4b*) (40%, gelbe Kristalle, Fp = 198–199 °C) bzw. (*4c*) (35%, orangefarbenes Öl). Während Ru₃(CO)₁₂ die thermische Umlagerung von (*1*) zu *o*-Ethylstyrol^[1a] katalysierte, entstand mit dem reaktionsfähigeren Tricarbonyl(1,5-cyclooctadien)ruthenium^[3c] unter milden Bedingungen der Kom-

plex (*4d*) (21%, zitronengelbes Öl). Dagegen ließ sich (*1*) selbst durch Tris(acetonitril)tricarbonylchrom nicht in einen Tricarbonylchrom-Komplex umwandeln, in dem auch die Spirobicyclopropyl-Gruppe als Ligand fungieren müßte^[5].

Aus 5,5,6,6-Tetramethyl-1,3-cyclohexadien (*3*)^[6], das den gleichen Substitutionstyp aufweist wie (*1*), wurde mit (bda)Fe(CO)₃ ebenfalls der Tricarbonyleisen-Komplex [(*6*)] hergestellt. Die spektroskopischen Daten von (*6*) und die der bekannten Komplexe (*5a*)^[7] und (*5b*)^[8] von 1,3-Cyclohexadien (*2*) wurden zum Vergleich mit denen der neuen Metallcarbonyl-Komplexe (*4a*)–(*4d*) herangezogen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Carbonylmetallkomplexe (*4*)–(*7*) und der freien Liganden (*1*)–(*3*) [Numerierung wie in (*1*) und (*2*) eingezeichnet].

Verb.	Solvens [a]	Charakteristische Daten $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ [cm^{-1}] oder δ_{TMS} (Zuordnung)			
IR-Spektrum					
(4a)	I	2048	1984	1970	
(5a)	I	2049	1981	1975	
(4b)	I	1980	1922		
(4b)	II	1974	1898		
(4c)	I	2001	1946		
(5b)	II	1960	1894		
(7b)	V	2113	2065	2059	
¹ H-NMR-Spektrum [b]					
(4a)	III	4.67 (H ^{2,3}),	2.23 (H ^{1,4}),	0.21, 0.15 (H ^{7,8,9,10})	
(4b)	III	4.90	2.07	0.47, 0.36, 0.16, 0.03	
(4c)	III	4.71	2.37	0.19–0.03	
(4d)	III	4.89	2.29	0.07	
(1)	IV	5.92	5.03	0.31, 0.19 (H ^{7,8,9,10})	
(5a)	— [c]	5.22	3.14	1.41, 1.14 (H ^{5,6})	
(5b)	— [d]	4.85	2.50	1.60	
(2)	III	5.83	5.68	1.96	
(6)	III	4.51	2.52	0.91, 0.71	
(3)	IV	5.72	5.31	0.91	
(7b)	V	7.41 (t, H ²), 6.01 (t, H ³), 5.51 (d, H ¹), 3.95 (d, H ⁴), 1.93 (m, H ⁹), 1.63 (dt, H ⁸), 1.18 (m, H ⁵), 0.99 (t, H ¹⁰), 0.73 (dt, H ⁷), 0.61 (dt, H ⁶)			
¹³ C-NMR-Spektrum [b]					
(4a)	III	212.6 (C=O), 24.5 (C ^{5,6}),	83.8 (C ^{2,3}), 15.4 (C ^{7,9,8,10}),	72.9 (C ^{1,4}), 12.6 (C ^{8,10/7,9})	
(1)	III	133.7 (C ^{2,3}), 123.6 (C ^{1,4}),	20.8 (C ^{5,6}),	11.6 (C ^{7,8,9,10})	
(3)	III	138.8 (C ^{2,3}), 121.0 (C ^{1,4}),	37.3 (C ^{5,6}),	22.3 (C ^{7,8,9,10})	
(7b)	V	200.8 (C=O), 110.5 (C ¹),	100.1 (C ³), 95.7 (C ²),	85.1 (C ⁶), 72.7 (C ⁴), 25.6 (C ⁵), 24.6 (C ⁹), 24.4 (C ¹⁰), 13.1 (C ⁷), 10.7 (C ⁸)	

[a] I Cyclohexan, II KBr, III C₆D₆, IV CCl₄, V CD₂Cl₂. [b] Detaillierte Analyse der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von (*4a*) und (*6*): H. Günther, noch unveröffentlicht. [c] F. M. Chaudhari, P. L. Pauson, J. Organomet. Chem. 5, 73 (1966). [d] R. Burton, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1961, 594.

Aus den C≡O-Streckschwingungsfrequenzen von (*4a*), die insignifikant niedriger gefunden wurden als die von (*5a*), würde man allenfalls auf einen unwesentlichen Unterschied der π*-MOs von (*4a*) und (*5a*) schließen^[2]. Auch die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten lassen keinen anderen Schluß zu. So sind die Signale der Cyclopropylprotonen von (*4a*)–(*4d*) gegenüber denjenigen von (*1*) nur geringfügig (0.1–0.2 ppm) nach höherem Feld verschoben, und die ¹³C-NMR-Signale der Cyclopropyl-C-Atome C7–C10 sind im Komplex (*4a*) sogar tieffeldverschoben. Demnach kann die metallkomplexierte Dieneinheit ihre Elektronendonatorwirkung nicht auf die Spirobicyclopropyl-Gruppe ausüben.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse ist die Dieneinheit in (*4b*) völlig planar (siehe Abb. 1), wie in derartigen Komplexen üblich^[2]. Der Winkel zwischen dieser Ebene und der C⁴–C⁵–C⁶–C¹-Ebene beträgt ca. 39°; die Bicyclopro-

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. D. Wormsbächer, Dipl.-Chem. F. Edelmann, Dr. D. Kaufmann, Dr. U. Behrens
 Fachbereich Chemie der Universität
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

pyl-Gruppe hat mit einem Diederwinkel von ca. 4° eine nahezu synplanare Konformation.

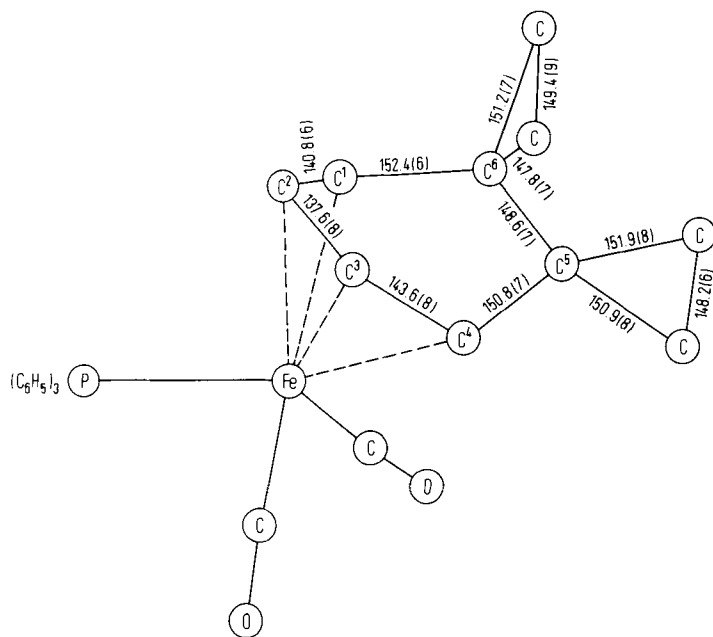
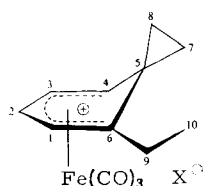


Abb. 1. Struktur von (4b) im Kristall (monokline Kristalle, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 871(1)$, $b = 1542(1)$, $c = 1867(2)$ pm; $\beta = 97.3(1)$; 2478 ausgewertete Reflexe, verfeinert bis $R = 0.041$).



(7a), X = BF_4^-
(7b), X = PF_6^-

Markanteste Eigenschaft von (4a) ist seine bei Raumtemperatur glatt verlaufende Umsetzung mit etherischer Tetrafluoroborsäure zum stabilen Kation-Komplex (7a), während der freie Ligand (1) mit Supersäuren selbst bei -80°C spontan polymerisiert^[9]. Die orangefarbene kristalline Verbindung (7b), die aus der wäßrigen Lösung des ölligen (7a) mit Ammoniumhexafluorophosphat ausfällt, ist unseres Wissens der erste Komplex eines Ethylenbenzenium-Ions [numeriert in Analogie zu (2)]. In seinen ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (siehe Tabelle 1) drückt sich deutlich aus, daß die positive Ladung – anders als beim unkomplexierten Ion^[10] – nicht bis in die Cyclopropylgruppe delokalisiert ist. Dementsprechend sollte (7) mit Nucleophilen wie ein Tricarbonyl(cyclohexadienyl)eisen-Kation^[11] und nicht wie ein Ethylenbenzenium-Ion reagieren.

Eingegangen am 12. Dezember 1981 [Z 809]

- [1] a) A. de Meijere, Chem. Ber. 107, 1684 (1974); b) vgl. neuere Übersicht: Angew. Chem. 91, 867 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 809 (1979), zit. Lit.
[2] Vgl. Übersicht: R. Pettit, G. F. Emerson, Adv. Organomet. Chem. 1, 1 (1964).
[3] a) J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, P. L. Josty, J. Lewis, J. Organomet. Chem. 39, 329 (1972); b) B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. R. Stephenson, E. J. S. Vichi, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 369; c) A. J. Deeming, S. S. Ullah, A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson, J. Lewis, ibid. 1974, 2093.
[4] Vgl. a) R. Aumann, H. Ring, Angew. Chem. 89, 47 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 50 (1977); b) S. Sarel, Acc. Chem. Res. 11, 204 (1978); c) P. Eilbracht, U. Mayser, Chem. Ber. 113, 2211 (1980), zit. Lit.

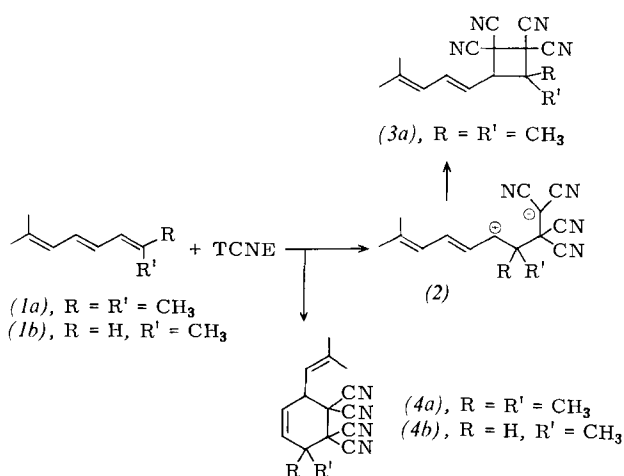
- [5] Vgl. dagegen: W. E. Bleck, W. Grimme, H. Günther, E. Vogel, Angew. Chem. 82, 292 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 303 (1970).
[6] D. Kaufmann, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1979, 779.
[7] R. Burton, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1961, 594.
[8] F. M. Chaudhari, P. L. Pauson, J. Organomet. Chem. 5, 73 (1973).
[9] A. de Meijere, Chem. Ber. 107, 1702 (1974).
[10] G. A. Olah, R. D. Porter, J. Am. Chem. Soc. 92, 7627 (1970).
[11] Vgl. A. J. Birch, I. D. Alpers in H. Alper: Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis, Academic Press, New York 1976, S. 1–82.

Isomerenbildung bei der Cycloadditionsreaktion von 2,7-Dimethyl-2,4,6-octatrien mit Tetracyanethylen

Von Alden D. Josey^[*]

Dimerisierung von Isopren an Maleinsäureanhydrid-bis(triphenylphosphan)palladium(0) führt unter Schwanz-Schwanz-Verknüpfung zu 2,7-Dimethyl-1,3,7-octatrien, das basekatalysiert zu 2,7-Dimethyl-2,trans-4,6-octatrien (1a) umgelagert werden kann^[1]. An dad-modifizierten Chromkatalysatoren (dad = 1,4-Diaza-1,3-dien) dimerisiert Isopren direkt zu (1a)^[2]. Bei der Reaktion von (1a) mit Tetracyanethylen (TCNE) wurde das „erwartete“ Diels-Alder-Addukt 3,3-Dimethyl-6-(2-methyl-1-propenyl)-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonitril (4a) gefunden^[2]. Das Cycloadditionsverhalten des Triens erweist sich jedoch als differenzierter: (1a) bildet mit TCNE zwei Cycloaddukte, deren Verhältnis von der Solvenspolarität abhängig ist.

In wasserfreien Lösungsmitteln entsteht aus äquimolaren Mengen (1a) und TCNE ein blauer Charge-Transfer-Komplex, dessen Farbintensität langsam abnimmt^[3]; sie nimmt wieder zu, wenn die Lösung eingengt wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels ist auch die Farbe vollständig verschwunden, und aus dem kristallinen Rückstand lassen sich durch fraktionierende Extraktion mit Hexan zwei isomere Verbindungen – das weniger lösliche (3a), $\text{Fp} = 140\text{--}141.5^\circ\text{C}$ (aus Ethanol), und (4a), $\text{Fp} = 90\text{--}92^\circ\text{C}$ – isolieren. Die Umsetzung verläuft quantitativ.



Die Isomere wurden durch NMR- und UV-Spektroskopie identifiziert^[4]. Wie die relative Intensität der ^1H -NMR-Signale bei $\delta = 3.55$ (d, $J = 10$ Hz) und 4.15 (d, $J = 10$ Hz) für die nichtolefinischen Ring-H-Atome des [2+2]-Cycloaddukts (3a) bzw. des normalen [2+4]-Cycloaddukts (4a)

[*] Dr. A. D. Josey
Experimental Station, E. I. du Pont de Nemours and Co.
Wilmington, Delaware 19898 (USA)