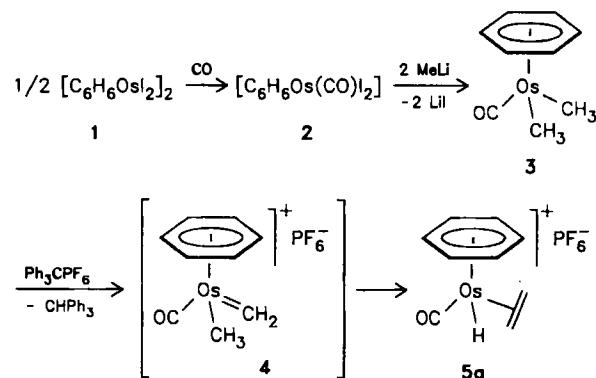


rocyclus. Diese Konformation dürfte bei den *o*-substituierten Arylringen (**6a**, **b**, **7**) besonders stark fixiert sein. Damit ist keine π -Konjugation zwischen Arylring und potentieller Enamin-Doppelbindung möglich.

- [12] R. F. Eizemberger, A. S. Ammons, *Org. Prep. Proced. Int.* 8 (1976) 149.
- [13] Mit Chloroform statt Dichlormethan trennen sich die Phasen beim Extrahieren besser.
- [14] Bei Bedarf kann **8a** durch Niederdruck-Chromatographie abgetrennt werden (Silicagel, Ether/Petrolether = 1/3), doch kann hierbei **6c/d** ge-ringfügig epimerisieren.
- [15] Mit 40 mol-% Eu(fcc), am $^1\text{H-NMR}$ -Signal der Ester-OCH₃-Gruppe er-mittelt (CDCl_3): >95% wurde angenommen, wenn sich die Signale ver-schieben, aber keine Aufspaltung erkennbar ist.

Die Eigenschaften (Farbe, Stabilität, Leitfähigkeit) und spektroskopischen Daten von **5a**^[6] sind denen des früher auf völlig anderem Wege hergestellten Komplexes $[C_6H_5OsH(C_2H_4)PMe_3][PF_6]$ ähnlich^[7]. Wie bei diesem ist NMR-spektroskopisch kein Gleichgewicht mit dem entsprechenden Alkyl-Isomer nachweisbar.

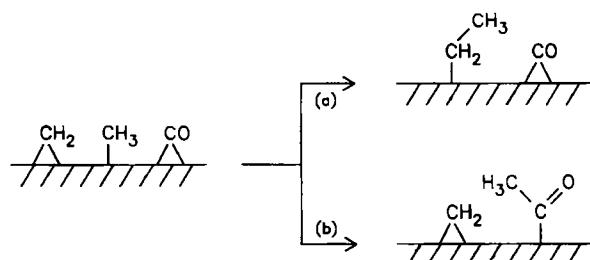


Hydridabspaltung aus $[C_6H_6Os(CO)(CH_3)_2]$:
Wandert eine metallgebundene Methylgruppe
bevorzugt zu einem CO- oder zu einem
CH₂-Liganden?**

Von Karin Roder und Helmut Werner*

Dr. Reinhard Schliebs zum 60. Geburtstag gewidmet

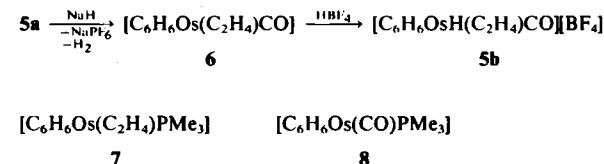
Die mechanistischen Vorstellungen zur Fischer-Tropsch-Synthese gehen davon aus, daß die primäre C—C-Bindungsbildung an der Oberfläche des Katalysators entweder durch Verknüpfung einer CH_3 - mit einer CO- oder mit einer daraus durch Hydrierung entstandenen CH_2 -Gruppe erfolgt^[1]. Für beide Vorgänge gibt es an ein- und zweikernigen Metallkomplexen modellhafte Beispiele^[2,3]. Es blieb bisher jedoch offen, ob der Verknüpfungsschritt (a) oder (b) von Schema 1 bevorzugt abläuft, d. h. welcher der beiden bindungstheoretisch vergleichbaren Liganden CH_2 und CO bei der Anbindung der CH_3 -Gruppe gewinnt.



Schema 1.

Wir haben zur Beantwortung dieser Frage die Verbindung 3 aus 1 hergestellt und mit Ph_3CPF_6 umgesetzt. Dabei entsteht neben CHPh_3 (Nachweis durch $^1\text{H-NMR}$ und MS) ausschließlich der Ethen(hydrido)-Komplex 5a. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen^[4] nehmen wir an, daß das Tritylkation von einer CH_3 -Gruppe von 3 ein Hydrid-Ion eliminiert. Aus der Zwischenstufe 4 bildet sich durch CH_3 -Wanderung (wahrscheinlich nicht durch CH_2 -Insertion!^[3c]) die entsprechende Ethylmetall-Verbindung, aus der dann durch β -H-Verschiebung 5a entsteht. Für eine Radikalbeteiligung bei der Umwandlung von 3 nach 5a (wie sie bei der Bildung von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ aus $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CH}_3)_2]$ und Ph_3CPF_6 nachgewiesen ist^[5]), spricht nichts.

Deprotonierung des Kations von **5a** mit NaH in Tetrahydrofuran (THF) ergibt **6**, den ersten Halbsandwich-Komplex des Typs $[C_6H_6OSLL']$ mit zwei einzähnigen π -Acceptorliganden. Obwohl dadurch die Elektronendichte am Zentralatom geringer als in den vergleichbaren Komplexen **7^[7]** und **8^[8]** ist, lässt sich **6** mit stärkeren Säuren protonieren. Mit HBF₄ (in Ether) entsteht **5b**; NH₄PF₆ reagiert mit **6** nicht. **6** ist also wie **7**, **8** und die Verbindungen $[C_6H_6OSL_2]$ ($L = PPh_3$, P(OMe)₃)^[8] eine Metall-Base, wobei die Stärke der Metall-Basizität etwa derjenigen von $[C_6H_6Ru(C_2H_4)PMe_3]$ und $[C_6Me_6Ru(CO)PMe_3]$ entspricht^[9].



Perutz und **Haddleton et al.**^[10] haben kürzlich ausgehend von den Bis(ethen)-Komplexen $[C_5H_5M(C_2H_4)_2]$ ($M = Rh, Ir$) in Tieftemperatur-Matrizes die zu 6 strukturanalogen Verbindungen $[C_5H_3M(C_2H_4)CO]$ erzeugt und zur C—H-Aktivierung (selbst von Methan) verwendet. Da $[C_6H_6Os(C_2H_4)_2]$ bisher unbekannt ist, läßt sich 6 auf gleiche Weise nicht herstellen. Auch auf dem für 7, 8 und $[C_6H_6OsL_2]$ üblichen Wege^[7,8], d.h. durch Reduktion des entsprechenden Halogenoosmium(II)-Kations mit $NaC_{10}H_8$, gelang die Synthese von 6 bisher nicht. Die Umwandlung von 3 in 6 durch schrittweise Abspaltung eines Hydrid-Ions und eines Protons stellt somit eine sinnvolle Alternative zu den bisher bekannten Synthesemethoden dar und verspricht weitere Anwendungsmöglichkeiten. Die durch diese Studie gewonnene Erkenntnis, daß eine CH_3 -Gruppe leichter mit einer CH_2 - als mit einer CO-Gruppe kuppelt, ist indirekt auch als Bestätigung der bereits von **Fischer** und **Tropsch** geäußerten Vorstellungen über den Wachstumsschritt bei der nach ihnen benannten Synthese anzusehen, der als „Polymerisation von Methylen-Gruppen“ formuliert wurde^[11].

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. K. Roder
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert. *I. Keupp* danken wir für tatkräftige experimentelle Mitarbeit.

Arbeitsvorschriften

2: In einem Schlenk-Rohr mit Gaseinleitungsrohr wird eine Suspension von 1.00 g (0.96 mmol) 1 in 60 mL CH_2Cl_2 mit CO gesättigt. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur unter CO-Atmosphäre wird die Lösung auf ca. 5 mL eingeengt und das Produkt mit Hexan gefällt. Vom roten Niederschlag wird dekantiert; er wird dreimal mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. $\text{Fp} = 197^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute quantitativ.

3: Eine Suspension von 276 mg (0.50 mmol) 2 in 5 mL Benzol wird bei Raumtemperatur langsam mit 3.3 mL einer 0.6 N Lösung von Methylolithium in Ether (4.0 mmol) versetzt. Es bildet sich sehr rasch eine orangebraune Lösung, die 10 min gerührt und im Vakuum zur Trockne gebracht wird. Der Rückstand wird mit wenigen mL Benzol/Hexan (1:1) versetzt und überschüssiges Methylolithium durch vorsichtige Zugabe von wasserhaltigem Al_2O_3 (Aktivitätsstufe V) hydrolysiert. Nach Auftragen der Benzol/Hexan-Lösung auf eine Säule mit Al_2O_3 (Aktivitätsstufe III) wird mit Benzol/Hexan (1:1) eine gelbe Zone eluiert, die 3 enthält. Gelbes mikrokristallines Pulver, $\text{Fp} = 130^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 63%.

5a: Eine Lösung von 75 mg (0.23 mmol) 3 in 3 mL Ether wird bei -78°C tropfenweise mit einer Lösung von 89 mg (0.23 mmol) Ph_3CPF_6 in 3 mL CH_2Cl_2 versetzt. Nach langsamem Erwärmen wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht ein hellbrauner Niederschlag, dessen Bildung durch Zugabe von 15 mL Ether vervollständigt wird. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Rückstand mit Ether und Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 91%.

6: Eine Suspension von 107 mg (0.23 mmol) 5a in 3 mL THF wird bei -78°C mit NaH (ca. 10facher Überschuss) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird 30 min gerührt (Gasentwicklung) und die goldbraue Suspension zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird portionsweise mit 20 mL Benzol/Hexan (1:1) extrahiert, die Lösung filtriert und das Solvens entfernt. Gelbes mikrokristallines Pulver, $\text{Fp} = 98^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 77%. Die Protonierung mit HBF_4 in Ether zu 5b verläuft quantitativ.

Eingegangen am 17. Februar 1987 [Z 2108]

- [1] a) C. K. Roser-DePoorter, *Chem. Rev.* 81 (1981) 447; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117; c) G. Henrici-Olivé, S. Olivé in F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 3, Wiley, New York 1985, Kapitel 9.
- [2] $\text{CO} + \text{CH}_3$: a) A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.* 11 (1973) 87; b) F. Calderazzo, *Angew. Chem.* 89 (1977) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 299; c) E. J. Kuhlmann, J. J. Alexander, *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 195; d) T. C. Flood, *Top. Stereochem.* 12 (1981) 37; e) J. J. Alexander in F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 2, Wiley, New York 1985, Kapitel 5.
- [3] $\text{CH}_2 + \text{CH}_3$: a) R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6181; b) K. Isobe, D. G. Andrews, B. E. Mann, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 809; I. M. Saez, N. J. Meanwell, A. Nutton, K. Isobe, A. Vazquez de Miguel, D. W. Bruce, S. Okeya, D. G. Andrews, P. R. Ashton, I. R. Johnstone, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 1565; c) D. L. Thorn, T. H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5984; D. L. Thorn, *Organometallics* 4 (1985) 192; 5 (1986) 1897; d) J. C. Hayes, G. D. N. Pearson, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4648; e) theoretische Arbeit: H. Berke, R. Hoffmann, *ibid.* 100 (1978) 7224.
- [4] a) H. Kletzin, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 46; b) H. Werner, H. Kletzin, A. Höhn, W. Paul, W. Knaup, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* 306 (1986) 227.
- [5] J. C. Hayes, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5570.
- [6] 2: $M_r = 552$ (MS); IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1992 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (D_6DMSO): $\delta = 6.43$ (s). - 3: $M_r = 328$ (MS); IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1925 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.64$ (s, C_6H_5), 1.07 (s, CH_3). - 5a: IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 2020 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 6.87$ (s, C_6H_5), 3.31 (δ_A) und 2.63 (δ_B , AA'BB'-Spinsystem, $N = 8.0 \text{ Hz}$ (C_2H_4)), 11.97 (s, OsH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 172.94$ (s, CO), 99.61 (s, C_6H_5), 27.22 (s, C_2H_4). - 6: $M_r = 326$ (MS); IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1878 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.80$ (s, C_6H_5), 2.05 (m, vermutlich AA'BB'-System höherer Ordnung, C_2H_4).
- [7] R. Werner, H. Werner, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2074.
- [8] R. Werner, H. Werner, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3781.
- [9] Übersicht: H. Werner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 927.
- [10] a) D. M. Haddleton, R. N. Perutz, S. A. Jackson, R. K. Upmacis, M. Poliakoff, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) C 15; b) D. M. Haddleton, *ibid.* 311 (1986) C 21; c) D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1734.
- [11] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst.-Chem.* 7 (1926) 97; siehe hierzu auch [1].

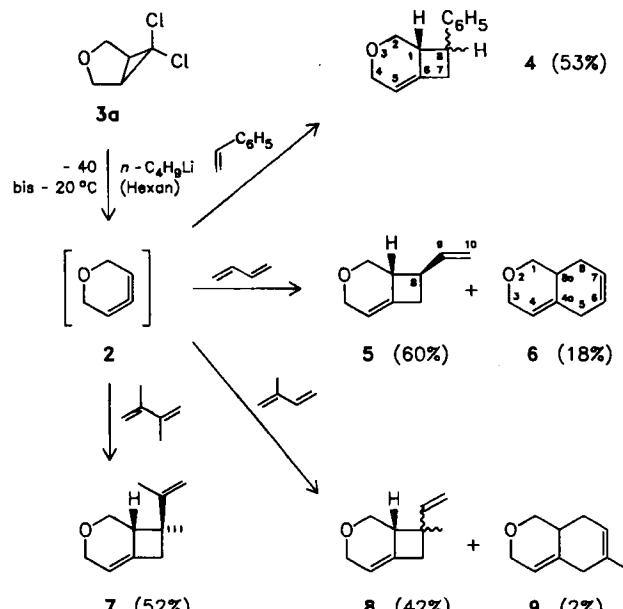
Freisetzung und Abfangreaktionen von 1-Oxa-3,4-cyclohexadien**

Von Michael Schreck und Manfred Christl*

Das kurzlebige 1,2-Cyclohexadien 1, das gespannteste der bisher bekannten monocyclischen Allene, wurde eingehend untersucht^[1]. Viel weniger weiß man über Heteroderivate dieser reaktiven Zwischenstufe, weshalb wir nach einem Zugang zur Titelverbindung 2 suchten. 1 generiert man am besten durch Behandlung von 6,6-Dibromocyclo[3.1.0]hexan mit Methylolithium^[2]. 6,6-Dichlor- 3a^[3] und 6,6-Dibrom-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan 3b^[3a,4] bieten sich daher als Vorstufen für 2 an. Die Umsetzung von 3a^[5] und 3b^[4] mit n-Butyllithium ist beschrieben; allerdings hatte man weder nach Folgeprodukten von 2 gesucht noch welche gefunden^[6]. Mit bewährten Reaktionspartnern^[7] von 1 als Lösungsmittel haben wir jetzt derartige Versuche bei -40 bis -20°C wiederholt und Abfangprodukte von 2 erhalten.



Im Schema 1 sind die Ergebnisse der Reaktionen mit aktivierten acyclischen Alkenen zusammengestellt und die Ausbeuten angegeben. Styrol erbrachte ein 10:1-Gemisch der exo- und endo-8-Phenyl-3-oxabicyclo[4.2.0]oct-5-ene 4. Mit 1,3-Butadien erhielten wir das [2+2]-Cycloaddukt 5 und das [4+2]-Cycloaddukt 6. Isopren lieferte ein 10:1-Gemisch der Diastereomeren [2+2]-Cycloaddukte 8 sowie in geringer Ausbeute das [4+2]-Cycloaddukt 9, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien nur das [2+2]-Cycloaddukt 7 (ausgewählte physikalische Daten siehe Tabelle 1).



Schema 1 [8].

Wie Schema 2 zeigt, ließen sich die 8-Vinyl-3-oxabicyclo[4.2.0]oct-5-ene 5, 7 und 8 durch Erhitzen auf 160-

[*] Prof. Dr. M. Christl, Dr. M. Schreck
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.