

Als neuartiges Strukturelement weist **2** $[\text{Cu}_3\text{PRR}']$ -Einheiten ($\text{R} = i\text{Pr}$, $\text{R}' = \text{CH}_2$) mit verzerrt trigonal-bipyramidaler Ligandenanordnung an den P-Atomen auf. Zwei C-Atome sowie ein Cu-Atom bilden hierbei zusammen mit dem P-Atom eine Koordinationsebene. Die beiden „axialen“ P–Cu-Bindungen sind gegeneinander in Richtung auf die „äquatoriale“ P–Cu-Bindung geneigt (Abb. 2). Die in **2** vorliegende μ_3 -Koordinations sekundärer Phosphidoliganden PRR' wurde bislang nur im Falle des von uns kürzlich beschriebenen Komplexes **3** gefunden.

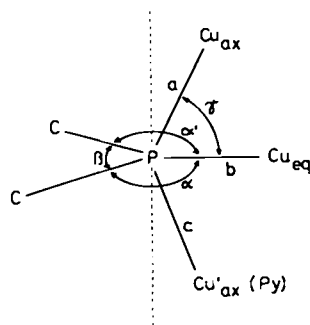
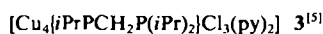
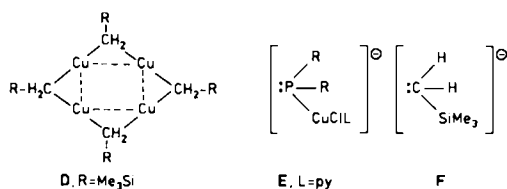


Abb. 2. μ_3 -PRR'-Gruppierung: Mittelwerte $\bar{a} = 233.1$ pm, $\bar{b} = 232.9$ pm, $\bar{c} = 226.0$ pm; $\bar{\alpha} = 128.3^\circ$, $\bar{\alpha}' = 128.5^\circ$, $\bar{\beta} = 103.1^\circ$, $\bar{\gamma} = 67.0^\circ$.

Für die Bindung der drei Cu^{I} -Ionen in den $[\text{Cu}_3\text{PRR}']$ -Einheiten stehen nur zwei Elektronenpaare zur Verfügung. Verwendet man jeweils eines zur Koordination der exocyclischen $\text{CuCl}(\text{py})_x$ -Gruppen ($x = 1, 2$), so verbleibt noch ein Elektronenpaar zur Verknüpfung der vier Cu^{I} -Ionen im zentralen achteckförmigen Ring. Analoge Bindungsverhältnisse liegen im Elektronenmangelsystem der Organokupfer(I)-Verbindungen des Typs **D**^[6] vor, bei denen statt der $[\text{PRR}'\text{CuCl}]^{\ominus}$ -Einheiten **E** die isoelektronischen Liganden $[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]^{\ominus}$ **F** als Brücken fungieren.



In Übereinstimmung mit dieser formalen Beschreibung der Cu–P-Bindung im $[\text{Cu}_4(\text{PCH}_2\text{P})_2]$ -Kern von **2** als Elektronenmangelbindung sind die endocyclischen Cu–P-Abstände (\bar{a} , \bar{b} , Abb. 2) bis zu 10 pm länger als die exocyclischen $(\text{Cu}(n)–\text{P}(n))$; $n = 2, 4, 6, 8$; \bar{c} , Abb. 2).

Die beiden orthogonalen PCP-Brücken in **2** binden die acht Cu^{I} -Ionen in engem Abstand und schaffen damit die Voraussetzung für eine attraktive Wechselwirkung der $3d^{10}$ -Systeme^[6]. Die Abstände der PRR'-verbrückten Cu-Atome (265.0(2)–247.1(1) pm) sind dementsprechend kurz und ähneln denen in Kupfer (255.6 pm)^[7]. In $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ **4** mit μ_2 -PPh₂-Brücken dagegen ist der Abstand der Cu-Atome mit 333.0(1) pm erheblich größer^[8].

Mit **2** und **3** wird die geringe Zahl der bislang strukturell charakterisierten Phosphidokomplexe der Münzmetalle um Beispiele mit neuartiger Bindungssituation an den PRR'-Brücken erweitert. **2** ist die erste Clusterverbindung der Übergangsmetalle, die aus $\text{M}_3\text{PRR}'$ -Einheiten aufgebaut ist.

Arbeitsvorschrift

In die auf 0°C gekühlte Lösung von 3.96 g (40 mmol) CuCl und 6.32 g (80 mmol) Pyridin in 10 mL Acetonitril werden innerhalb von 10 min 3.08 g (10 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})i\text{PrPCH}_2\text{P}i\text{Pr}(\text{SiMe}_3)_2$ getropft. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt. Dabei fallen gelbe Kristalle von **2** aus, die abgesaugt und mit 2 mL kaltem (0°C) Acetonitril gewaschen werden. Ausbeute 3.71 g (54%). Aus der Reaktionslösung läßt sich weiteres **2** isolieren.

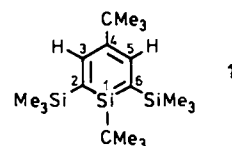
Eingegangen am 5. Januar,
veränderte Fassung am 9. März 1988 [Z 2564]

- [1] S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3400.
- [2] D. J. Brauer, G. Hasselkuß, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Z. Naturforsch. B* **40** (1985) 961.
- [3] F. Gol, G. Hasselkuß, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Z. Naturforsch. B* **43** (1988) 31.
- [4] Monoklin, $P2_1/c$, $a = 14.055(3)$, $b = 17.252(4)$, $c = 21.673(4)$ Å, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 93.42(2)^\circ$, $V = 5245.7(34)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.73$ g cm⁻³; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Scanbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 6725 gemessene Reflexe, 4315 beobachtet ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$), $R = 0.054$, $R_w = 0.047$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53201, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Wichtige Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel $^\circ$: Cu1–Cu5 265.0(2), Cu1–Cu6 256.6(2), Cu1–Cu7 251.7(2), Cu4–Cu7 253.7(2), Cu2–Cu5 247.1(2), Cu3–Cu5 256.2(2), Cu3–Cu7 259.9(2), Cu3–Cu8 251.6(2), P2–Cu2 225.5(3), P2–Cu3 234.2(3), P2–Cu5 231.7(3), P4–Cu1 234.7(3), P4–Cu4 223.8(3), P4–Cu7 234.5(3), P6–Cu1 229.4(3), P6–Cu5 231.8(3), P6–Cu6 228.9(3), P8–Cu3 236.2(3), P8–Cu7 231.7(3), P8–Cu8 226.0(3); Cu2–P2–Cu5 65.4(7), Cu5–P2–Cu3 66.72(7), Cu2–P2–Cu3 128.1(1), Cu5–P2–C11 129.1(3), Cu5–P2–C12 126.7(3), C11–P2–C12 104.2(4).
- [5] D. J. Brauer, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [6] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2187.
- [7] L. E. Sutton in: *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement 1956–1959*, Chem. Soc. Spec. Publ. No. 18, The Chemical Society, London 1965, S. 59.
- [8] T. Graser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **111** (1978) 516; G. van Koten, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **159** (1978) 441.

1,4-Di-*tert*-butyl-2,6-bis(trimethylsilyl)silabenzol, das erste in Lösung bis -100°C stabile Silabenzol

Von G. Märkl* und W. Schlosser

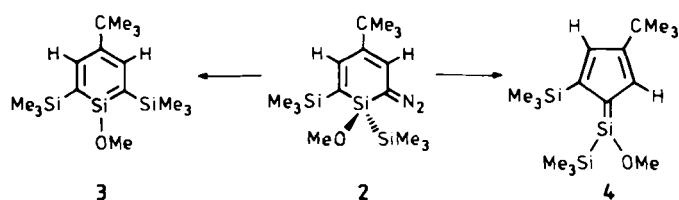
Im Gegensatz zu den von A. G. Brook et al.^[1] und N. Wiberg et al.^[2] in den letzten Jahren dargestellten, kinetisch stabilisierten Silaethenen, die unter Schutzgas selbst bei Raumtemperatur beständig sind, sind vergleichbar stabile Silabenzolderivate bis heute nicht bekannt. In einer Argon-Matrix bei 10 K konnten Silabenzol und 1-Methylsilabenzol^[3–5] spektroskopisch charakterisiert werden. 1-Methylsilabenzol^[6] und 1,4-Di-*tert*-butyl-silabenzol^[7] wurden durch Abfangreaktionen mit Hexafluorbutin^[6] bzw. 1,3-Dienen^[7] und durch Dimerenbildung^[7] nachgewiesen. Wir berichten hier über 1,4-Di-*tert*-butyl-2,6-bis(trimethylsilyl)silabenzol **1**, das bis ca. -100°C stabil ist.



Vor kurzem beschrieben wir die photochemische und thermische N_2 -Eliminierung aus 6-Diazo-1-methoxy-1,2-bis(trimethylsilyl)-4-*tert*-butyl-1-sila-2,4-cyclohexadien **2**^[8a]. Wir postulierten, daß das primär entstehende Carben unter 1,2-Silylverschiebung in das Silabenzol **3** und unter

[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. W. Schlosser
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Skelettlagerung in das Silafulven 4 umlagert, die als reaktive Zwischenstufen z. B. mit Methanol bzw. 2,3-Dimethylbutadien abgefangen werden können.



Wir untersuchten nun das photochemische Verhalten der aus 1,4-Di-*tert*-butyl-1,2-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien **5**^[8b] über die Lithiumverbindung in 5–10% Ausbeute zugänglichen Diazoverbindung **6**. Belichtung von **6** (3 h) bei Raumtemperatur in wasserfreiem Methanol/THF (1/1) bei -78°C mit einer Halogenlampe ($\lambda > 410\text{ nm}$) liefert unter N_2 -Abspaltung nach chromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel 60 mit Petrolether/Benzol (6/1) das 1-*tert*-Butyl-1-methoxy-silacyclohexadien **8** (45%). Dessen Bildung kann nur so interpretiert werden, daß das intermediär aus **6** entstehende Carben **7** sofort in einer 1,2- Me_3Si -Verschiebung zum Silabenzol **1** weiterreagiert, das durch Addition von Methanol das *syn*-Addukt **8** ergibt. Die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften von **5**, **6** und **8** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

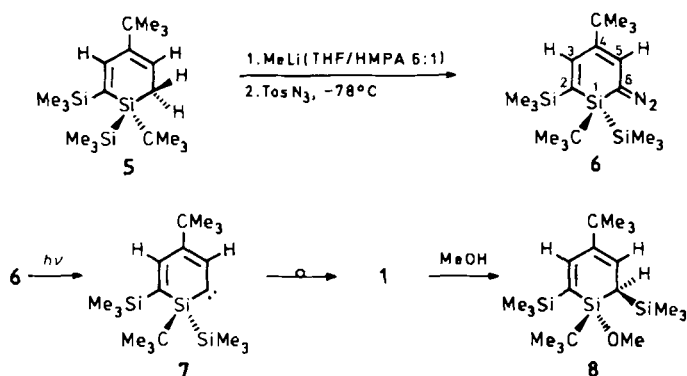


Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten von **5**, **6** und **8**.

5: Farbloses Öl, $K_p = 160^{\circ}\text{C}/0.01\text{ Torr}$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , δ -Werte): 1- und 2- SiMe_3 : 0.12 (s), 0.15 (s), 1- und 4- CMe_3 : 0.91 (s), 1.04 (s), H-6: 1.57 (d), $J(\text{H-5}/\text{H-6}) = 6.9\text{ Hz}$, H-5: 5.84 (dd), $J(\text{H-3}/\text{H-5}) = 1.6\text{ Hz}$, H-3: 7.25 (d); MS (70 eV), M^+ : $m/z = 352$ (6%), $[M - \text{CH}_3]^+$: 337 (4%), $[M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$: 295 (80%), $[295 - \text{SiMe}_3]^+$: 222 (25%), $[\text{SiMe}_3]^+$: 73 (100%)

6: Nicht destillierbares, viskoses rotes Öl; IR (Film): $\nu(\text{C}=\text{N}_2) = 2050\text{ cm}^{-1}$; UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 380\text{ nm}$; $^1\text{H-NMR}$: 1- und 2- SiMe_3 : 0.20 (s), 0.27 (s), 1- und 4- CMe_3 : 1.10 (s), 1.11 (s), H-5: 6.14 (d), $J(\text{H-3}/\text{H-5}) = 1.5\text{ Hz}$, H-3: 7.41 (d); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): C-3: 151.9, C-2: 137.9, C-4: 128.1 (137.9), C-5: 116.5, C-6: 24.6, CMe_3 : 35.6, 26.4, SiMe_3 : 1.3, 1.0 [10]; MS: m^+ : $m/z = 378$ (2%), $[M - \text{N}_2]^+$: 350 (5%), $[350 - \text{CH}_3]^+$: 335 (12%), $[350 - \text{C}_4\text{H}_9]^+$: 293 (80%), $[\text{SiMe}_3]^+$: 73 (100%)

8: Farbloses Öl, $K_p = 180^{\circ}\text{C}/0.01\text{ Torr}$; $^1\text{H-NMR}$: 2- und 6- SiMe_3 : 0.13 (s), 0.18 (s), 1- und 4- CMe_3 : 0.90 (s), 1.07 (s), H-6: 1.35 (d), $J(\text{H-5}/\text{H-6}) = 4.0\text{ Hz}$, H-5: 5.81 (dd), $J(\text{H-3}/\text{H-5}) = 2.0\text{ Hz}$, H-3: 7.31 (d), OCH_3 : 3.41 (s); MS: M^+ : $m/z = 382$ (8%), $[M - \text{CH}_3]^+$: 367 (6%), $[M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$: 325 (100%), $[M - \text{Me}_3\text{SiOMe}]^+$: 278 (30%), $[278 - \text{C}_4\text{H}_9]^+$: 221 (41%)

Während das aus 4-Diazo-1,1-dimethyl-1-sila-2,5-cyclohexadien durch Thermolyse bei 400°C erzeugte Carben nicht – unter 1,4-Methylverschiebung – in 1,4-Dimethylsilabenzol umlagert, sondern zum Ethenderivat dimerisiert^[9], bewirkt in **7** die große Wanderungstendenz des Silylrestes die Umlagerung zum Silabenzol **1**.

Nach 3 h Belichten von **6** in einer Trapp-Mischung (THF/Ether/Petrolether 4/1/1) bei -110°C bis -120°C liefert die Reaktionslösung bei Zugabe von Methanol auch 30 und 60 min nach beendeter N_2 -Abspaltung in 35–40% Ausbeute das Methanol-Addukt **8**. Da **8** auch nach 4–5 h Belichten noch in fast gleicher Ausbeute gebildet wird, ist eine sich anschließende, schnelle photochemische Folgereaktion von **1** unter diesen Bedingungen auszuschließen. Da **8** aus **6** auch in Gegenwart von Methanol nur in 45% Ausbeute gebildet wird, muß man annehmen, daß bei der Belichtung von **6** noch andere Produkte entstehen, die bislang nicht isoliert werden konnten. Die Belichtung von **6** in THF ohne Abfangreagentien liefert bei 25°C , 0°C , -30°C und -60°C keine definierten Produkte; nachträgliche Zugabe von Methanol zu den belichteten Lösungen führt nicht mehr zum Addukt **8**.

Die Annahme, daß das Silabenzol **1** bis ca. -100°C stabil ist, läßt sich durch Tieftemperatur-Spektroskopie erhärten. Das $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum der Diazoverbindung **6** in der Trapp-Mischung bei -100°C zeigt drei Signale bei $\delta = -2.6$ und -15.3 (Me_3Si) sowie bei $\delta = -24.8$ (Ring-Si). Bei Belichtung von **6** in einer Trapp-Mischung ($c \approx 60\text{ mg/mL}$) unter Reinststickstoff im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei -110°C bis -120°C verschwinden die $^{29}\text{Si-NMR}$ -Signale von **6** innerhalb von 3 h; ein neues Signal bei $\delta = -17.8$ wird den SiMe_3 -Substituenten in 2,6-Stellung, eines bei $\delta = +26.8$ dem sp^2 -Ring-Si-Atom des Silabenzols **1** zugeordnet. Beim Aufwärmen der Lösung verschwinden diese Signale bis -70°C . Bei Zugabe von Methanol zur NMR-Meßlösung bei $T \leq -110^{\circ}\text{C}$ wird wiederum das Methanol-Addukt **8** in 40% Ausbeute erhalten. Die $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte für acyclische Silaalkene^[11] in C_6D_6 liegen zwischen $\delta = +40$ und $\delta = +144$; es scheint aber, daß THF als Donorligand am sp^2 -Silicium zu einer Hochfeldverschiebung von dessen Signal führt. So liegt z. B. das $^{29}\text{Si-NMR}$ -Signal für den Silandiyl-Komplex $[(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{Si}(\text{O}t\text{Bu})_2\cdot\text{Do}]$ bei $\delta = 7.1$ ($\text{Do} = \text{HMPT}$) und $\delta = -9.4$ ($\text{Do} = \text{THF}$)^[12].

In dem bei ca. -105°C aufgenommenen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind nach 3 h Belichten der Lösung von **6** ($c \approx 70\text{ mg/mL}$) die Signale des Edukts ebenfalls weitgehend verschwunden; für C-2 bis C-5 treten neue Signale auf, die wir aufgrund von off-Resonanz-Messungen den Ring-C-Atomen von **1** wie folgt zuordnen ($[\text{D}_8]\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}/\text{Petrolether}$): $\delta = 166.8$ (C-3, C-5), 126.0 (139.5) (C-2, C-6), 139.5 (126.0) C-4^[13,14]. Beim kurzzeitigen Aufwärmen der Lösung auf -10°C verschwinden diese Signale^[15].

Im IR-Spektrum von **6** (Trapp-Mischung, $c = 3\text{ mg/mL}$, Schichtdicke 0.2 mm) bei -120°C ist die $\text{C}=\text{N}_2$ -Schwingung bei 2050 cm^{-1} nach 6 min Belichtung praktisch verschwunden. Im UV-Spektrum (HBO 200, Monochromator) ist nach dieser Zeit – unter den gleichen Meßbedingungen – die Absorptionsbande von **6** bei 380 nm verschwunden; die im gleichen Wellenlängenbereich für **1** zu erwartende Absorptionsbande wird aber nicht beobachtet^[16]. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von G. Maier et al.^[4], nach denen die Absorptionsbanden des Silabenzols selbst in einer Argon-Matrix bei 10 K nach kurzer Belichtung verschwinden.

Bei einer gegenüber den ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Messungen bis zu 100fach geringeren Konzentration an **6** können mögliche photochemische Folgeschritte oder Reaktionen mit Spuren von Feuchtigkeit oder Sauerstoff (bei Belichtungszeiten von 6 min) zum völligen Abbau von **1** führen. Beim Belichten von **6** in einer 1cm-Küvette verschwindet die Absorptionsbande bei 375–390 nm bei -120°C wesentlich langsamer als bei Raumtemperatur. Daß die mit dem Abbau von **6** zurückgehende Extinktion durch den

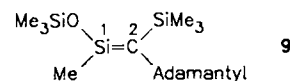
Aufbau von **1** kompensiert wird, zeigt das Auftauen der bei -120°C 5 min belichteten Lösung von **6**: Mit steigen der Temperatur geht die Extinktion der Bande rasch zurück. Dieser Befund ist so zu deuten, daß in den bis zu 5 min belichteten Lösungen von **6** die breite Absorptionsbande bei 375–390 nm durch das gleichzeitige Vorliegen von **1** und **6** verursacht wird.

Aus diesen Befunden können wir folgern, daß das photochemisch aus **6** erhaltliche Silabenzol **1** bis etwa -100°C stabil ist. Oberhalb dieser Temperatur lassen sich bei Abwesenheit von Abfangreagentien keine definierten Folgeprodukte von **1** mehr isolieren. Eine Dimerenbildung wie beim kurzlebigen 1,4-Di-*tert*-butyl-silabenzol^[7] wird bei **1** – wohl aus sterischen Gründen – nicht beobachtet.

Vor einiger Zeit wurde anhand von MO-Rechnungen^[17] die Möglichkeit einer photochemischen Valenzisomerisierung von Silabenzol zum Dewar-Silabenzol diskutiert. Die Annahme, daß in der Matrix erzeugtes Silabenzol und Silatoluol bereits nach kurzem Belichten zu Sila-Dewar-Benzol bzw. dessen Methylderivat isomerisieren^[4], wird durch unsere Ergebnisse zwar nicht widerlegt, die Folgereaktionen müssen aber bei unseren Bedingungen so langsam sein, daß sich **1** in dem für die NMR-Messungen notwendigen Konzentrationsbereich bei -100°C noch eindeutig nachweisen läßt. Für ein Dewar-Isomer von **1** wären in Analogie zu den Werten bekannter Silacyclobutene und Silacyclopreno $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte von -50 bis -100 zu erwarten^[18]. Es überrascht, daß selbst Silabenzolderivate, die kinetisch stark stabilisiert sein sollten, bei Raumtemperatur nicht stabil sind.

Eingegangen am 13. Januar,
ergänzte Fassungen am 4. März und am 25. April 1988 [Z 2572]

- [1] A. G. Brook, A. Abdesaken, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 246.
- [2] N. Wiberg, G. Wagner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1027; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1005.
- [3] B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 51.
- [4] G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 52; G. Maier, G. Mihm, R. Baumgärtner, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2337.
- [5] H. Bock, R. A. Bowling, B. Solouki, T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 429; C. L. Kreil, O. L. Chapman, G. T. Burns, T. J. Barton, *ibid.* 102 (1980) 841.
- [6] T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5246.
- [7] G. Märkl, P. Hofmeister, *Angew. Chem.* 91 (1979) 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 789.
- [8] a) G. Märkl, W. Schlosser, W. S. Sheldrick, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 467; b) W. Schlosser, *Dissertation*, Universität Regensburg 1988.
- [9] T. J. Barton, D. S. Banasiak, *J. Organomet. Chem.* 157 (1978) 255.
- [10] Die Zuordnung wird durch einen Vergleich mit den ^{13}C -NMR-Spektren von 1-Sila-2,5-cyclohexadienen und 1-Sila-2,4-cyclohexadien (G. Märkl, C. Soper, P. Hofmeister, H. Baier, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) 305; P. Jutzi, G. Otto, T. Wippermann, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1885; siehe auch [8b]) gestützt. In der Trapp-Mischung bei -105°C sind die δ -Werte für C-2 bis C-5 nur geringfügig verschieden.
- [11] A. G. Brook, K. M. Baines *Adv. Organomet. Chem.* 25 (1986) 1.
- [12] C. Zybail, G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 669.
- [13] Die übrigen Signale fallen in den Bereich der Solvenssignale; ein für Vergleichszwecke heranzuziehendes Silaalken ist **9**, bei dem das C-2-Signal bei $\delta = 118.1$ liegt [11].



- [14] Nach weiterem einstündigen Belichten bei -110°C bis -120°C sind die Signale des Edukts verschwunden, die Intensität der Signale von **1** ist größer geworden.

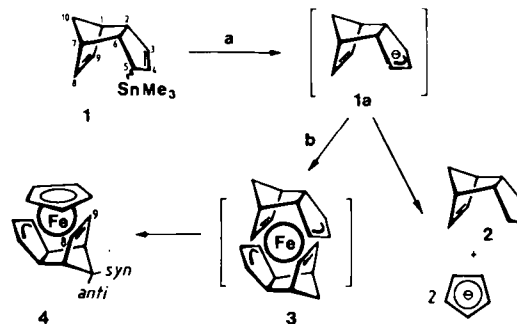
- [15] Es treten zehn neue Signale bei $\delta = 126$ –163 auf, die nach 16 h bei 0°C ebenfalls zugunsten breiter, unspezifischer Signale verschwinden. Ein bei der Tieftemperatur-Belichtung auftretendes weiteres Signal bei $\delta = 150.5$ bleibt auch bei 0°C bestehen und läßt auf die photochemische Bildung eines stabilen Produkts neben **1** schließen.
- [16] Wir danken Prof. Dr. G. Maier und Dr. H. P. Reisenauer für die Tieftemperatur-UV- und IR-Messungen.
- [17] J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, R. O. W. Baumgärtner, M. T. Reetz, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3453.
- [18] D. Seyferth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 123.

Blockieren der Retro-Diels-Alder-Reaktion durch Komplexbildung:

η^5 -Cyclopentadienyl(η^5 -dicyclopentadienyl)eisen**

Von Janet Blümel, Frank H. Köhler*, Gerhard Müller und Dallas L. Wilkinson

Die Retro-Diels-Alder-Reaktion gehört zum Repertoire^[1] des präparativ arbeitenden Chemikers; zugleich wird intensiv an ihrer Verbesserung gearbeitet, z. B. um die üblichen drastischen Bedingungen der Pyrolyse zu umgehen. Jüngste chemische Maßnahmen sind die Beschleunigung der Reaktion durch den Einbau von Silylgruppen^[2a], durch saure Katalyse in der Aza-Variante^[2b] und durch Verringerung der Molekülspannung^[2c] oder der Basizität^[2d–k] beim Gang vom Edukt zu den Produkten. Was die letzte Variante angeht, so haben wir unlängst gefunden, daß die Retro-Diels-Alder-Reaktion sogar zu schnell verlaufen kann, um die eigentliche Startverbindung zu beobachten^[3]. So führt die Reaktion des stannylierten Dicyclopentadiens **1** mit Methylolithium selbst bei -78°C zu Dicyclopentadien **2** und Cyclopentadienyllithium. Die vermutete Zwischenstufe **1a** konnten wir bisher nicht nachweisen.



Schema 1. a) MeLi/Et₂O, THF, -78°C ; b) Fe₂Cl₄(THF)₃, -78 – -25°C ; die Gegenionen sind Li⁺.

Wir fanden jetzt, daß sich **1a** durch solvatisiertes Eisen(II)-chlorid abfangen läßt, wobei die Titelverbindung η^5 -Cyclopentadienyl(η^5 -dicyclopentadienyl)eisen^[4] **4** als einzige isolierbare Eisenspezies in 20% Ausbeute (nicht optimiert, bezogen auf **1**) entsteht (Schema 1). Die Identität von **4** folgt aus der korrekten Elementaranalyse und spektroskopischen Daten^[5]. Wichtige Punkte sind: Die Zahl der NMR-Signale entspricht C_s-Symmetrie in Lösung. Die $\delta(^1\text{H})$ - und $\delta(^{13}\text{C})$ -Daten weisen auf die Bildung eines Allylsystems hin; eine Bindung von C8/9 an Eisen ist mit

[*] Prof. Dr. F. H. Köhler, Dr. G. Müller, Dr. D. L. Wilkinson [†], Dipl.-Chem. J. Blümel
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[†] Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung; ständige Adresse: Monash University, Clayton, Vic. (Australien)

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