

1a-e: Die Liganden **1a-d** sind so schwach und hart, daß bei den Co^{3+} -Komplexen **3a-d** ein Gleichgewicht zwischen der d^6 -„high spin“- und „low spin“-Elektronenkonfiguration existiert. Die Lage dieses Gleichgewichtes läßt sich über den sterischen Anspruch der Alkoxy-Substituenten in weiten Grenzen steuern. Die Ethyl-Substituenten machen dagegen **1e** aus elektronischen Gründen zu einem deutlich stärkeren Liganden als **1a-d**. Der Co^{3+} -Komplex **3e** liegt ausschließlich in der diamagnetischen „low spin“-Konfiguration vor.

Eingegangen am 21. Juli 1982 [Z 100]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1943-1949

- [1] W. Kläui, H. Otto, W. Eberspach, E. Buchholz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1922, zit. Lit.
[2] P. Gütlich, B. R. McGarvey, W. Kläui, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3704; W. Kläui, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 700.
[3] N. El Murr, A. Chaloyard, W. Kläui, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2629.
[4] In dieser Gleichung ist impliziert, daß „high spin“- und „low spin“-Formen in einem auf der NMR-Zeitskala sich rasch einstellenden Gleichgewicht vorhanden sind und sich durch eine Boltzmann-Verteilung beschreiben lassen. Weiterhin wird für die chemische Verschiebung der „low spin“-Spezies δ_1 , Temperaturunabhängigkeit angenommen und für die paramagnetische Form eine Curie-Temperaturabhängigkeit C/T vorausgesetzt (siehe [2]).
[5] Je nach Modell beträgt die theoretisch zu erwartende Abhängigkeit $\Delta \approx 1/r^5$. Siehe z. B. H. L. Schäfer, G. Gliemann: *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1967, S. 66.

Chlor(phenoxy)carben – ein nucleophiles Carben mit temperaturabhängiger Selektivität**

Von Wolfgang Brück und Heinz Dürr*
Professor Klaus Weissel zum 60. Geburtstag gewidmet

Carbene reagieren normalerweise elektrophil. Elektronendonator-Substituenten oder Verknüpfung des Carbenzentrums mit einem $(4n+2)\pi$ -System führen zu nucleophilen Carbene. Positive Reaktionskonstanten für die Hammett-Korrelation wurden bei der Addition solcher Zwischenstufen an substituierte Isocyanate erhalten, während die Moss'sche Technik der experimentellen Bestimmung der m -Parameter für Carben-Cycloadditionen hier versagt^[6,7]. Nach der Moss-Mallon-Gleichung läßt sich für CF_2 ($m=1.48$) elektrophiler, für CH_3OCCl ($m=1.59$) ambiphiler und für Chlor(phenoxy)carben **2** elektrophiler oder ambiphiler Charakter voraussagen (**2**; $m_{\text{ber}}=1.49$).

Wir untersuchten nun die Selektivität von **2** mit der Styroltechnik^[8] und berichten über 1) die Addition von **2** an Styrole, 2) die Bestimmung der Reaktionskonstanten und 3) deren Temperaturabhängigkeit.

Die α -Eliminierung von HCl aus α,α -Dichloranisol **1** gelingt bei Raumtemperatur bereits unter Phasen-Transfer-Bedingungen mit 50proz. NaOH in Gegenwart von Benzyltriethylammoniumchlorid (Fig. 1). Umsetzung von **1** mit den Styrolen **3a-e** ergibt nach chromatographischer Aufarbeitung die Cyclopropane **4a-e** sowie das Dimer **5**. Insertionsprodukte in Olefin- oder Aryl-C—H-Bindungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Zur Bestimmung der relativen Geschwindigkeitskonstanten k_{rel} wurde **2** bei konstanter Temperatur mit Styrol

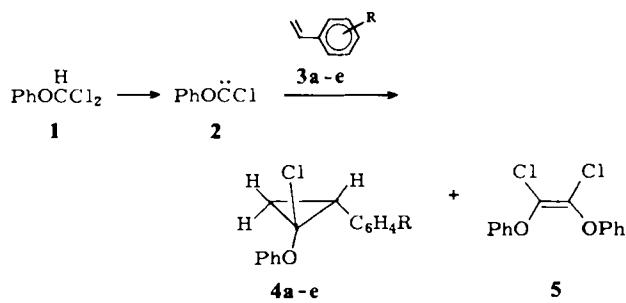


Fig. 1. **a-e** siehe Tabelle 1/2.

3a und einem substituierten Styrol **3b-e** umgesetzt (Molverhältnis 1:5:5); die gaschromatographisch erhaltenen Werte wurden nach der Kinetik pseudo-erster Ordnung ausgewertet [Gl. (1), vereinfacht zu (2)].

$$k_{\text{rel}} = \frac{k_B}{k_A} = \frac{\lg[B_0]/[B]}{[A_0]/[A]} \quad (1)$$

$$k_{\text{rel}} = \frac{[B]}{[A]} \quad (2)$$

Die Selektivität von **2** ist stark temperaturabhängig, wie dies Giese et al.^[13] bereits bei anderen Carbenen beobachtet haben. Die Auftragung von $\lg k_{\text{rel}}$ als Funktion der Hammett'schen σ -Werte (Fig. 2) ergab die in Tabelle 1/2 angegebenen Reaktionskonstanten. Die Korrelationskoeffizienten liegen zwischen 0.98 und 0.99.

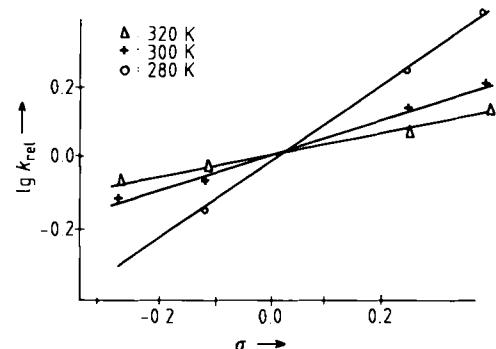


Fig. 2. Hammett-Korrelation der Addition von **2** an Styrole **3**.

Tabelle 1/2 (Auszug). Ausbeuten [a] der Cyclopropane **4**, relative Geschwindigkeitskonstanten k_{rel} und ρ -Werte [$k(4a, R=H)=1$].

R	Ausb. 4 [%]	k_{rel}			
		280 K	300 K	320 K	
p-OCH ₃	E-4b	8	0.42	0.74	0.83
p-CH ₃	E-4c	11	0.68	0.88	0.91
p-Cl	E-4d	6	1.77	1.12	1.02
m-Br	E- + Z-4e	7	2.39	1.53	1.24
ρ			1.11	0.40	0.23

[a] GC: 10% SE 30, Chromosorb PAW, 1.5 m, $T=190$ °C.

Die positiven Reaktionskonstanten weisen **2** als nucleophiles Carben aus. Nach MINDO/3-Berechnungen an ähnlichen Systemen ist zwar die Elektronendichte am Carbenzentrum durch die Elektronenacceptor-Substituenten vermindert, durch die Mesomerie-Fähigkeit der freien Elektronenpaare am Sauerstoff findet jedoch ein innerer Ladungsausgleich statt, der zu erhöhter Elektronendichte im p^0 -Orbital des Carbenkohlenstoffs führt. Anders als bei Chlor(phenyl)carben^[16a, 17] ist bei **2** die Temperaturabhängigkeit der Selektivität normal: Bei *Erniedrigung* der Temperatur tritt eine *Selektivitätssteigerung* auf.

Eingegangen am 23. Juli 1982 [Z 102]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 2030-2038

[*] Prof. Dr. H. Dürr, W. Brück
FB 14 – Organische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken

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

- [5] H. Dürr, F. Werndorff, *Angew. Chem.* 86 (1974) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 483.
 [6] R. A. Moss, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 58.
 [7] R. A. Moss, C. B. Mallon, C. T. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4105.
 [13] B. Giese, W. B. Lee, *Angew. Chem.* 92 (1980) 864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 835.
 [16] a) N. J. Turro, G. F. Lehr, J. A. Butcher, Jr., R. A. Moss, W. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1754.
 [17] W. Brück, H. Dürr, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2175.

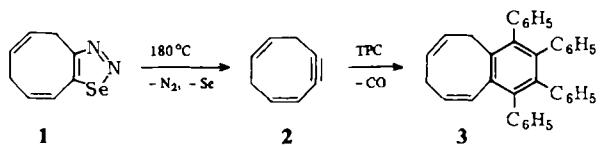
Das Kopplungsverhalten in diesem AA'BB'WXYZ-System ist aufgrund der Fernkopplungen sehr komplex.

Eingegangen am 23. Juli,
 in erweiterter Fassung am 1. Oktober 1982 [Z 103]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 2050-2055

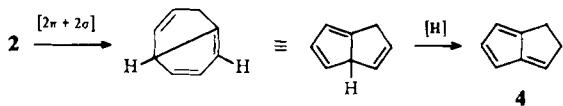
1,2-Dihydropentalen aus 1,6-Cyclooctadien-3-in**

Von Norbert Hanold, Thomas Molz und Herbert Meier*

Cyclooctadienine sind hochgespannte Kohlenwasserstoffe der C_8H_8 -Reihe^[1]. Ihre kinetische Stabilität wird weitgehend durch thermische Isomerisierungen auf der C_8H_8 -Energiehyperfläche bestimmt^[2]. Während 1,5-Cyclooctadien-3-in und 1,3-Cyclooctadien-6-in rein hergestellt werden können, lässt sich 1,3-Cyclooctadien-5-in nur in Lösung handhaben. Letzteres trifft auch für das aus dem Selenadiazol 1 zugängliche 1,6-Cyclooctadien-3-in 2 zu^[3].



In Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon (TPC) entsteht in guter Ausbeute das Abfangprodukt 3 ($F_p = 217^\circ C$). Die Herstellung von reinem 2 scheitert an der raschen Isomerisierung zu 1,2-Dihydrocyclobutabenzo[1,2-c]cycloocta[1,2-c]cyclopentadien-1,2-diene (4) und Styrol (22 : 78). Unter Blitzthermolysebedingungen ($450-640^\circ C$, 0.3 Torr) isoliert man dagegen als Hauptprodukt 1,2-Dihydropentalen 4, das erstmals von Kaiser und Hafner erhalten worden war^[6].



Die Blitzthermolyse von 2, 1,3-Cyclooctadien-5-in und 1,3-Cyclooctadien-6-in führte zu folgenden Verhältnissen von 4, 1,2-Dihydrocyclobutabenzo[1,2-c]cycloocta[1,2-c]cyclopentadien-1,2-diene und Styrol: 60 : 3 : 37, 0 : 9 : 91 bzw. 0 : 0 : 100. Der Umsatz hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab. Ein Kontrollexperiment zeigt, daß Styrol, die energieärmste C_8H_8 -Verbindung, hierbei kein Folgeprodukt von 1,2-Dihydrocyclobutabenzo[1,2-c]cycloocta[1,2-c]cyclopentadien-1,2-diene ist. Diese Isomerisierung vollzieht sich erst oberhalb von $800^\circ C$ ^[7].

1,2-Dihydropentalen 4 wurde unter anderem durch das 100.62 MHz-¹³C-NMR-Spektrum [$\delta = 23.1$ (C-1), 40.7 (C-2), 111.9 (C-6), 114.5 (C-4), 142.2 (C-3, C-5), 151.3, 153.9 (C-3a, C-6a)] identifiziert und charakterisiert. Um die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale abzusichern, wurden Doppelresonanzexperimente bei 400 MHz durchgeführt. Bei höchstem Feld treten H-1 ($\delta = 2.66$) und H-2 (3.10) auf. Die olefinischen Protonen H-6, H-4, H-3, H-5 geben hochaufgespaltene Multipletts bei $\delta = 5.95$, 6.21, 6.83 bzw. 6.90.

[*] Prof. Dr. H. Meier, Dr. N. Hanold, T. Molz

Institut für Organische Chemie der Universität
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

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

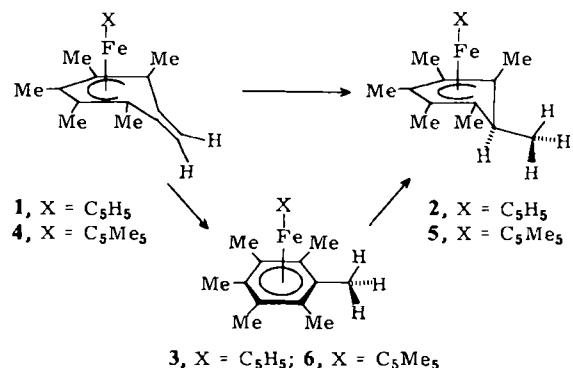
- [1] H. Meier, T. Echter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 67; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 91.
 [2] H. Meier, N. Hanold, H. Kolshorn, *Angew. Chem.* 94 (1982) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 66; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 85.
 [3] N. Hanold, Dissertation, Universität Tübingen 1982.
 [6] R. Kaiser, K. Hafner, *Angew. Chem.* 82 (1970) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 892.
 [7] Vgl. W. J. Baron, M. R. DeCamp, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4225; M. P. Cava, A. A. Deana, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 4266.

Cyclopentadienyl(peralkylaren)eisen(I)-Komplexe als H-Atom-Reservoir: Isolierung von halbhydrierten Spezies bei der Pd/C-katalysierten Hydrierung von Cyclopentadienyleisen(II)-Komplexen exocyclischer Olefine**

Von Pascal Michaud und Didier Astruc*

Die heterogen-katalysierte Hydrierung von Olefinen verläuft nach allgemeiner Ansicht unter konzertierter Dihydrogen-Übertragung^[1a]. In einigen Fällen wurden jedoch halbhydrierte Spezies aufgrund der Stereochemie der Reduktionsprodukte als Zwischenstufen vorgeschlagen, konnten aber nicht isoliert oder spektroskopisch charakterisiert werden^[1b].

Wir fanden, daß schrittweise H-Übertragung stattfinden kann, wenn die halbhydrierten Spezies stabilisiert sind.



Der Fe^{II} -Komplex $CpFe^{II}(\eta^5-C_6Me_5CH_2)$ 1^[2], bei dem die C-Atome der olefinischen Doppelbindung nicht Metall-koordiniert sind, wird bei Raumtemperatur mit $H_2/Pd/C$ in 2 h zu 2 hydriert^[2b,c]. Die halbhydrierte Fe^{I} -Zwischenstufe 3^[3] sollte es ermöglichen, eine schrittweise Übertragung von zwei H-Atomen nachzuweisen, da sich ein Elektron in einem antibindenden Orbital relativ niedriger Energie befindet. 3 wird durch die Permethylierung

[*] Dr. D. Astruc

Laboratoire de Chimie des Organométalliques
 ERA 477, Université de Rennes
 F-35042 Rennes Cedex (Frankreich)

P. Michaud
 Groupe de Physique et Chimie du Solide, ERA 682
 F-72017 Le Mans Cedex (Frankreich)

[**] Wir danken Drs. J.-R. Hamon, C. Lapinte und J.-M. Basset für Diskussionsbeiträge sowie Dr. J.-P. Mariot und Prof. F. Varret für Hilfe bei den Mößbauer-Untersuchungen. Diese Arbeit wurde vom CNRS (ATP 9812) und vom DGRST (Stipendium für P. M.) unterstützt.