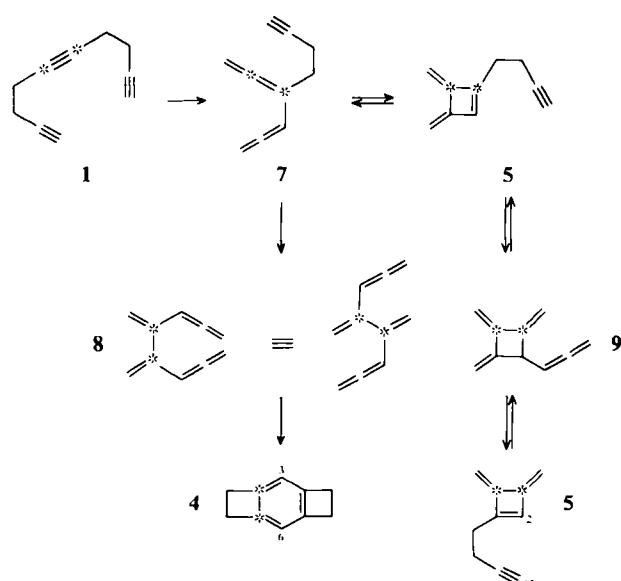


Thermische Umwandlung von 1,5,9-Triinen in Arene – [2 + 2 + 2]-Cycloaddition oder sigmatrope Umlagerung?**

Von William V. Dower und K. Peter C. Vollhardt*

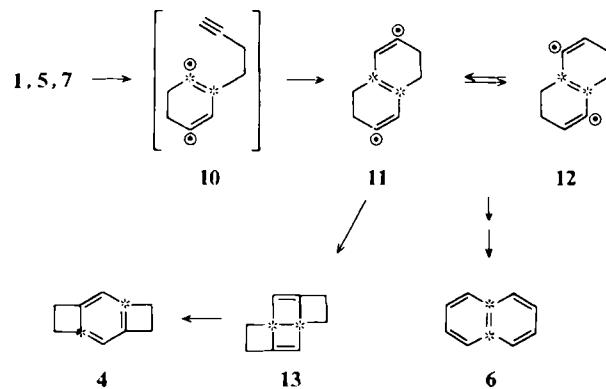
1,5,9-Cyclododecatriin lässt sich durch Blitzpyrolyse in Hexaradien umwandeln^[1]; wahrscheinlich tritt [1,2:3,4:5,6]-Tricyclobutenobenzol als Zwischenstufe auf. Die thermische [2 + 2 + 2]-Cycloaddition von drei Ethinen ist zwar nach den Woodward-Hoffmann-Regeln erlaubt, doch hat sie – wie theoretische Arbeiten zeigten – eine hohe Aktivierungsbarriere^[4]; daraus folgt, daß auch eine Folge von [3,3]-sigmatrophen Umlagerungen unter Einbeziehung der 1,5-Diin-Einheiten als alternativer Mechanismus in Betracht gezogen werden muß^[5]. Wir berichten hier über die Thermolyse von 1,5,9-Decatriin 1^[6], die im Falle einer [2 + 2 + 2]-Cycloaddition [1,2:3,4]-Dicyclobutenobenzol ergeben sollte.

Überraschenderweise ergibt sowohl die Blitzpyrolyse (flash pyrolysis) als auch die einfache Pyrolyse (flow pyrolysis) von 1 das lineare [1,2:4,5]-Dicyclobutenobenzol 4^[11]; daneben werden Naphthalin 6 (flash) und das Dimethylencyclobuten 5 (flow) gebildet. 5 wandelt sich bei der Blitzpyrolyse in 4 und 6 um; beide Produkte entstehen dabei im gleichen Verhältnis wie bei der Blitzpyrolyse von 1. Dicyclobutenobenzol 4 ist unter den Bedingungen, unter denen es entsteht, stabil. Bei der Pyrolyse von [1,10-D₂]-1 werden [3,6-D₂]-4 und [2,10-D₂]-5 gebildet.



Schema 1. Möglicher Mechanismus der Bildung von 4 und 5 bei der Pyrolyse von 1; * steht für ¹³C.

Die beiden Mechanismen in Schema 1 und 2 sind mit den Ergebnissen der Pyrolyse in Einklang; zwischen ihnen kann durch ¹³C-Markierungsexperimente unterschieden werden. [¹³C₂]-1 wurde aus ¹³C₂H₂ (90% ¹³C) durch Deprotonierung, Iodierung (zu ¹³C₂I₂), Kupplung mit 4-Trime-



Schema 2. Möglicher Mechanismus der Bildung von 4 und 6 bei der Pyrolyse von 1; * steht für ¹³C.

thylsilyl-3-butin-1-yl-kupfer und Protodesilylierung hergestellt. Die Pyrolyse führt zu [1,2-¹³C₂]-4, [1,4-¹³C₂]-5 (Schema 1) und [9,10-¹³C₂]-6 (Schema 2), es tritt kein „Scrambling“ auf. Die Produkte wurden durch Hochfeld-NMR-Spektroskopie (¹H und ¹³C), insbesondere durch homo- und heteronukleare Entkopplung und durch Spektrensimulation, identifiziert. Das ¹³C-NMR-Signal von [¹³C₂]-4 erscheint nach ¹H(δ =3.03)-Entkopplung als Tripllett bei δ =143.3 ($J=3.9$ Hz); es hat die gleiche Linienform wie das simulierte Signal des AA'XX'-Spinsystems von [1,2-¹³C₂]-4, unterscheidet sich aber deutlich vom simulierten Signal von [1,4-¹³C₂]-4. Da für 5 eine 1,4-¹³C₂-Markierung beobachtet wird, findet die in Schema 1 postulierte degenerierte Umlagerung (5 \rightleftharpoons 9 \rightleftharpoons 5) nicht statt. Die ¹³C-Verteilung in Naphthalin 6 deutet darauf hin, daß es auf dem in Schema 2 gezeigten Weg gebildet werden könnte; die Zwischenstufe 11 kann jedoch auch aus 8 entstehen.

Es konnte also erstmals experimentell bestätigt werden, daß die intramolekulare thermische [2 + 2 + 2]-Cycloaddition dreier Alkin-Einheiten überraschenderweise relativ schwierig ist.

Eingegangen am 28. April,
in veränderter Fassung am 12. Juli 1982 [Z 27]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1545–1555

- [1] A. J. Barkovich, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2667; A. J. Barkovich, E. S. Strauss, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* 99 (1977) 8321; *Isr. J. Chem.* 20 (1980) 225.
- [4] K. N. Houk, R. W. Gandour, R. W. Strozier, N. G. Rondan, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6797; K. N. Houk, R. W. Strozier, C. Santiago, R. W. Gandour, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* 101 (1979) 5183.
- [5] W. D. Huntsman, *Intra-Sci. Chem. Rep.* 6 (1972) 151; W. D. Huntsman, H. J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 342.
- [6] F. Sondheimer, Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3520.
- [11] R. P. Thummel, W. Nutakul, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3170.

Heterocyclische Radikal anionen als Liganden: Ein unerwarteter Koordinationswechsel bei Pentacarbonylmetall-Komplexen

Von Wolfgang Kaim* und Volker Kasack

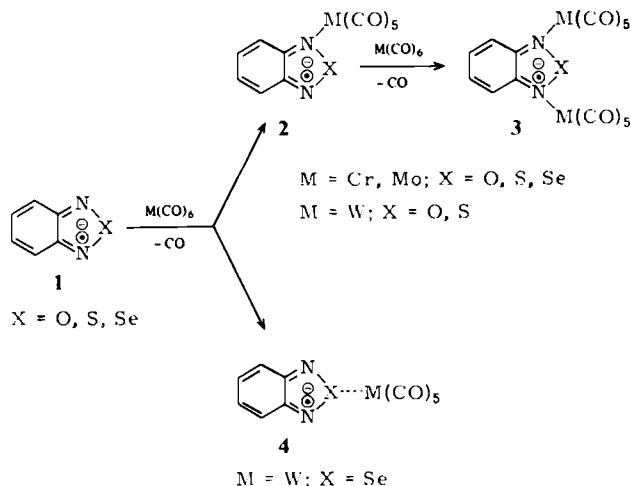
Heterocyclische π -Radikal anionen eignen sich vorzüglich zum Ligandenaustausch an Carbonylmetall-Komplexen: Die σ -Koordination über die freien Elektronenpaare

- [*] Dr. W. Kaim, V. Kasack
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, W. V. Dower
Department of Chemistry, University of California, Berkeley
Materials and Molecular Research Division
Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, California 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch das National Institute of Health (CA 20713) unterstützt. K. P. C. V. ist ein Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar (1978-83).

des Heteroatoms wird dabei durch die π -Rückbindung vom Metall in das nur halb gefüllte Molekülorbital des Liganden unterstützt. Beim Studium solcher Austauschreaktionen^[1] an Hexacarbonylchrom-, -molybdän und -wolfram wurden diese Komplexe in Tetrahydrofuran (THF) mit reduzierten 2,1,3-Benzochalcogenadiazolen **1**^[2] umgesetzt; formal bestehen diese Liganden aus einem radikalstabilisierenden organischen und aus einem koordinationsfähigen anorganischen Teil.



Die ESR-spektroskopische Untersuchung des Austauschverhaltens hat nun eine bemerkenswerte Änderung im Koordinationsmodus offenbart: Bei acht der neun möglichen Kombinationen wurden *N,N'*-dikoordinierte 1:2-Komplexe **3** beobachtet, in einigen Fällen ließen sich auch 1:1-Zwischenstufen **2** nachweisen. Man registriert hier die zu erwartenden^[1] resonanzspektroskopischen Effekte der $(OC)_5M$ -Koordination, z. B. das Auftreten von Metallisotop-Kopplungen, die Vergrößerung der ^{14}N -Aufspaltung oder die charakteristische Abhängigkeit des *g*-Faktors von der Natur des Metalls (Tabelle 1).

Tabelle 1. ESR-Parameter der Radikalkomplexe **1**, **3** und **4**; Kopplungskonstanten a_i in mT.

Radikal	X	M	$a_{H(4)}$	$a_{H(5)}$	a_N	a_M [a]	<i>g</i>
1 [2]	O	—	0.351	0.218	0.561	—	[b]
3	O	Cr	0.243	0.206	0.710	0.056	2.0042
3	O	Mo	0.245	0.206	0.713	0.124	2.0045
3	O	W	0.215	0.202	0.703	0.200	2.0062
1 [2]	S	—	0.259	0.159	0.518	—	[b]
3	S	Cr	0.186	0.160	0.650	0.040	2.0043
3	S	Mo	0.176	0.155	0.633	0.087	2.0046
3	S	W	0.16	0.16	0.640	0.150	2.0065
1 [2]	Se	—	0.248	0.165	0.579	—	[b]
3	Se	Cr	0.17	0.17	0.720	[b]	2.0042
3	Se	Mo	0.16	0.16	0.700	0.098	2.0045
→ 4	Se	W	0.225	0.112	0.641	[b]	2.0056

[a] ^{53}Cr : 9.5%, $I = 3/2$; $^{95,97}Mo$: 25.4%, $I = 5/2$; ^{183}W : 14.3%, $I = 1/2$. [b] Nicht beobachtet oder berichtet.

Der paramagnetische Komplex **4**, Produkt der Reaktion von $W(CO)_6$ mit **1**, $X = Se$, zeigt dagegen ein unerwartetes Verhalten: Das ESR-Aufspaltungsmuster (Fig. 1) deutet auf eine zumindest C_5 - oder C_2 -symmetrische Spezies hin, und die große Linienbreite lässt auf die Anwesenheit von Se schließen^[3]; die ^{14}N -Aufspaltung ist jedoch signifikant kleiner als für eine *N*-Koordination erwartet (Tabelle 1). Der relativ niedrige *g*-Faktor legt die Koordination nur *eines* $(OC)_5W$ -Fragments nahe, und schließlich sind die beiden 1H -Kopplungskonstanten – anders als bei den Komplexen **3** – voneinander sehr verschieden.

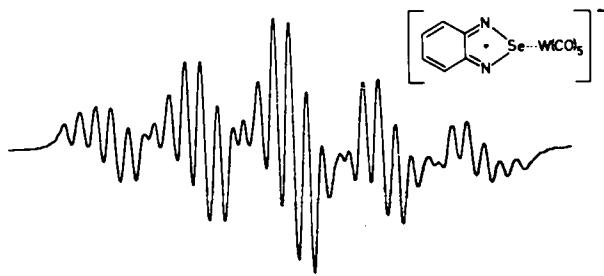


Fig. 1. ESR-Spektrum des Radikalkomplexes **4** bei 300 K in THF, Gegenion K^+ .

Die Ähnlichkeit der Spinverteilungen in **4** und im Ligandenradikal **1**, $X = Se$, zeigt zudem, daß das Spin-tragende π -System an der Carbonylmetall-Koordination nicht wesentlich teilnimmt.

Aus den dargelegten Gründen wird auf eine σ -Koordination des $(OC)_5W$ -Fragments am Selenatom geschlossen^[4]; bemerkenswert ist hieran insbesondere, daß dieser abweichende Koordinationsmodus lediglich bei der Kombination der jeweils schwersten Atome auftritt.

Eingegangen am 19. Februar 1982 [Z 182]

- [1] W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* 53 (1981) L 151; *Chem. Ber.* 115 (1982) 910.
 [2] N. M. Atherton, J. N. Ockwell, R. Dietz, *J. Chem. Soc. A* 1967, 771.
 [3] Vgl. W. Kaim, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 150.
 [4] Zur *S*-Koordination von Pentacarbonylmetall bei SN-Liganden vgl. H. W. Roesky, R. Emmert, W. Clegg, W. Isenberg, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 93 (1981) 623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 591.

Spaltung einer Metall-Metall-Dreifachbindung durch chelatbildende Diazoalkan-Brücken^[1]

Von Wolfgang A. Herrmann*, Gangolf W. Kriechbaum, Manfred L. Ziegler und Heike Pfisterer

Professor Klaus Weissel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die große Bereitschaft der Diazoalkane zur komplexinduzierten Addition ihrer Carben-Bausteine an Metall-Metall-Doppelbindungen hat in kurzer Zeit zu einem Standardverfahren für die Synthese von μ -Methylen-Komplexen geführt^[2]. Auch bei Metall-Metall-Dreifachbindungen wurde dieser Reaktionstyp gelegentlich beobachtet, doch wird hier die Struktur und die Reaktivität der entstehenden Alkylen-Komplexe durch Substituenten des Brückenliganden wie auch durch die peripheren Liganden nachhaltig beeinflußt^[3]. Wir zeigen nun an einem typischen Beispiel, daß α -Diazoketone bereits vor der N_2 -Eliminierung im Organometallsubstrat eine Spaltung der Metall-Metall-Bindung bewirken und sich somit zur Synthese von neuartigen *O,N*-Chelatkomplexen mit Diazoalkan-Brücken eignen.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, G. W. Kriechbaum
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. M. L. Ziegler, H. Pfisterer
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6000 Heidelberg 1

[**] Anmerkung bei der Korrektur (12. August 1982): Eine herkömmliche Methylen-Brücke liegt im Komplex $(\eta^3-C_3Me_3)_2Mo_2(CO)_4(\mu-CH_2)(\mu-CH_2N_2)$ vor, der sich bei der Umsetzung von **4** mit Diazomethan bildet (L. K. Bell, W. A. Herrmann, unveröffentlichte Befunde 1982).