

η^6 -gebundene Alkylbenzole als neuartige Brückenliganden in Zweikernkomplexen von Eisen und Cobalt

Von Klaus Jonas*, Gerd Koepe, Ludwig Schieferstein,
Richard Mynott, Carl Krüger und Yi-Hung Tsay

Vor kurzem konnten wir die neuartigen Zweikernkomplexe $(\text{CpVH})_2\text{C}_6\text{H}_6$ sowie $(\text{CpV})_2\text{C}_6\text{H}_6$, $(\text{CpV})_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $(\text{CpV})_2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$ und $(\text{CpV})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) herstellen, in denen η^6 -Arenliganden erstmals an zwei Metallzentren gebunden sind^[1]. Während sich in der Hydridovanadium-Verbindung $(\text{CpVH})_2\text{C}_6\text{H}_6$ beide Vanadiumatome auf einer Seite eines nicht planaren C_6H_6 -Ringes befinden (Fig. 1a), sind in den vier anderen Komplexen die Sechsringe planar und beiderseits von je einem Metallatom besetzt (Fig. 1b).

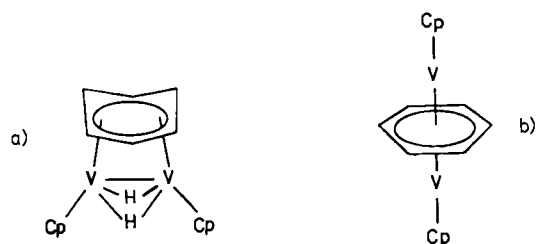


Fig. 1. Die Verbindungen a) $(\text{CpVH})_2\text{C}_6\text{H}_6$ und b) $(\text{CpV})_2\text{C}_6\text{H}_6$ (sowie analoge Alkylbenzolkomplexe).

Den fünf genannten Vanadiumkomplexen ist jedoch gemeinsam, daß ihre Sechsring-Brückenliganden sechs gleiche oder annähernd gleiche CC-Bindungslängen aufweisen. Wir berichten nun über die Eisenkomplexe **2a** und **2b** und den Cobaltkomplex **4**, bei denen dies nicht zutrifft und die wie $(CpVH)_2C_6H_6$ nicht planare Sechsringliganden enthalten.

Ausgangsstoff für die Synthese der Eisenkomplexe **2** ist CpFe(cod) **1** (cod=1,5-Cyclooctadien), ein monomerer 17-Elektronen-Metallkomplex mit einem ungepaarten Elektron, den wir aus Li[CpFe(cod)] und Tritylchlorid hergestellt haben^[2]. **1** setzt sich mit 2-Butin bzw. 3-Hexin in

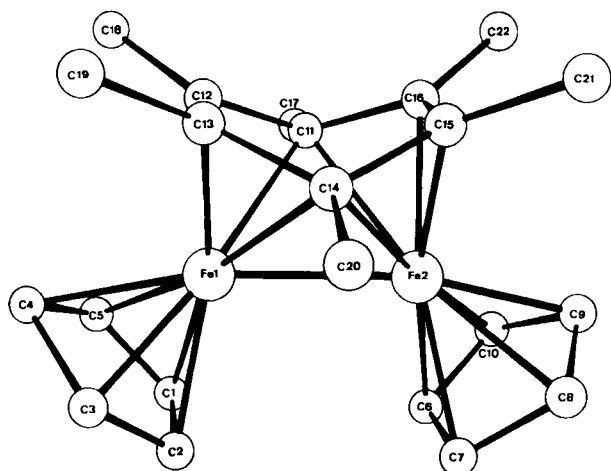


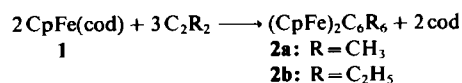
Fig. 2. Molekülstruktur von 2a im Kristall [5, 10].

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Jonas, G. Koepe, Dr. L. Schieferstein,
Dr. R. Mynott [+], Prof. Dr. C. Krüger [+ +], Dr. Y.-H. Tsay [+ +]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

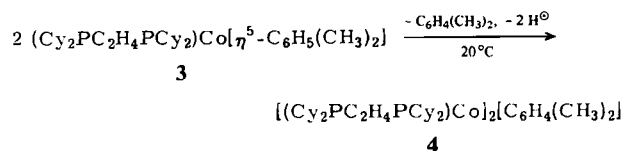
[⁺] NMR-Spektroskopie.

[++]**Röntgen-Strukturanalyse.**

Ether oder Pentan bei 0°C im Molverhältnis 2:3 zu **2a** (Fig. 2) bzw. **2b** um. **2a** und **2b** verhalten sich antiferromagnetisch und haben zudem flexible Gerüste.



Zur Synthese des zweikernigen Cobaltkomplexes **4** (Fig. 4) sind wir vom einkernigen Cobaltkomplex **3** ausgegangen, den wir durch Hydrocobaltierung von *p*-Xylol mit



Cy = Cyclohexyl; [η^5 -C₆H₅(CH₃)₂] = Dimethylcyclohexadienyl

($\text{Cy}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PCy}_2$)CoH-Einheiten erhalten haben^[8]. Verdünnt man eine Lösung von **3** in *p*-Xylol mit *n*-Hexan und läßt sie bei Raumtemperatur stehen, so fällt **4** als dunkelrote Kristalle aus.

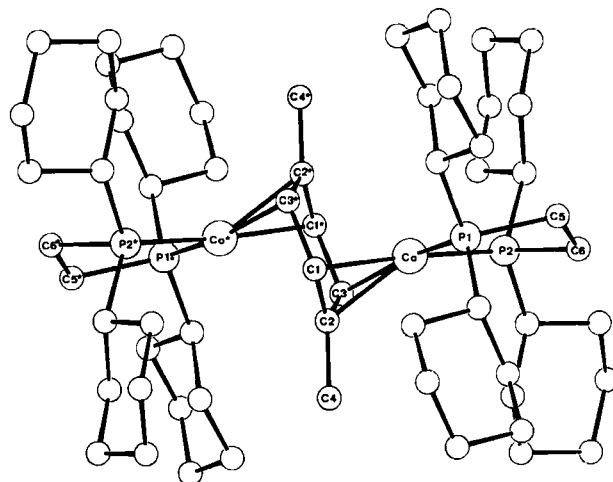


Fig. 4. Molekülstruktur von 4 im Kristall [9, 10].

Mit der Synthese und Strukturaufklärung dieser neuen Zweikernkomplexe von Vanadium, Eisen und Cobalt ist also der Nachweis erbracht, daß Arenliganden als η^6 -gebundene Benzol- oder Alkylbenzolmoleküle wenigstens auf viererlei Weise an zwei Metallzentren koordiniert sein können.

Eingegangen am 24. März 1983
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 920-928

- [1] a) K. Jonas, V. Wiskamp, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; b) A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [2] K. Jonas, L. Schieferstein, *Angew. Chem.* 91 (1979) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 549.
- [5] Kristalldaten: $a = 8.059(1)$, $b = 8.059(1)$, $c = 25.187(3)$ Å, $\alpha = 90.0$, $\beta = 90.0$, $\gamma = 120.0^\circ$, $V = 1461.69$ Å³, $Z = 3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.421$ g cm⁻³, $\mu = 15.36$ cm⁻¹, $\lambda = 0.71069$ Å, Raumgruppe P3₁ (Nr. 144), $R = 0.0635$, $R_w = 0.0629$, für 3570 beobachtete Reflexe (2σ , gemessen: 7387 Reflexe) und 273 Parameter.
- [8] K. Jonas, G. Koepe, noch unveröffentlicht.
- [9] Kristalldaten: $a = 10.764(1)$, $b = 11.546(1)$, $c = 13.233(1)$ Å, $\alpha = 74.682(5)$, $\beta = 72.630(6)$, $\gamma = 84.017(8)^\circ$, $V = 1513.28$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.173$ g cm⁻³,

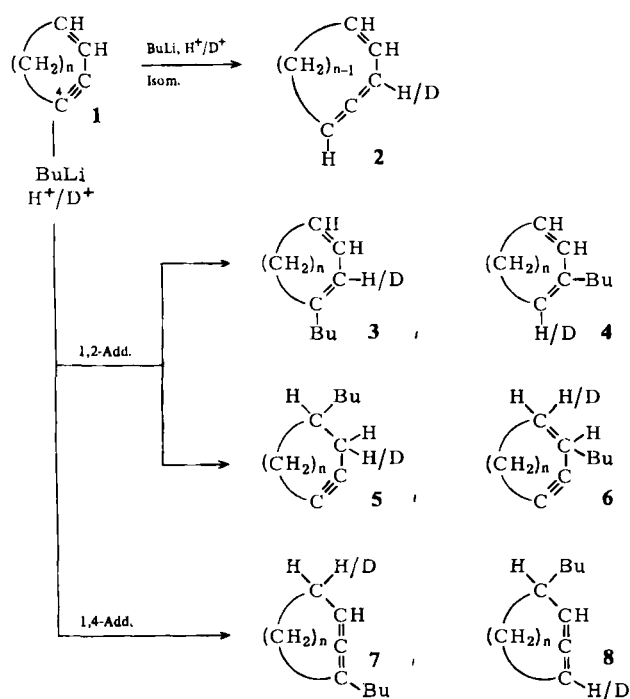
$\mu = 6.841 \text{ cm}^{-1}$, Raumgruppe $P\bar{1}$, 6825 Reflexe, davon 5167 beobachtet (2 σ), 298 verfeinerte Parameter (ohne H-Atome), $R = 0.039$, $R_w = 0.048$.

[10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50407, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Baseinduzierte Isomerisierungen von Cycloalkeninen in Konkurrenz zu Additionsreaktionen**

Von Johannes Zountsas, Matthias Kreuzer und Herbert Meier*

Die kürzlich erschlossene Substanzklasse von Cycloalkeninen wie **1**^[3,4] bietet für die Umsetzung mit Basen ein interessantes Feld. Neben der Isomerisierung zu cyclischen Allenen **2** ist bei Basen wie Alkylolithiumverbindungen mit Additionen zu rechnen; ausschlaggebend für die präparative Verwendung ist dabei die Regioselektivität. Zur Aufklärung des Reaktionsablaufs bewährt sich die Einführung von Deuterium.



Bu = $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$

1a, **3a**, **4a**: $n = 4$

1c, **c'**, **2c**, *trans*-**3c**, **8c**: $n = 8$

In einem Achtringsystem **1** erniedrigen alle Varianten die geometrische Ringspannung E_g . Thermodynamisch am günstigsten ist die 1,2-Addition an die Dreifachbindung, da nur bei **3** und **4** $E_g = 0$ wird. 1-Cycloocten-3-in **1a** addiert Butyllithium, das stets in ca. 3fachem Überschuß verwendet wird, ausschließlich zu **3a** und **4a**. Im Gegensatz zu den Cycloadditionen von **1a** beobachtet man hier eine Regioselektivität zugunsten von **3a** ($n\text{BuLi}$, **3a** + **4a** = 80%, **3a** : **4a** = 80 : 20; $t\text{BuLi}$, **3a** + **4a** = 80%, **3a** : **4a** = 76 : 24).

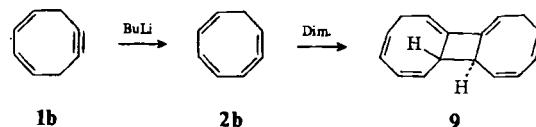
[*] Prof. Dr. H. Meier [+], M. Kreuzer, J. Zountsas
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität,
J. J. Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz

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

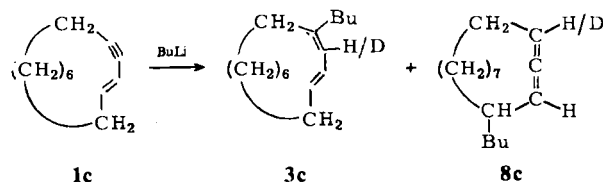
Diese Orientierung entspricht der Ladungsverteilung, die aufgrund der ^{13}C -NMR-Signale abgeschätzt werden kann. Danach sollte C-4 bei **1a** eine kleinere Elektronendichte als C-3 haben, also das $\text{C}_4\text{H}_5^\ominus$ -Ion bevorzugt an C-4 addiert werden.

Anders verhält sich 1,3-Cyclooctadien-6-in **1b**. Durch baseinduzierte Isomerisierung entsteht zunächst 1,2,4,6-Cyclooctatetraen **2b**, das regio- und stereospezifisch zu **9** dimerisiert (Ausbeute mit $n\text{BuLi}$ und $t\text{BuLi}$ 72%)^[6]. Die

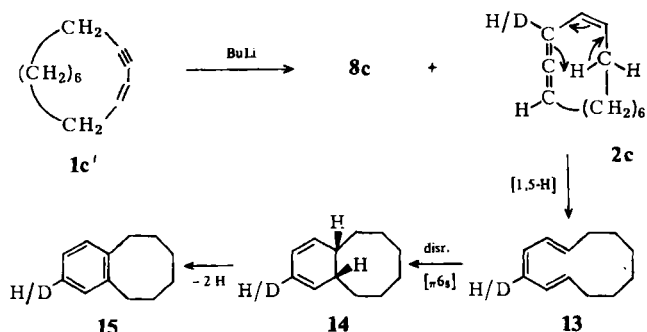


Stereochemie von **9** wurde anhand der 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion-Addukte bewiesen.

Die beiden hochgespannten Achtringalkine **1a** und **1b** verhalten sich also verschieden gegenüber Butyllithium. Zum Vergleich haben wir das gespannte Zwölfring-*trans*-Enin **1c** und dessen *cis*-Isomer **1c'** mit $E_g = 0$ herangezogen^[4]. **1c** bildet zwar mit $n\text{-BuLi}$ in Analogie zu **1a** das 1,2-Addukt **3c** (30%), Hauptreaktion ist jedoch eine regiospezifische 1,4-Addition zu **8c** (57%).



Aus **1c'** entstehen dagegen nur 13% **8c**; bevorzugt ist die Isomerisierung zu **2c** (54%). Bei Raumtemperatur wandelt sich **2c** durch suprafaciale [1,5-H]-Verschiebung in das (*E,Z,E*)-1,3,5-Cyclododecatrien **13** um, das durch thermisch erlaubten disrotatorischen Ringschluß den Bicyclus **14** bildet. Die Isomerisierung **2c** → **13** → **14** verläuft quantitativ, und es hängt bei Raumtemperatur lediglich von der Reaktionszeit ab, welche der drei Verbindungen isoliert wird. Mehrstündiges Erhitzen von **14** führt unter Dehydrierung zu **15** (60%).



Die vier hier vorgestellten Verhaltensweisen von Cycloalkeninen (**1a**, **b**, **c**, **c'**) gegenüber Butyllithium sollen das Synthesepotential dieser Umsetzungen aufzeigen. - Offenkettige Enine sind sehr viel weniger reaktiv^[10].

Hochfeldmessungen und Doppelresonanzexperimente ermöglichten eine Charakterisierung der hier beschriebenen Produkte durch ihre ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten.

Eingegangen am 30. März 1983 [Z 328]

Das vollständige Manuskript dieser Zeitschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 851-859