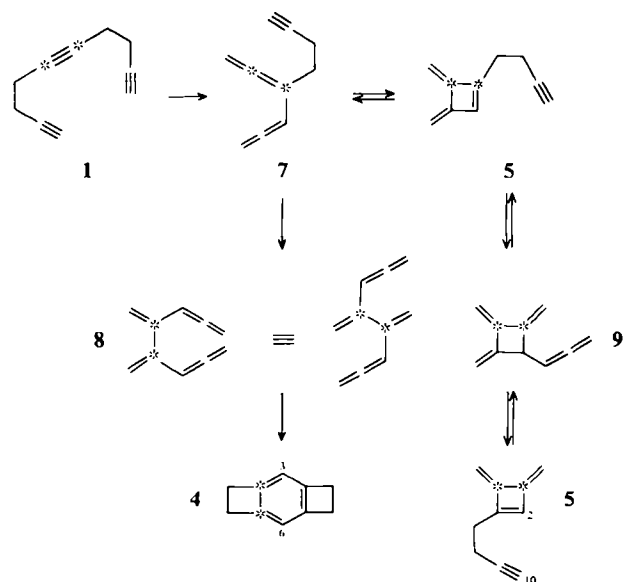


# Thermische Umwandlung von 1,5,9-Triinen in Arene – [2+2+2]-Cycloaddition oder sigmatrope Umlagerung? \*\*

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

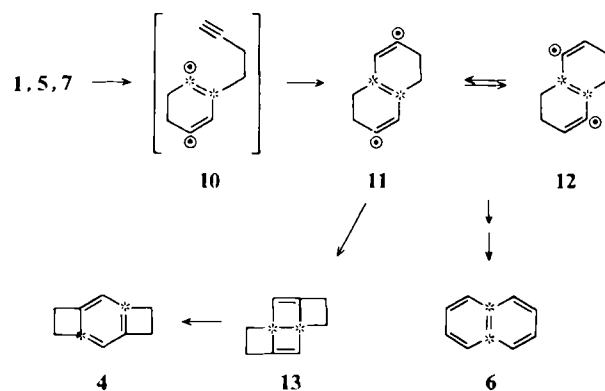
1,5,9-Cyclododecatriin läßt sich durch Blitzpyrolyse in Hexaradialen umwandeln<sup>[1]</sup>; wahrscheinlich tritt [1,2:3,4:5,6]-Tricyclobutenobenzol als Zwischenstufe auf. Die thermische [2+2+2]-Cycloaddition von drei Ethinen ist zwar nach den Woodward-Hoffmann-Regeln erlaubt, doch hat sie – wie theoretische Arbeiten zeigten – eine hohe Aktivierungsbarriere<sup>[4]</sup>; daraus folgt, daß auch eine Folge von [3,3]-sigmatropen Umlagerungen unter Einbeziehung der 1,5-Diin-Einheiten als alternativer Mechanismus in Betracht gezogen werden muß<sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über die Thermolyse von 1,5,9-Decatriin **1**<sup>[6]</sup>, 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**<sup>[11]</sup>; 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-D<sub>2</sub>]-**1** werden [3,6-D<sub>2</sub>]-**4** und [2,10-D<sub>2</sub>]-**5** gebildet.



Schema 1. Möglicher Mechanismus der Bildung von **4** und **5** bei der Pyrolyse von **1**; \* steht für <sup>13</sup>C.

Die beiden Mechanismen in Schema 1 und 2 sind mit den Ergebnissen der Pyrolyse in Einklang; zwischen ihnen kann durch <sup>13</sup>C-Markierungsexperimente unterschieden werden. [<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-**1** wurde aus <sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (90% <sup>13</sup>C) durch Deprotonierung, Iodierung (zu <sup>13</sup>C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>), Kupplung mit 4-Trime-



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

thylsilyl-3-buten-1-yl-kupfer und Protodesilylierung hergestellt. Die Pyrolyse führt zu [1,2-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-**4**, [1,4-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-**5** (Schema 1) und [9,10-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-**6** (Schema 2), es tritt kein „Scrambling“ auf. Die Produkte wurden durch Hochfeld-NMR-Spektroskopie (<sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C), insbesondere durch homo- und heteronucleare Entkopplung und durch Spektrensimulation, identifiziert. Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal von [<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-**4** erscheint nach <sup>1</sup>H(δ=3.03)-Entkopplung als Triplett bei δ=143.3 (J=3.9 Hz); es hat die gleiche Linienform wie das simulierte Signal des AA'XX'-Spinsystems von [1,2-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-**4**, unterscheidet sich aber deutlich vom simulierten Signal von [1,4-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-**4**. Da für **5** eine 1,4-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-Markierung beobachtet wird, findet die in Schema 1 postulierte degenerierte Umlagerung (**5** ⇌ **9** ⇌ **5**) nicht statt. Die <sup>13</sup>C-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. Winters, *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 Radikalanionen als Liganden: Ein unerwarteter Koordinationswechsel bei Pentacarbonylmetall-Komplexen

Von Wolfgang Kaim\* und Volker Kasack

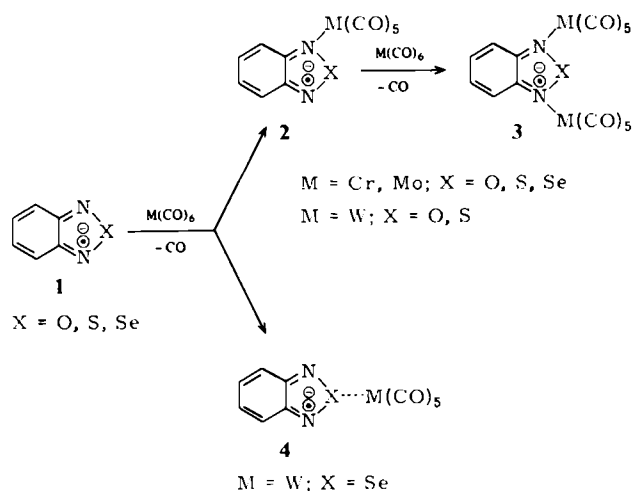
Heterocyclische π-Radikalanionen eignen sich vorzüglich zum Ligandenaustausch an Carbonylmetall-Komplexen: Die σ-Koordination über die freien Elektronenpaare

[\*] 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  $\pi$ -Rückbindung vom Metall in das nur halb gefüllte Molekülorbital des Liganden unterstützt. Beim Studium solcher Austauschreaktionen<sup>[1]</sup> an Hexacarbonylchrom, -molybdän und -wolfram wurden diese Komplexe in Tetrahydrofuran (THF) mit reduzierten 2,1,3-Benzochalcogenadiazolen<sup>[2]</sup> 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<sup>[1]</sup> 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  $a$ , in mT.

Radikal	X	M	$a_{H(4)}$	$a_{H(5)}$	$a_N$	$a_M$ [a]	$g$
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  $C_s$ - oder  $C_2$ -symmetrische Spezies hin, und die große Linienbreite läßt auf die Anwesenheit von Se schließen<sup>[3]</sup>; 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.

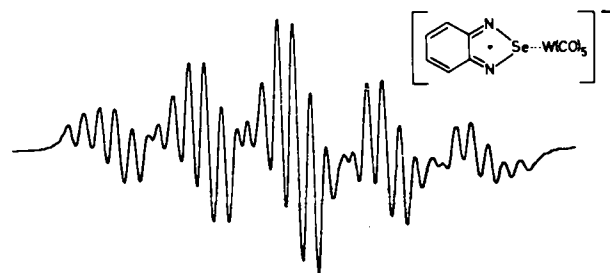


Fig. 1. ESR-Spektrum des Radikalkomplexes 4 bei 300 K in THF, Gegenion  $K^+$ .

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

Aus den dargelegten Gründen wird auf eine  $\sigma$ -Koordination des  $(OC)_5W$ -Fragments am Selenatom geschlossen<sup>[4]</sup>; 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  $\sigma$ -Koordination von Pentacarbonylmetall bei SN-Liganden vgl. H. W. Roesky, R. Emmert, W. Clegg, W. Isenber, 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<sup>[1]</sup>

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

Professor Klaus Weissmerl 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  $\mu$ -Methylen-Komplexen geführt<sup>[2]</sup>. Auch bei Metall-Metall-Dreifachbindungen wurde dieser Reaktionstyp gelegentlich beobachtet, doch wird hier die Struktur und die Reaktivität der entstehenden Alkyden-Komplexe durch Substituenten des Brückenliganden wie auch durch die peripheren Liganden nachhaltig beeinflusst<sup>[3]</sup>. Wir zeigen nun an einem typischen Beispiel, daß  $\alpha$ -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  $(\eta^3-C_3Me_5)_2Mo_2(CO)_4(\mu-CH_2)(\mu-CH_2N_2)$  vor, der sich bei der Umsetzung von 4 mit Diazomethan bildet (L. K. Bell, W. A. Herrmann, unveröffentlichte Befunde 1982).