

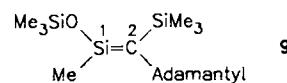
Aufbau von 1 kompensiert wird, zeigt das Auftauen der bei  $-120^{\circ}\text{C}$  5 min belichteten Lösung von 6: Mit steigender Temperatur geht die Extinktion der Bande rasch zurück. Dieser Befund ist so zu deuten, daß in den bis zu 5 min belichteten Lösungen von 6 die breite Absorptionsbande bei 375–390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

Aus diesen Befunden können wir folgern, daß das photochemisch aus 6 erhältliche Silabenzol 1 bis etwa  $-100^{\circ}\text{C}$  stabil ist. Oberhalb dieser Temperatur lassen sich bei Abwesenheit von Absangreagentien keine definierten Folgeprodukte von 1 mehr isolieren. Eine Dimerenbildung wie beim kurzlebigen 1,4-Di-*tert*-butyl-silabenzol<sup>[7]</sup> wird bei 1 – wohl aus sterischen Gründen – nicht beobachtet.

Vor einiger Zeit wurde anhand von MO-Rechnungen<sup>[17]</sup> 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<sup>[4]</sup>, 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  $-100^{\circ}\text{C}$  noch eindeutig nachweisen läßt. Für ein Dewar-Isomer von 1 wären in Analogie zu den Werten bekannter Silacyclobutene und Silacyclopentene  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte von  $-50$  bis  $-100$  zu erwarten<sup>[18]</sup>. 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. Abdessen, *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) 4141.
- [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  $^{13}\text{C}$ -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  $-105^{\circ}\text{C}$  sind die  $\delta$ -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. Zybll, 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  $-110^{\circ}\text{C}$  bis  $-120^{\circ}\text{C}$  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  $0^{\circ}\text{C}$  ebenfalls zugunsten breiter, unspezifischer Signale verschwinden. Ein bei der Tieftemperatur-Belichtung auftretendes weiteres Signal bei  $\delta = 150.5$  bleibt auch bei  $0^{\circ}\text{C}$  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. Seyerth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 123.

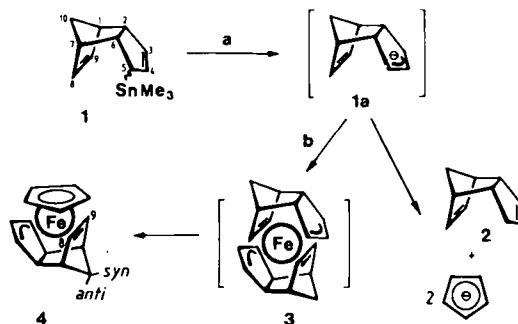
## Blockieren der Retro-Diels-Alder-Reaktion

### durch Komplexbildung:

### $\eta^5\text{-Cyclopentadienyl}(\eta^5\text{-dicyclopentadienyl})\text{eisen}^{**}$

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

Die Retro-Diels-Alder-Reaktion gehört zum Repertoire<sup>[1]</sup> 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<sup>[2a]</sup>, durch saure Katalyse in der Aza-Variante<sup>[2b]</sup> und durch Verringerung der Molekülspannung<sup>[2c]</sup> oder der Basizität<sup>[2d–k]</sup> 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<sup>[3]</sup>. So führt die Reaktion des stannylierten Dicyclopentadiens 1 mit Methylolithium selbst bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu Dicyclopentadien 2 und Cyclopentadienyllithium. Die vermutete Zwischenstufe 1a konnten wir bisher nicht nachweisen.



Schema 1. a)  $\text{MeLi}/\text{Et}_2\text{O}$ ,  $-78^{\circ}\text{C}$ ; b)  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{THF})_2$ ,  $-78 \rightarrow 25^{\circ}\text{C}$ ; die Gegenionen sind  $\text{Li}^+$ .

Wir fanden jetzt, daß sich 1a durch solvatisiertes Eisen(II)-chlorid absangen läßt, wobei die Titelverbindung  $\eta^5\text{-Cyclopentadienyl}(\eta^5\text{-dicyclopentadienyl})\text{eisen}^{[4]}$  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<sup>[5]</sup>. 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.

$\delta$ (H8/9) kaum zu belegen, da nur eine Signalwanderung von ca. -0.4 ppm eintritt, wenn man von 2 oder 1<sup>[3]</sup> zu 4 übergeht. Bei diesem Vergleich wandert das Signal für C8/9 hingegen um ca. -60 ppm, was klar für die Koordination von C8/9 an Eisen spricht. Dabei sinkt  $^1J$ (C8-H8) [ $^1J$ (C9-H9)]<sup>[5,6]</sup> um nur ca. 3 Hz; die Rehybridisierung und ein denkbarer Ladungstransfer vom Allylteil zu C8/9 machen sich also kaum bemerkbar. Auffällig ist, daß die Kopplungskonstanten  $^1J(CH)$ <sup>[5,6]</sup> von 4 für C1/7 und C2/6 um 5-8 Hz kleiner sind als bei 2; dies weist auf Winkeländerungen an den betroffenen C-Atomen als Folge der Bindung an Eisen hin (vgl. unten). Vergleicht man 4 mit Ferrocenen, so ist auch die Lage des  $^{13}C$ -NMR-Signals von  $C_5H_5$  bei  $\delta \approx 80$  ungewöhnlich; wir interpretieren das als einen transanularen Effekt des Dicp-Liganden auf Cp, der viel größer als bei Ferrocenen ist<sup>[7,8]</sup>.

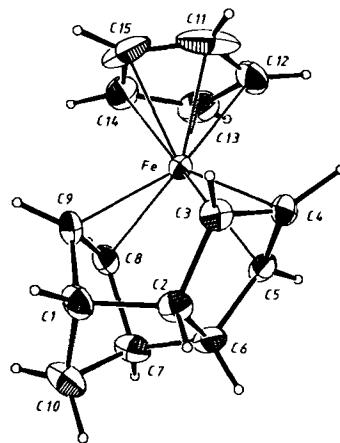


Abb. 1. Struktur von DicpFeCp 4 im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, H-Atome mit willkürlichen Radien). Ausgewählte Abstände (Å): Fe-C1 2.091(2), Fe-C4 2.017(2), Fe-C5 2.092(2), Fe-C8 2.077(2), Fe-C9 2.081(2), Fe-C11 2.109(3), Fe-C12 2.106(3), Fe-C13 2.101(3), Fe-C14 2.084(2), Fe-C15 2.111(3), C3-C4 1.413(4), C4-C5 1.421(4), C8-C9 1.420(4), C2-C6 1.573(3); Interplanarwinkel [°]: A/D 117.0, B/D 108.8, B/C 127.2, C/D 124.1 mit A=C2, C3, C5, C6, B=C1, C7, C8, C9, C=C1, C7, C10, D=C1, C2, C6, C7.

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> von 4 (vgl. Abb. 1) sichert diese Hinweise ab. Es liegt ein Ferrocen-Analogon vor, in dem ein Cp durch Dicp ersetzt ist. Dicp bildet einen korbbartigen Liganden, an dessen Olefin- und Allylteil das Fe-Atom koordiniert ist. Als Folge davon wird die Doppelbindung C8-C9 (1.420(4) Å) charakteristisch aufgeweitet<sup>[10]</sup> und die Allylebene (C3, C4, C5) gegenüber der Ebene A (C2, C3, C5, C6) um 27.0° vom Eisen weggebogen. Der Interplanarwinkel (vgl. Legende zu Abb. 1) A/D beträgt 117.0°, B/D sogar nur 108.8°, so daß die Abstände der Olefin-C-Atome (C8/9) von den Termini des Allylteils (C5/3) nur 2.69 bzw. 2.67 Å betragen. Somit sind die Fe-C-Abstände für Dicp und Cp ähnlich groß, ausgenommen Fe-C4 mit 2.017(2) Å. Die Fe-C-Bindungslängen bedingen einen Abstand von nur 1.21 Å zwischen der besten Ebene E durch C3, C4, C5, C8 und C9 und Eisen, wohingegen der Fe-Cp(Zentrum)-Abstand 1.73 Å beträgt. Beide Ebenen schließen einen Winkel von 3.6° ein und rücken damit in 4 ca. 0.4 Å näher zusammen als die entsprechenden Ebenen in Ferrocen<sup>[11]</sup>, was sich zugleich als transanularer Effekt in den  $^{13}C$ -NMR-Daten äußert. Damit und mit dem Fehlen von Ferrocen (vgl. Schema 1) wird folgende Bildungsweise von 4 plausibel: Zunächst entsteht 3; in 3 behindern sich die Dicp-Liganden jedoch so stark, daß einer der beiden Cyclopentadienringe abspaltet. Die Retro-Diels-Alder-Reaktion wird also nur teilweise blockiert. Insgesamt eröffnet sich jedoch ein allgemeiner Weg<sup>[12]</sup> zu

Komplexen vom (Cp-Metall)-Typ, die durch formale Trennung des Olefin- und Allylteils stark gestört sind.

Im Redoxverhalten ähnelt 4 dem Ferrocen. Die Cyclovoltammetrie<sup>[13]</sup> zeigt eine reversible ( $I_{pa}/I_{pc}=0.94$ ) Oxidation an, deren Halbstufenpotential relativ zu internem Ferrocen um 260 mV kathodisch verschoben ist. Dieser Befund ist offenbar typisch<sup>[14]</sup> für die Störung von Ferrocenen, sei es durch Alkylieren oder durch Unterbrechen der cyclischen Konjugation im Liganden.

Eingegangen am 16. Februar,  
veränderte Fassung am 28. März 1988 [Z 2622]

- [1] a) J.-P. Ripoll, A. Rouessac, F. Rouessac, *Tetrahedron* 34 (1978) 19; b) A. Ichihara, *Synthesis* 1987, 207.
- [2] a) P. Magnus, P. M. Cairus, J. Moursounidis, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2469; b) P. A. Grieco, D. T. Parker, W. F. Fobarc, R. Rucke, *ibid.* 109 (1987) 5859; c) R. D. Miller, D. L. Dolce, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3329; d) E. S. Bowman, G. B. Hughes, J. B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8273; e) W. Neukam, W. Grimme, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2201; f) O. Papies, W. Grimme, *ibid.* 21 (1980) 2799; g) J. V. N. Vara Prasad, P. Iyer, C. N. Pillai, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1380; h) T. V. Rajanbabu, D. F. Eaton, T. Fukunaga, *ibid.* 48 (1983) 652; i) S. Knapp, R. M. Orna, K. E. Rodrigues, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5494; k) H. Hart, K. Shahrai, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5437.
- [3] J. Blümel, F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* 340 (1988) 303.
- [4] Kurzform für  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl[3,4,5,8,9- $\eta^5$ -tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-3,8-dien-5-yl]eisen; als Akronym verwenden wir auch DicpFeCp.
- [5] EI-MS (70 eV):  $m/z$  (rel. Int.) 252 ( $M^+$ , 43), 186 ( $(M - C_5H_5)^+$ , 100), 121 ( $CpFe^+$ , 65), 56 ( $Fe^+$ , 38). -  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 270 MHz, 30°C):  $\delta$  = 1.36 (dt,  $^2J$  = 8.8 Hz,  $^3J$  = 1.2 Hz, syn-H10), 1.96 (m, H2/6), 1.98 (dt, teils überlagert,  $^3J$  = 1.2 Hz, anti-H10), 2.72 (m, H1/7), 3.69 (s,  $C_5H_5$ ), 4.42 (m, incl.  $^3J$  = 3.4 Hz, H4), 5.06 (m, incl.  $^3J$ (H3/5-H4) = 3.4 Hz, H3/5), 5.52 (m, H8/9); Zuordnung durch selektive Homoentkopplung. -  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 67.8 MHz, 30°C):  $\delta$  = 50.60 ( $^1J(CH)$  = 140.9 Hz, C1/7), 55.67 ( $^1J(CH)$  = 127.9 Hz, C2/6), 56.59 ( $^1J(CH)$  = 127.8 und 133.3 Hz, C10), 67.95 ( $^1J(CH)$  = 163.1 Hz,  $^2J(CH)$  = 9.5 und 5.1 Hz, C3/5), 73.23 ( $^1J(CH)$  = 165.1 Hz, C8/9), 79.92 ( $^1J(CH)$  = 174.6 Hz,  $^2J(CH)$  ≈  $^3J(CH)$  = 6.6 Hz,  $C_5H_5$ ), 84.63 ( $^1J(CH)$  = 167.5 Hz, C4); Zuordnung durch selektive  $^{13}C$ [ $^1H$ ]-Experimente.
- [6] In 2 betragen die  $^1J(Cn-Hn)$  mit  $n = 1 \dots 10$ : 146.7, 135.7, 159, 159, 128 (zu exo- und endo-H), 135.2, 145.0, 167.3, 168.2, 131.1/135.3 (zu syn- bzw. anti-H) Hz; J. Blümel, F. H. Köhler, unveröffentlicht.
- [7] a) A. N. Nesmeyanov, P. V. Petrovskii, L. A. Fedorov, V. I. Robas, E. I. Fedin, *J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)* 14 (1973) 42; b) S. Gronowitz, I. Johnson, A. Maholanyiova, S. Toma, E. Solcániová, *Org. Magn. Reson.* 7 (1975) 372.
- [8] Betrachtet man 4 dagegen als Halbsandwichkomplex, so ist  $\delta(^{13}C) \approx 80$  für den  $C_5H_5$ -Liganden normal; vgl. beispielsweise A. O. Gansow, D. A. Schexnayder, B. Y. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3406.
- [9] Rotbraune Kristalle wurden durch langsames Abkühlen von 4 in Pentan erhalten. Kristallstrukturdaten:  $C_{15}H_{16}Fe$ ,  $M_r = 252.14$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4),  $a = 6.004(1)$ ,  $b = 7.257(1)$ ,  $c = 12.867(2)$  Å,  $\beta = 97.55(1)$ °,  $V = 555.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.507$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(Mo_K) = 13.2$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 264$ ,  $T = -40$  °C. 2338 unabhängige Reflexe bis ( $\sin \theta/\lambda$ )<sub>max</sub> = 0.639 Å<sup>-1</sup> (+ $h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ ,  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 0.8^\circ$ , Syntex-P2,-Diffratometer, Mo<sub>K</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å). Lp- und empirische Absorptionskorrektur (rel. Transmission: 0.75-1.00), Lösung durch automatisierte Patterson-Methoden (SHELXS-86).  $R(R_w) = 0.026$  (0.033),  $w = 1/\sigma^2(F_0)$  für 144 verfeinerte Parameter und alle Reflexe (anisotrop, H konstant mit  $U_{100} = 0.05$  Å<sup>2</sup>, inverser Koordinatensatz:  $R_w = 0.049$ , SHELX-76).  $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = 0.41 / -0.46$  e Å<sup>-3</sup>. Die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P2_1/m$  kann ausgeschlossen werden, da die angennäherte Spiegelebene durch das Molekül nicht parallel zur ac-Ebene verläuft. Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52974, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Vgl. C2-C3 1.34 Å in Norbornadien; E. E. Burnell, P. Diehl, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3566. Vgl. C6-C7 1.35 Å in Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene lithium-TMEDA; N. Hertkorn, F. H. Köhler, G. Müller, G. Reber, *Angew. Chem.* 98 (1986) 462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 468.
- [11] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1979) 2020, zit. Lit.
- [12] Einen speziellen Weg fanden a) J. Lewis, A. W. Parkins, *J. Chem. Soc. A* 1969, 953; b) C. White, S. J. Thomson, P. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1305.
- [13] 4 war  $9.9 \cdot 10^{-4}$  M (plus Ferrocen  $9.9 \cdot 10^{-4}$  M) in THF/[ $(nBu)_4N$ ]PF<sub>6</sub> bei 25°C, 50 mV/s.
- [14] C. Elschenbroich, E. Bilger, R. D. Ernst, D. R. Wilson, M. S. Kralik, *Organometallics* 4 (1985) 2068.