

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.

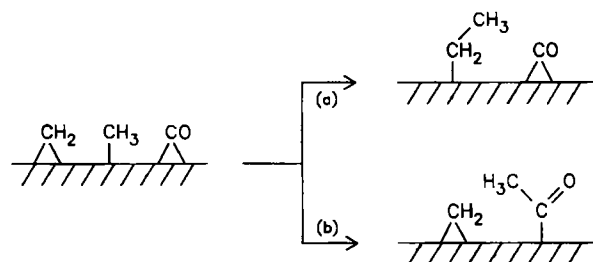
- [12] R. F. Eizemberger, A. S. Ammons, *Org. Prep. Proced. Int.* 8 (1976) 149.
 [13] Mit Chloroform statt Dichlormethan trennen sich die Phasen beim Extrahieren besser.
 [14] Bei Bedarf kann 8a durch Niederdruck-Chromatographie abgetrennt werden (Silicagel, Ether/Petrolether = 1/3), doch kann hierbei 6c/d geringfügig epimerisieren.
 [15] Mit 40 mol-% Eu(tfc)₃ am ¹H-NMR-Signal der Ester-OCH₃-Gruppe ermittelt (CDCl₃); >95% wurde angenommen, wenn sich die Signale verschieben, aber keine Aufspaltung erkennbar ist.

Hydridabspaltung aus [C₆H₆Os(CO)(CH₃)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 CH₃- mit einer CO- oder mit einer daraus durch Hydrierung entstandenen CH₂-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 CH₂ und CO bei der Anbindung der CH₃-Gruppe gewinnt.



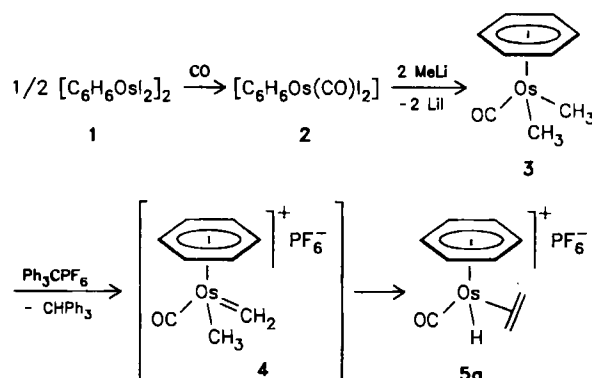
Schema 1.

Wir haben zur Beantwortung dieser Frage die Verbindung 3 aus 1 hergestellt und mit Ph₃CPF₆ umgesetzt. Dabei entsteht neben CHPh₃ (Nachweis durch ¹H-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 CH₃-Gruppe von 3 ein Hydrid-Ion eliminiert. Aus der Zwischenstufe 4 bildet sich durch CH₃-Wanderung (wahrscheinlich nicht durch CH₂-Insertion!^[3e]) 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 [(C₅H₅)₂WH(C₂H₄)]⁺ aus [(C₅H₅)₂W(CH₃)₂] und Ph₃CPF₆ nachgewiesen ist^[5]), spricht nichts.

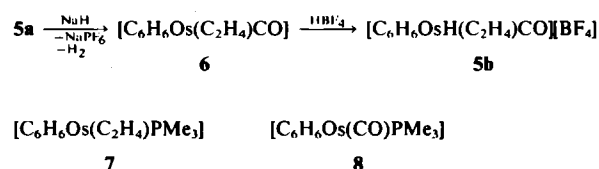
[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. K. Roder
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] 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.

Die Eigenschaften (Farbe, Stabilität, Leitfähigkeit) und spektroskopischen Daten von 5a^[6] sind denen des früher auf völlig anderem Wege hergestellten Komplexes [C₆H₆OsH(C₂H₄)PMe₃][PF₆] ähnlich^[7]. Wie bei diesem ist NMR-spektroskopisch kein Gleichgewicht mit dem entsprechenden Alkyl-Isomer nachweisbar.



Deprotonierung des Kations von 5a mit NaH in Tetrahydrofuran (THF) ergibt 6, den ersten Halbsandwich-Komplex des Typs [C₆H₆OsLL] 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 [C₆H₆OsL₂] (L = PPh₃, P(OMe)₃)^[8] eine Metall-Base, wobei die Stärke der Metall-Basizität etwa derjenigen von [C₆H₆Ru(C₂H₄)PMe₃] und [C₆Me₆Ru(CO)PMe₃] entspricht^[9].



Perutz und Haddleton et al.^[10] haben kürzlich ausgehend von den Bis(ethen)-Komplexen [C₅H₅M(C₂H₄)₂] (M = Rh, Ir) in Tieftemperatur-Matrices die zu 6 strukturanalogen Verbindungen [C₅H₅M(C₂H₄)CO] erzeugt und zur C–H-Aktivierung (selbst von Methan) verwendet. Da [C₆H₆Os(C₂H₄)₂] bisher unbekannt ist, läßt sich 6 auf gleiche Weise nicht herstellen. Auch auf dem für 7, 8 und [C₆H₆OsL₂] üblichen Wege^[7,8], d. h. durch Reduktion des entsprechenden Halogenoosmium(II)-Kations mit NaC₁₀H₈, 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 CH₃-Gruppe leichter mit einer CH₂- 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].

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 eingengt 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_3CPPh_2 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 goldbraune 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. Rofer-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] $\text{CO} + \text{CH}_2$: 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] $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$: 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): $\nu(\text{CO}) = 1992 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 /Dimehtylsulfoxid): $\delta = 6.43$ (s, -3: $M_r = 328$ (MS); IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1925 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 4.64$ (s, C_6H_6), 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_6), 3.31 (δ_A) und 2.63 (δ_B , AA'BB'-Spinsystem, $N = 8.0$ 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_6), 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_6H_6): $\delta = 4.80$ (s, C_6H_6), 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].

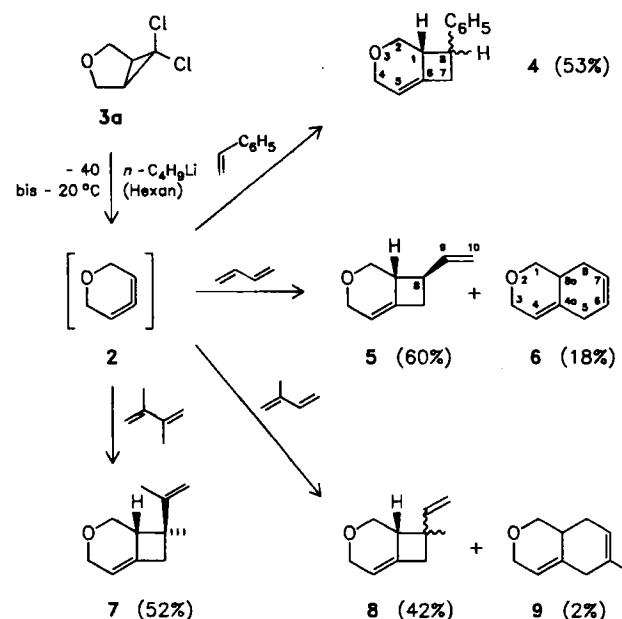
Freisetzung und Abfangreaktionen von 1-Oxa-3,4-cyclohexadien**

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-Dibrombicyclo[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°C

[*] 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.