

Nach chromatographischer Trennung und Kristallisation aus THF erhält man **4** als farblose, mäßig luft- und hydrolyseempfindliche Kristalle. Der Siliciumkomplex des Typs **B** unterscheidet sich prinzipiell von den bekannten analogen Koordinationsverbindungen des Germaniums und Bleis^[2] mit „nackten“ Elementen der Gruppe 14 durch die Vergrößerung der Koordinationszahl des Siliciums von 2 auf 4 und die angenähert tetraedrische Geometrie. Ein Hinweis auf den ungewöhnlichen Bindungszustand des Siliciums ergibt sich bereits aus der erhöhten Kopplungskonstante $^3J(^3\text{P}^1\text{H}) = 23.3 \text{ Hz}^{[4]}$. Die Schwingungsspektren zeigen die für terminale, trigonal-bipyramidal(tbp)-koordinierte $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheiten typischen Banden^[4]. Sowohl für die $\nu_{\text{PO-}}$ als auch für die $\nu_{\text{CO}_{\text{ax}}}$ -Schwingungen werden zwei Banden gleicher Intensität beobachtet; dies ist mit der C_2 -Symmetrie des Komplexes gut vereinbar^[5]. Die Röntgenstrukturanalyse^[6] belegt den Strukturvorschlag (Abb. 1).

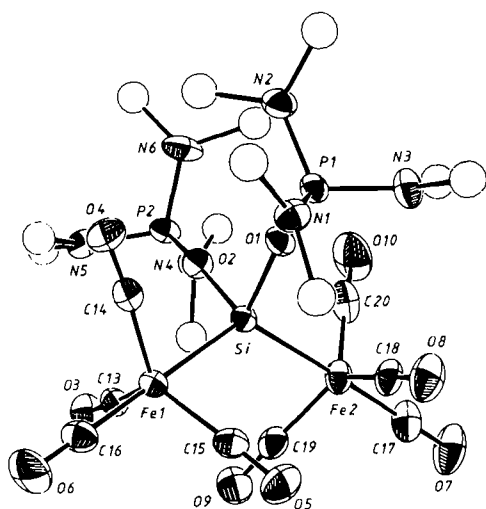
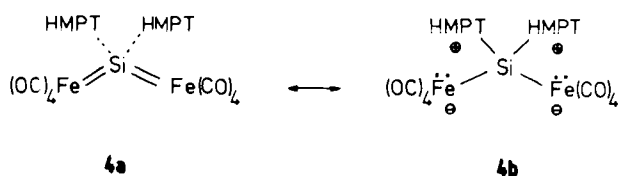


Abb. 1. Struktur von **4**·THF im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%). Methylgruppen mit willkürlichen Radien, ohne H-Atome und ohne THF). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Si-Fe1 2.339(1), Si-Fe2 2.341(1), Si-O1 1.745(2), Si-O2 1.748(3), P1-O1 1.530(2), P2-O2 1.526(3), Fe1-C13 1.769(3), Fe1-C14 1.760(3), Fe1-C15 1.783(4), Fe1-C16 1.788(5), Fe2-C17 1.782(4), Fe2-C18 1.762(4), Fe2-C19 1.787(4), Fe2-C20 1.753(6); Fe1-Si-Fe2 122.6(1), O1-Si-O2 92.1(1), Fe1-Si-O1 110.6(1), Fe1-Si-O2 107.6(1), Fe2-Si-O1 109.2(1), Fe2-Si-O2 110.4(1), Si-O1-P1 160.7(2), Si-O2-P2 167.1(1).

Das Molekül hat angenähert C_2 -Symmetrie, wobei das Siliciumatom an zwei $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmente gebunden ist und axiale Positionen der tbp-konfigurierten Eisenatome besetzt. Lange Donorkontakte zu den Sauerstoffatomen der beiden HMPT-Moleküle vervollständigen eine verzerrt tetraedrische Koordination des Siliciumatoms. Auffallend ist, daß der Winkel Fe1-Si-Fe2 ($122.6(1)^\circ$) deutlich auf Kosten des Winkels O1-Si-O2 ($92.1(1)^\circ$) aufgeweitet ist, während die restlichen Winkel nur wenig von der Tetraedernorm abweichen. Die beiden Fe-Si-Bindungen sind praktisch gleich lang (Si-Fe1 2.339(1), Si-Fe2 2.341(1) Å) und etwas länger als die Si-Fe-„Doppelbindung“ in $[(\text{OC})_4\text{Fe}=\text{Si}(\text{O}t\text{Bu})_2\cdot\text{HMPT}]$ (2.289(2) Å)^[1a]. Die annähernd tetraedrische Koordination und der zumindest teilweise Ausgleich des Elektronenmangels am Siliciumatom



durch die Sauerstoffatome legen einen erheblichen Beitrag der zwitterionischen Grenzstruktur **4b** nahe.

Eingegangen am 14. Januar 1988 [Z 2574]

- [1] a) C. Zybille, G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 669; *Organometallics*, im Druck; b) D. A. Straus, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5872.
- [2] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 52; W. A. Herrmann, H. J. Kneuper, E. Herdtweck, *ibid.* 97 (1985) 1060 bzw. 24 (1985) 1062; W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 451; Arbeiten über polymetallisiertes Silicium: G. Schmid, V. Bätzel, G. Etzrodt, *ibid.* 112 (1976) 345; W. Malisch, H. U. Wekel, I. Grob, F. H. Köhler, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 209.
- [3] **4**: Eine Suspension von 1.04 g (3.0 mmol) **1**·1.4-Dioxan in 100 mL THF wird bei -40°C nacheinander mit 255 mg (1.5 mmol) SiCl_4 und 5 mL HMPT versetzt. Die dunkelrotbraune Mischung wird noch 1 h bei 0°C gerührt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf 10 mL eingeeengt, auf eine wassergekühlte Chromatographiesäule gegeben und mit THF eluiert. Die schnell wandernde, nahezu farblose Fraktion wird gesammelt. In der Kälte bilden sich farblose Kristalle von **4**·THF, 0.41 g (34% Ausbeute).
- [4] **4**·THF: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.0$ ($^3J(^3\text{P}^1\text{H}) = 23.3 \text{ Hz}$, 36 H, HMPT), 1.36, 3.52 (m, je 4 H, THF). IR (KBr): 625, 636 ($\nu_{\text{P-O}}$); 1836 1900 ($\nu_{\text{CO}_{\text{ax}}}$), vs (E); 2011, 2022 ($\nu_{\text{CO}_{\text{eq}}}$) cm^{-1} , s (A_1 , lokale C_{3v} -Symmetrie bezüglich der Si-Fe-Achse). Ein $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum konnte wegen der Schwerlöslichkeit von **4** noch nicht aufgenommen werden. Korrekte Elementaranalyse (C, H, N).
- [5] Zur Diskussion der Rotationsbarrieren bei zu Allen isolobalen Verbindungen mit cumulierter $\text{M}=\text{E}-\text{M}$ -Bindung siehe: N. M. Kostic, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) 337.
- [6] **4**·THF: Syntex-P2₁-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ Å}$, Graphit-Monochromator, $T = -45^\circ\text{C}$. $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{Fe}_2\text{N}_6\text{O}_{11}\text{P}_2\text{Si}$, $M_r = 794.38$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.023(1)$, $b = 10.903(1)$, $c = 18.867(2) \text{ Å}$, $\alpha = 95.94(1)$, $\beta = 95.58(1)$, $\gamma = 115.81(1)^\circ$, $V = 1822.7 \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.447 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.7 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 828$, 6396 unabhängige Reflexe, davon 5816 mit $I \geq 1.0\sigma(I)$ (ω -Scan, $\Delta\omega = 0.9^\circ$, $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.594 \text{ cm}^{-1}$, $+h, \pm k, \pm l$). Lp- und empirische Absorptionskorrektur; Lösung durch direkte Methoden (SHELXS-86); $R(R_w) = 0.047$ (0.052), $w = 1/\sigma^2(F_o)$ (anisotrop, H-Atome konstant, 415 verfeinerte Parameter, SHELX-76). $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = +0.85/-0.67 \text{ e/Å}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52885, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

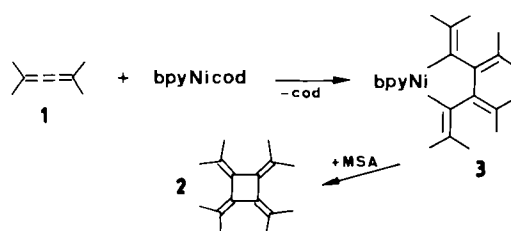
Cobaltkatalysierte Reaktionen von Octamethyl-[4]-radialen sowie von 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien mit Ethen

Von Ludwig Stehling und Günther Wilke*

Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

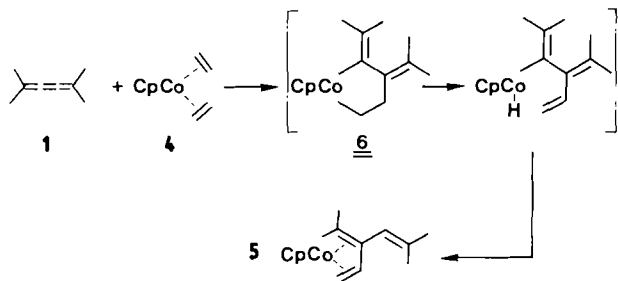
Kürzlich berichteten wir^[1] über die Cyclodimerisation von 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien **1** zu Octamethyl-[4]-radialen **2** an Nickel(0). Das Zwischenprodukt **3** mit Nickelacyclopentanstruktur konnte isoliert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. **3** liefert **2** im Sinne einer reduktiven Eliminierung unter Ringschluß (cod = 1,5-Cyclooctadien, MSA = Maleinsäureanhydrid).

Von der cobaltkatalysierten Pyridinsynthese aus Acetylen und Nitrilen ist bekannt^[2], daß Cobaltacyclopentane

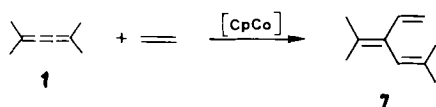


[*] Prof. Dr. G. Wilke, L. Stehling
Max Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

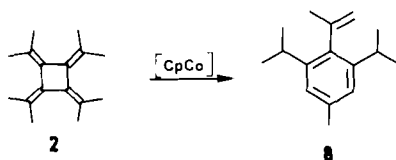
als Zwischenprodukte auftreten. Damit lag es nahe zu prüfen, ob **1** mit $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ **4** einen ähnlichen Komplex wie **3** liefert. Die Komponenten reagieren bei Raumtemperatur im Verhältnis 1:1, und in praktisch quantitativer Ausbeute entsteht **5**, dessen Struktur röntgenographisch ermittelt wurde^[3]. **1** und ein Ethenligand von **4** bilden offenbar zunächst am CpCo -Rest ein Cobaltacyclopentan **6**, das nach β -H-Eliminierung und Wasserstoffübertragung in **5** übergeht.



Unter Ethendruck bei 50°C findet eine katalytische Codimerisation von **1** mit Ethen statt. Dabei wird 2,5-Dimethyl-3-vinyl-2,4-hexadien **7** erhalten, das in **5** als 1,3-Dien gebunden ist; **1** und Ethen vermögen also **7** aus **5** zu verdrängen. Demnach fungiert der CpCo -Rest als katalytisch aktive Spezies.

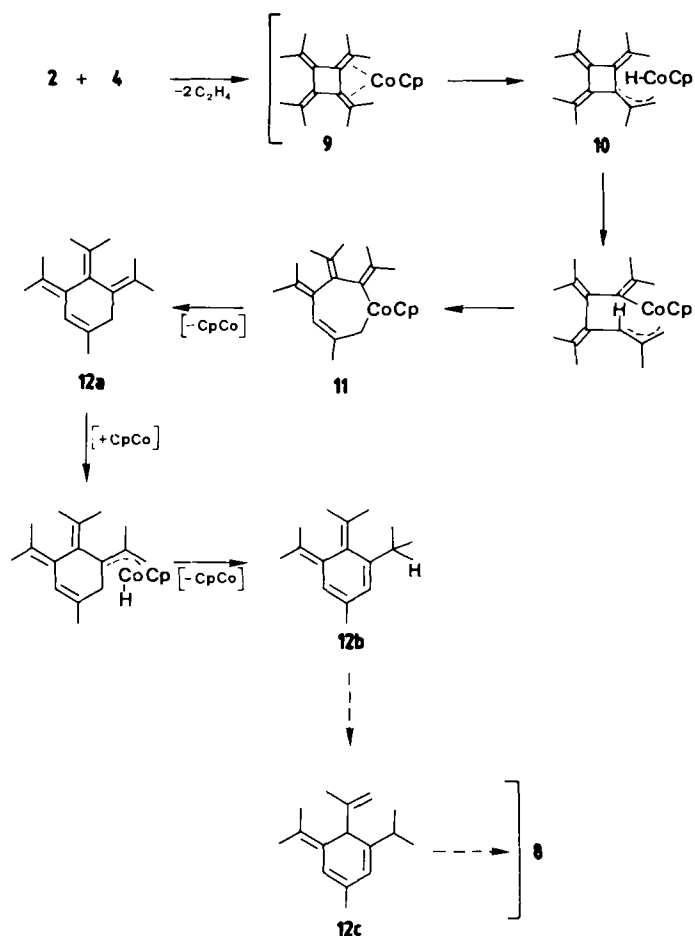


2 läßt sich mit **4** als Katalysator nicht herstellen. Bei Versuchen, **2** mit **4** unter Verdrängung von Ethen umzusetzen, wurde überraschenderweise eine katalytische Umlagerung von **2** zu 2-Isopropenyl-1,3-diisopropyl-5-methylbenzol **8** beobachtet. **8** war bisher nicht bekannt und wurde anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren weitgehend sowie durch eine Kristallstrukturanalyse eindeutig charakterisiert^[3].

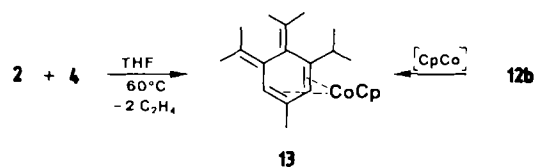


Die katalytische Umlagerung wird vermutlich durch die ursprünglich angestrebte Komplexbildung von **2** unter Bildung von **9** eingeleitet. Die Kristallstruktur von **2**^[3] legt nahe, daß sich H-Atome einer CH_3 -Gruppe von **9** in unmittelbarer Nähe des Co-Atoms befinden müssen, so daß sich sterisch begünstigt ein Allylcobalhydrid **10** bilden kann. Dieses addiert sich jedoch an die benachbarte C—C-Bindung des Vierrings zu einem siebengliedrigen Cobaltacyclus **11**. Folgt jetzt eine reduktive Eliminierung, so entsteht ein Sechsringsderivat **12**, das durch mehrfache cobalt-induzierte 1,3-Wasserstoffverschiebungen in das Aren **8** umgewandelt wird.

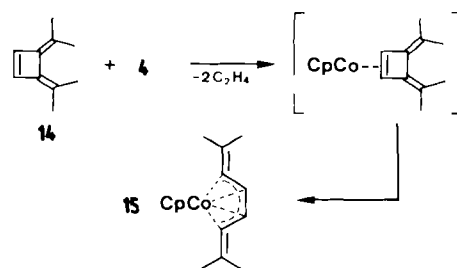
Diese katalytische Umlagerung tritt in Toluol bei 60°C ein. Unter den bisher angewendeten Bedingungen ließen sich keine Zwischenprodukte isolieren; der angegebene Reaktionsablauf kann somit nur als Vorschlag gelten. In THF bei 60°C wird jedoch ein isolierbarer Komplex **13** gebildet^[4], der als Zwischenprodukt angesehen werden kann.



Bemerkenswerterweise reagiert das ebenfalls aus **1** mit Nickel(0) katalytisch herstellbare Dodecamethyl-[6]-radialen unter analogen Bedingungen nicht mit **4**. Die Kristallstruktur von Dodecamethyl-[6]-radialen^[3] zeigt den aus sechs sp^2 -hybridisierten C-Atomen aufgebauten Sechsring in einer Sesselform, da sich benachbarte Isopropyliden-Gruppen gegenseitig sterisch stark behindern und dabei die C=C-Bindungen abdecken, so daß diese für einen Katalysator nicht zugänglich sind.



In diesem Zusammenhang interessierte auch das Verhalten eines Diisopropylidencyclobutens **14**^[5] gegenüber **4**. Bereits bei Raumtemperatur entsteht ein 1:1-Addukt **15**, das anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie einer Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurde^[3]. Nach Verdrängung der Ethenmoleküle und möglicherweise Komplexbildung der Ringdoppelbindung tritt eine oxidative Ad-



dition an die gegenüberliegende Bindung des Ringes ein. Im resultierenden Produkt **15** ist das delokalisierte π -System an den CpCo-Rest η^4 -gebunden.

15 steht damit in einer gewissen Beziehung zu **3**, obwohl in **3** nur zwei der vier Ring-C-Atome an das Ni-Atom gebunden sind.

Arbeitsvorschriften

5: 1.31 g (7.29 mmol) **1** werden unter Argon in 60 mL THF gelöst und bei -78°C mit 20 mL einer THF-Lösung von 0.799 g (7.29 mmol) **4** versetzt. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach 12 h vom THF befreit. Ausbeute: 1.84 g (7.07 mmol, 96.8%) rohes **5**. Umkristallisation aus Ether ergibt 1.4 g (5.38 mmol, 74%) **5**. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 6.38$ (s, 1H), 4.94 (dd, 1H), 4.50 (s, 5H), 1.76 (dd, 1H), 1.74 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.20 (s, 3H), 1.00 (dd, 1H), 0.60 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 134.97, 127.61, 96.78, 81.86, 81.14, 53.18, 32.35, 30.92, 25.77, 23.06, 19.65$. MS: m/z 260 (M^+ , 100%). Die Struktur von **5** wurde röntgenographisch ermittelt^[3].

7: 30 g (277 mmol) **1** und 0.46 g (2.53 mmol) **4** werden in 270 mL THF gelöst und im Autoklaven bei 60 bar Ethen 24 h auf 50°C erwärmt. THF wird bei 0.1 bar und 50°C abgezogen. Laut GC-Analyse enthält der Rückstand 7.82 g (57.8 mmol) **7** neben nicht umgesetztem **1** sowie 5.49 g (33.48 mmol) $\text{C}_{12}\text{-Koh}$ enwasserstofften. Der Umsatz an **1** beträgt 33%; das sind 33 Cycles. **7** wurde durch GC/MS-Kopplung, Hydrierung und MS (m/z 136, M^+ , 45%) charakterisiert.

8: 1.06 g (5.84 mmol) **2** werden in 50 mL Toluol unter Argon gelöst, mit 1.26 g (5.34 mmol) **4** in 20 mL Toluol versetzt und in einer abgeschmolzenen Ampulle 48 h auf 60°C erwärmt. Nach Entfernen des Toluols wird in Hexan aufgenommen und über Silicagel chromatographiert. Sublimation des von Hexan befreiten Eluats ergibt 0.76 g (3.51 mmol, 60%) **8**, das aus Pentan umkristallisiert wird ($F_p = 61^\circ\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 1.20$ (d, 6H), 1.22 (d, 6H), 1.92 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 3.14 (sep, 2H), 4.84 (dq, 1H), 5.21 (dq, 1H), 6.98 (s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 20.6, 21.7, 24.4, 25.6, 26.4, 115.7, 123.9, 136.9, 138.5, 145.2, 146.1$. MS: m/z 216 (M^+ , 56%). Die Werte der C,H-Analyse stimmen mit den berechneten überein. Die Struktur von **8** wurde röntgenographisch eindeutig festgelegt^[3].

15: 171.7 mg (1.28 mmol) **14** und 231.7 mg (1.28 mmol) **4** werden unter Argon in 50 mL Benzol gelöst; das Reaktionsgefäß wird im Verlauf von 4 h bei Raumtemperatur mehrmals leicht evakuiert. Nach Entfernen des Benzols bleiben 270 mg rotbraunes Produkt zurück, das aus Ether bei -78°C goldbraune Kristalle bildet. Ausbeute 110 mg (0.42 mmol, 33%) **15**. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 1.81$ (s, 6H), 1.95 (s, 6H), 4.36 (d, 2H), 4.85 (s, 5H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 23.6, 26.5, 63.4, 82.5, 117.8, 153.1$. Die NMR-Spektren von Rohprodukt und Kristallisat sind identisch. Die Struktur von **15** wurde röntgenographisch bestimmt^[3].

Eingegangen am 14. Dezember 1987,
veränderte Fassung am 14. Januar 1988 [Z 2537]

[1] I. Stehling, G. Wilke, *Angew. Chem.* 97 (1985) 505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 496.

[2] H. Bönemann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 248.

[3] C. Krüger, G. Wilke et al., unveröffentlicht.

[4] M. Yalpani, unveröffentlicht.

[5] D. J. Pasto, D. K. Mitra, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1381.

4-Oxo-2,5-cyclohexadienyliden – ein Carben mit einem stabilen Triplett- und einem metastabilen Singulettzustand?*

Von Wolfram Sander*, Wolfgang Müller und Reiner Sustmann

Von entscheidender Bedeutung in der Carbenchemie ist die Geschwindigkeitskonstante der Singulett-Triplett-Um-

[*] Dr. W. Sander

Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

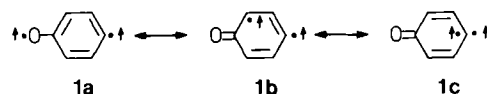
Prof. Dr. R. Sustmann, Dipl.-Chem. W. Müller
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5, D-4300 Essen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Prof. Dr. R. Gleiter für die Unterstützung dieser Arbeit und nützliche Diskussionen.

wandlung (k_{ST}), die in vielen Fällen die Produktverteilung steuert. Eine Untersuchung an Diphenylmethylen ergab einen extrem hohen Wert ($k_{ST} = 3.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) und zeigte, daß die Gleichgewichtseinstellung zwischen den Spinzuständen des Carbens in einem Zeitraum abläuft, der im Vergleich zu den meisten anderen Reaktionen kurz ist^[1].

Wir berichten nun über Erzeugung und Matrixisolierung von 4-Oxo-2,5-cyclohexadienyliden **1**. Dieses Carben kann durch Bestrahlen mit sichtbarem Licht vom stabilen Triplettzustand völlig reversibel in einen metastabilen Singulettzustand übergeführt werden. Die langsame thermische Rückumwandlung dieser metastabilen Verbindung zu **1** weist bei tiefen Temperaturen (9–60 K) einen ausgeprägten Effekt externer Schweratome auf.

Das Carben **1** wurde in festem Argon bei 9 K durch Bestrahlen von 4-Diazo-2,5-cyclohexadienon **3**^[2] mit sichtbarem Licht ($\lambda > 495 \text{ nm}$, 30 min) erzeugt. IR-, UV- und ESR-Spektren von **1** sind mit einer elektronischen Struktur in Einklang, die sich mit den Resonanzstrukturen **1a–c** beschreiben läßt^[3].



Im IR-Spektrum von **1** befindet sich die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbande bei 1496 cm^{-1} (Tabelle 1); dies weist darauf hin, daß die Bindungsordnung der CO-Bindung wesentlich kleiner als 2 ist. Im UV/VIS-Spektrum^[3] findet man im langwelligen Bereich eine für Triplettcarbene typische Absorptionsbande^[4] mittlerer Intensität [UV (Ar, 10 K): $\lambda = 508, 521, 535, 551, 566 \text{ nm}$]. Das ESR-Spektrum von **1** in Argon bei 23 K stimmt gut mit dem Spektrum überein, das von einer Pulverprobe bei 4 K erhalten wurde^[5].

Tabelle 1. IR-spektroskopische Daten von **1**, $[\text{D}_4]\text{-1}$, **2** und $[\text{D}_4]\text{-2}$ in einer Argonmatrix bei 9 K.

1	$[\text{D}_4]\text{-1}$	2	$[\text{D}_4]\text{-2}$
1496 s	1487	1720 s	1718
1375 m	1298	1713 vs	1709
1362 w		1679 w	1652
1260 m		1663 w	
1076 m		1520 w	
937 w	929	1305 w	1157
819 s	706	1005 m	
		896 w	876
		892 w	826
		843 m	816
		799 m	766
		741 m	
		583 s	493

Das Carben **1** zeigt die für ein Triplettcarben typische Tieftemperaturchemie. Erwärmt man eine Matrix, die sowohl **1** als auch Kohlenmonoxid (1% in Ar) enthält, auf 35 K (Erweichungstemperatur der Argonmatrix), so entsteht ein Ketoketen, dem die Struktur **4** [IR (Ar, 10 K): $\bar{\nu} = 2110 \text{ s}, 1635 \text{ s}, 1158 \text{ m}, 851 \text{ m}, 707 \text{ m cm}^{-1}$] zugeordnet wird. In einer mit 1% O_2 dotierten Argonmatrix bildet sich unter den gleichen Bedingungen *p*-Benzochinon-*O*-oxid **5**^[3].

Belichtet man **1** mit der Wellenlänge seines langwelligen Übergangs ($543 \pm 10 \text{ nm}$ -Interferenzfilter, 500W-Quecksilberhochdrucklampe), so läßt sich eine neue Spezies **2** nachweisen (Tabelle 1, Abb. 1) (UV: $\lambda = 440$ (br), 337 nm). Nach mehrstündigem Bestrahlen hat sich **1** zu mehr als