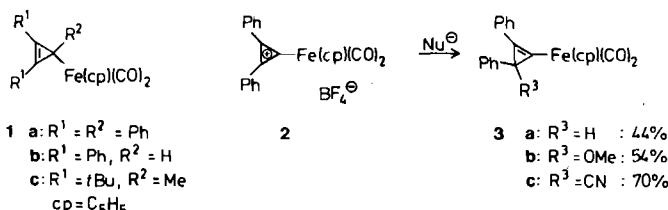


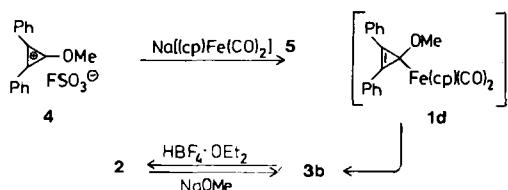
gangsmetallzentren verwirklichen^[1]. Während π -Komplexe von Cyclopropenyl-Liganden (sowohl mit symmetrischer als auch mit unsymmetrischer Koordination)^[2] heute eine umfangreiche Verbindungsklasse sind, waren σ -Cyclopropenylkomplexe (die oft als Zwischenstufen bei der Bildung der π -Komplexe vermutet werden) bislang nicht so allgemein zugänglich^[3]. Nach der Synthese von σ -Cyclopropenyl-derivaten **1** von Dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen, bei denen das Metall am Methylen-C-Atom des Cyclopropens gebunden ist^[4], beschreiben wir nun auch die Herstellung von Komplexen **3** mit dem Metall an der Doppelbindung des Dreirings. Man erhält die Komplexe **3** einfach durch Umsetzen des Salzes **2**^[4a, 5] mit Nucleophilen (Nu^-) als gelbe, kristalline, unter Licht- und Luftausschluß stabile Substanzen^[6].



Die hier beobachtete Angriffsrichtung von Nucleophilen an **2** ist nicht ungewöhnlich: Auch andere Cyclopropenyl-umkomplexe sowie donor-substituierte Cyclopropenyl-umsalze allgemein^[7] (auch das Metall ist praktisch ein Donor) werden von Nucleophilen nicht an dem C-Atom angegriffen, das den Donor trägt, sondern an einem der beiden anderen C-Atome des Dreirings. In diesen Fällen tritt aber meist als Folgereaktion eine Ringöffnung ein.

Daß tatsächlich die Verbindungen **3** und nicht etwa isomere Komplexe des Typs **1** erhalten wurden, bestätigt die Lage der Carbonylbanden im IR- und die des Singulets der Cyclopentadienylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum; sie stimmt nicht mit der der entsprechenden Signale der bekannten Verbindungen **1a**, **b** und **c** überein^[4], fällt jedoch in den Bereich, in dem Dicarbonyl-cyclopentadienyleisen-Reste absorbieren, die an Vinyl- oder Phenylgruppen oder an andere sp^2 -Zentren gebunden sind^[8, 9]. Die intensiven IR-Banden zwischen 1700 und 1800 cm^{-1} belegen das Vorhandensein des Cyclopropenringes und nicht etwa von Produkten mit geöffnetem Ring.

Die Bildung von **3b** ist reversibel; durch Zugabe von etherischer Tetrafluoroborsäure kann man **2** zurückgewinnen. **3b** ist auch Zwischenprodukt bei der früher beschriebenen Synthese von **2** aus Methoxy-diphenyl-cyclopropenylum-fluorosulfat **4** und Natrium-dicarbonyl-cyclopentadienyl-ferrat **5**^[4a, 5]. Hierbei muß zunächst ein Komplex mit der Struktur **1d** entstehen; **1d** ist aber nicht stabil, sondern lagert sich sofort unter Wanderung der Methoxygruppe in **3b** um.



In den hier beschriebenen Reaktionen zeigt sich eine höchst unterschiedliche Bildungstendenz der Komplexe **1** und **3**. Die Komplexe **3** sind auch im allgemeinen wesentlich stabiler als die früher isolierten Verbindungen des Typs **1**; auffällig ist vor allem der Unterschied zwischen

3a^[6] und seinem Isomer **1b**, das sich schon bei Raumtemperatur schnell zersetzt. Hier kommt einmal mehr zum Ausdruck, daß 2-Cyclopropenyl-metall-Komplexe wie **1** als Derivate des antiaromatischen Cyclopropenid-Ions anzusehen sind.

Eingegangen am 26. September 1984 [Z 1009]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] E. D. Jemmis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2750.
[2] a) E. W. Gowling, S. F. A. Kettle, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 604; b) W. K. Olander, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2139, zit. Lit.; c) M. Schneider, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **121** (1976) 345; d) R. B. King, S. Ikai, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 949; e) C. Mealli, S. Midollini, S. Moneti, T. A. Albright, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 557, zit. Lit.; f) M. R. Churchill, J. C. Fettinger, L. G. McCullough, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3356, zit. Lit.
[3] D. M. DeSimone, P. J. Desrosiers, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4842.
[4] a) R. Gompper, E. Bartmann, *Angew. Chem.* **90** (1978) 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 456; b) R. Gompper, E. Bartmann, H. Nöth, *Chem. Ber.* **112** (1979) 218.
[5] R. Gompper, E. Bartmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 229.
[6] Arbeitsvorschrift für **3**: 0.91 g (2 mmol) **2** [5] werden mit 0.13 g (2 mmol) NaBH_3CN in 20 mL Tetrahydrofuran (THF) (**3a**), mit 0.22 g (4 mmol) NaOCH_3 in 20 mL THF (**3b**), oder mit 0.65 g (10 mmol) KCN in 20 mL Acetonitril (**3c**) einige Stunden gerührt. Die Mischung wird im Vakuum eingedampft; im Fall von **3b** wird der Rückstand in 10 mL Dichlormethan gelöst, die Lösung mit 20 mL Hexan versetzt und nach Filtration langsam eingeengt; die abgeschiedenen Kristalle werden abgetrennt, mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Im Fall von **3a** und **3c** wird der Rückstand durch Säulenchromatographie über Silicagel gereinigt, wobei die Produktfraktion mit Toluol bzw. mit Chloroform/Dimethylsulfoxid (1:1) eluiert wird. Das Eluat wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Ether/Hexan (Kühlung der Lösung auf -40°C) bzw. aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert. **3a**: Zersetzung oberhalb 60, **3b**: $\text{Fp} = 95-97$ (Zers.), **3c**: $\text{Fp} = 160-162^\circ\text{C}$ (Zers.). Für alle drei Verbindungen liegen korrekte $\text{C}, \text{H}, \text{N}$ -Analysen vor.
[7] a) C. W. Rees, E. von Angerer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 420; b) R. Gompper, K. Schönfänger, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1514; c) H. Yoshida, M. Nakajima, T. Ogata, K. Matsumoto, R. M. Acheson, J. D. Wallis, *Chem. Lett.* **1983**, 155, zit. Lit.
[8] a) R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 15; b) O. A. Gansow, D. A. Schexnayder, B. Y. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3406.
[9] **3a**: IR (KBr): $\nu = 2020, 1958 (\text{C}=\text{O}), 1753 \text{ cm}^{-1} (\text{C}=\text{C})$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.47$ (s, 1 H), 4.86 (s, 5 H), 6.87-7.45 (m, 10 H). **3b**: IR (KBr): $\nu = 2020, 1958 (\text{C}=\text{O}), 1729 \text{ cm}^{-1} (\text{C}=\text{C})$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.29$ (s, 3 H), 4.98 (s, 5 H), 7.25 (m, 10 H). **3c**: IR (KBr): $\nu = 2205 (\text{C}=\text{N}), 2030, 1984 (\text{C}=\text{O}), 1787 \text{ cm}^{-1} (\text{C}=\text{C})$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.09$ (s, 5 H), 7.0-7.5 (m, 10 H).

Spaltung von Tris(cyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexen mit Alkyllithiumverbindungen – ein neuer Weg zu Alkyl-bis(cyclopentadienyl)lanthanoiden**

Von Herbert Schumann* und Gerald Jeske

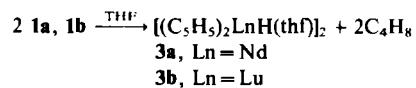
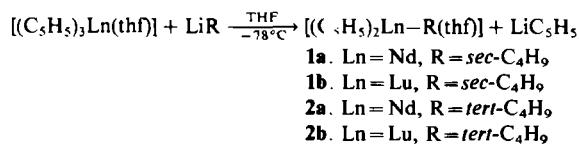
Alkyl-bis(cyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexe sind durch Umsetzung von Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidhalogeniden mit Grignard-Reagentien oder Alkyllithium zugänglich^[1]. Diese Methode ist jedoch auf die Synthese derartiger Verbindungen der Lanthanoide Samarium bis Lutetium beschränkt; es gelang bisher nicht, Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidhalogenide von Lanthan, Cer und Praseodym herzustellen^[2, 3]. Protonsäuren wie 1-Alkine^[4], Blausäure^[5] oder Ameisensäure^[2] reagieren mit Tris(cyclopentadienyl)

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. G. Jeske
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 26. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und durch Sondermittel der TU Berlin unterstützt. – 25. Mitteilung: I. Albrecht, E. Hahn, J. Pickardt, H. Schumann, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.

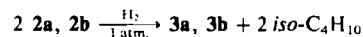
tadienyl)neodym unter Bildung der Bis(cyclopentadienyl)neodym-Derivate $[(C_5H_5)_2NdX]$ ($X = C\equiv CR$, CN, O_2CH), die aber nicht die Möglichkeit bieten, das als Hydrierungskatalysator vielversprechende Bis(cyclopentadienyl)neodymhydrid zu synthetisieren^[6].

Wir fanden nun, daß Tris(cyclopentadienyl)lanthanoide schon unterhalb Raumtemperatur mit *sec*-Butyl- und *tert*-Butyllithium reagieren, wobei neben Cyclopentadienyllithium die Butyl-bis(cyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexe **1** und **2** gebildet werden^[7]. **1a** und **1b** zerfallen bereits bei -30 bzw. $0^\circ C$ unter Bildung von Buten und Bis(cyclopentadienyl)neodym- bzw. -lutetiumhydrid **3a** bzw. **3b**^[8].



THF: Tetrahydrofuran

2a und **2b** reagieren in Toluol bei Raumtemperatur mit Wasserstoff unter Abspaltung von Isobutan und Bildung von **3a** bzw. des bereits auf anderen Wegen zugänglichen **3b**^[9, 10]. **3a**^[11], das in 82% in Form blauer Nadeln anfällt, ist ein vorzüglicher Hydrierungskatalysator für Alkine^[6].



Tris(cyclopentadienyl)neodym reagiert nicht mit $LiCH_3$, $Li-n\text{-}C_4H_9$ ^[12], $LiCH_2SiMe_3$ und $LiCH(SiMe_3)_2$ unter Bildung von Alkyl-bis(cyclopentadienyl)neodym-Komplexen. Tris(cyclopentadienyl)praseodym setzt sich mit *n*-Butyllithium in THF zu $[(C_5H_5)_3Pr-C_4H_9]^-$ um^[13]; die Substitution eines zweiten Cyclopentadienylliganden durch überschüssiges *tert*-Butyllithium gelang uns bisher nicht.

Eingegangen am 15. November,
in veränderter Fassung am 21. Dezember 1984 [Z 1072]

- [1] H. Schumann, *Angew. Chem.* **96** (1984) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 474.
- [2] R. E. Maginn, S. Manastyrskyj, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 672.
- [3] Soeben wurde über die Synthese und Röntgen-Strukturanalyse von $[(C_5H_5)_2NdCl(THF)]_2$ berichtet. - Chen Wenqi, Jin Zhongsheng, Liu Yongsheng, Poster auf dem NATO-ASI „Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry“, Acquafrredda di Maratea, September 1984.
- [4] R. D. Fischer, G. Bielang, *J. Organomet. Chem.* **191** (1980) 61.
- [5] B. Kanellakopoulos, E. Dornberger, H. Billich, *J. Organomet. Chem.* **76** (1974) C 42.
- [6] G. Jeske, H. Lauke, T. J. Marks, H. Mauermann, H. Schumann, unveröffentlicht.
- [7] 2.2 g (5.3 mmol) $[(C_5H_5)_3Nd(THF)]$ werden in 50 mL THF bei $-78^\circ C$ suspendiert und mit 3.6 mL einer 1.5 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Hexan versetzt. Im Verlauf von 6 h läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt dann weitere 6 h. Diese Lösung wird auf 10 mL eingengt und mit 70 mL Ether versetzt. Man filtriert vom ungelösten LiC_5H_5 und kühlt die Lösung auf $-30^\circ C$, wobei 1.6 g (74%) **2a** in grünen Nadeln kristallisiert. $F_p = 42^\circ C$ (Zers.). Charakterisiert durch vollständige Elementaranalysen. $^1\text{H-NMR}$ (C_4D_9O , $25^\circ C$): $\delta(C_5H_5) = 8.84$ (s, 9 H), $\delta(C_5H_5) = -2.76$ (s, 10 H). IR (KBr): 3092 m, 2980 s, 2930 s, 2900 s, 2870 s, 2740 vs, 2720 vs, 2660 s, 1450 m, 1385 m, 1370 w, 1345 w, 1295 w, 1180 w, 1152 w, 1120 w, 1090 m, 1040 s, 1010 s, 915 m, 890 s, 760 vs, 667 w, 470 w, 400 w.
- [8] Für **3b** konnte die dimere Struktur durch eine Röntgen-Strukturanalyse nachgewiesen werden (H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, unveröffentlicht).

- [9] H. Schumann, W. Genthe, *J. Organomet. Chem.* **213** (1981) C 7.
- [10] W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2008.
- [11] 1.3 g (3.2 mmol) **2a** werden in einer Mischung aus 20 mL THF und 50 mL Toluol gelöst und 12 h unter H_2 -Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in wenig THF gelöst. Über Nacht kühlt man die Lösung auf $-50^\circ C$ ab. Dabei kristallisiert 0.9 g (82%) **3a** in blauen Nadeln. Charakterisierung durch vollständige Elementaranalysen. $F_p = 84^\circ C$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (C_4D_9O , $25^\circ C$): $\delta(C_5H_5) = -3.71$ (s, 10 H). IR (KBr): 3080 m, 2950 s, 2870 s, 2700 w, 2400 w, 1440 s, 1380 s, 1310 m, 1200 m, 1040 s, 1010 s, 880 s, 750 s, 615 w, 565 m, 400 m.
- [12] F. Benetollo, G. Bombieri, C. Bisi Castellani, W. Jahn, R. D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **95** (1984) L 7.
- [13] W. Jahn, K. Yünlü, W. Oroschin, H. D. Amberger, R. D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **95** (1984) 85.

Synthese und dynamische Eigenschaften chiraler Heptalene**

Von Klaus Hafner*, Günter L. Knaup, Hans Jörg Lindner und Hans-Christian Flöter

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Mono- und bicyclische nichtbenzoide Systeme mit einem 4n-Perimeter besitzen im Grundzustand lokalisierte Doppelbindungen. Ihre antiaromaticen Strukturen^[1] mit delokalisierten Doppelbindungen sind Übergangszustände auf den Potentialflächen, die die lokalisierten Bindungssysteme miteinander verknüpfen. Die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen der 4nπ-Elektronensysteme Tetra-*tert*-butyl-cyclobutadien^[2a], 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen^[2b], Cyclooctatetraen^[2c] und Heptalen^[2d] stehen damit in Einklang.

Im Gegensatz zu Cyclobutadien und Pentalen zeichnen sich deren höhere Homologe, Cyclooctatetraen und Heptalen, durch einen nichtplanaren Bau aus. Röntgen-Strukturanalysen^[3] von Heptalenderivaten bestätigen eine C_2 -Geometrie des Bicyclus mit zwei in der Bootkonformation anellierten siebengliedrigen Ringen. Nach Oth et al.^[4] sollen beim Heptalen vier axial chirale isodynamische Strukturen über zwei dynamische Prozesse [Doppelbindungsverschiebung (BS) und Ringinversion (RI)] miteinander im Gleichgewicht stehen. Von einem Studium beider Prozesse waren Informationen über deren Übergangszustände und gegebenenfalls auch über die Antiaromatizität des delokalisierten Heptalensystems zu erwarten.

Für die Verschiebung der π -Bindungen im Heptalen ermittelten Vogel et al.^[2d, 5] $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch eine Aktivierungsenergie von 3.5 kcal mol⁻¹ und für dessen 1,6-Dialdehyd und 1,6-Dicarbonsäure-dimethylester eine freie Aktivierungsenthalpie von 9.9 bzw. 14 kcal · mol⁻¹. Klärner^[6] fand für die Isomerisierung der durch Tieftemperaturchromatographie trennbaren Doppelbindungs-isomere des 6,8,10-Trimethyl-1,2-heptalendicarbonsäure-dimethylesters^[7] $\Delta G_{^{13}\text{C}}^{\ddagger} = 21.7$ und 21.0 kcal · mol⁻¹. Für die Ringinversion des Heptalensystems wurden die kinetischen Parameter bisher nicht bestimmt.

Uns gelang es erstmals, bei einem substituierten Heptalen, dem 5,6,8,10-Tetramethyl-1,2-heptalendicarbonsäure-dimethylester^[8], alle vier möglichen Isomere, (M)-1, (P)-1, (M)-2 und (P)-2, in reiner Form zu isolieren und die Kinetik der beiden dynamischen Prozesse dieses Heptalenderivats zu untersuchen.

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Ing. G. L. Knaup, Prof. Dr. H. J. Lindner, Dipl.-Ing. H.-C. Flöter
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse wurden am 10. Oktober 1983 auf dem 4. Gentner Symposium on Chemistry in Nof Ginosar (Israel) vorgetragen (K. H.).