

Tabelle 1. Kinetikdaten für vier alternative Arten der C-C-Bindungsspaltung in **1** ( $T = 300\text{ K}$ ) [a].

Spaltungstyp	$t_{1/2}$ [b] [min]	$\Delta H^*$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^*$ [cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_{300}^*$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_{300}$ [c] [kcal mol <sup>-1</sup> ]
Homolytisch	$1.7 \times 10^9$	45.6	38	34.2	34
Heterolytisch	$8.2 \times 10^3$	22.5	-13	26.4	37
Aniomesolytisch	$2.0 \times 10^1$	22.2	2	21.6	20
Katiomesolytisch	$2.0 \times 10^{-11}$	7.0	-10	10.0	8

[a] Die geschätzten Fehler in den Aktivierungsenthalpien und -entropien für die Homolyse und Heterolyse betragen  $\pm 2\text{ kcal mol}^{-1}$  bzw.  $\pm 5\text{ cal K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ . Für die Mesolyse werden  $\pm 1\text{ kcal mol}^{-1}$  und  $\pm 3\text{ cal K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$  geschätzt. [b] Geschätzt; im experimentell zugänglichen Bereich gemessene Werte sind im Text aufgeführt. [c] Geschätzt aufgrund von Redox-Daten ( $\pm 2\text{ kcal mol}^{-1}$ ).

zwischen homolytischer und katiomesolytischer Fragmentierung beträgt – in Halbwertszeiten der sich spaltenden Spezies – nahezu  $10^{20}$  oder anders ausgedrückt, mehr als  $24\text{ kcal mol}^{-1}$  in der Freien Aktivierungsenthalpie. Der aniomesolytische Prozeß verläuft  $10^8$ mal schneller als die Homolyse. Um diese Spaltungsprozesse vollständig zu erfassen, müssen selbstverständlich auch die thermodynamischen Daten betrachtet werden. Die Primärprodukte der drei nicht-homolytischen Spaltungsprozesse entstehen formal durch Einelektronen-Redoxreaktionen aus **2**<sup>•</sup> und **3**<sup>•</sup>. Die Kenntnis der Redoxpotentiale von **1** und von diesen Radikalen würde daher einen thermodynamischen Vergleich aller Prozesse über geeignete thermodynamische Cyclen ermöglichen<sup>[10]</sup> (Schema 1). Die benötigten reversiblen Redoxpotentiale für **2**<sup>•</sup>/**2**<sup>•</sup>, **3**<sup>•</sup>/**3**<sup>•</sup> und **1**/**1**<sup>•</sup> und **1**/**1**<sup>•</sup> (Schema 1) können durch Cyclovoltammetrie (CV)<sup>[11]</sup> oder „Second Harmonic AC Voltammetry“ (SHAC)<sup>[12]</sup> erhalten werden.

Interessanterweise ist der geschätzte Wert für  $\Delta G(1^\pm)$  der Heterolyse  $11\text{ kcal mol}^{-1}$  größer als die für diesen Prozeß gemessene Aktivierungsenthalpie. Diese Diskrepanz kann erklärt werden, wenn man Ionenpaare und nicht freie Ionen als Primärprodukte annimmt. Es gibt Hinweise darauf<sup>[13]</sup>, daß die Coulomb-Anziehung derartige Ionenpaare um bis zu  $27\text{ kcal mol}^{-1}$  stabilisieren kann. Derartige Primärprodukte ließen sich plausibel als „Ionen-Sandwiches“ beschreiben, die auf der Außenseite solvatisiert sind, zwischen den aromatischen Ringen aber keine Solvensmoleküle enthalten. Der Übergangszustand der Bindungsspaltung ist einem derartigen Ionenpaar wahrscheinlich ziemlich ähnlich. Daher könnte der beobachtete stark negative Wert für  $\Delta S^*$  der Heterolyse teilweise auf die Kompaktheit der Übergangszustandsstruktur zurückzuführen sein. Es sei noch darauf hingewiesen, daß das Substitutionsmuster von **1** so gewählt wurde, daß die heterolytische Bindungsspaltung bevorzugt ist. Eine Geschwindigkeitszunahme relativ zur Homolyse wie in diesem Fall wird deshalb wohl kein allgemeingültiges Phänomen sein.

Dagegen ist die thermodynamisch bedingte Beschleunigung beim mesolytischen Prozeß ein genereller Effekt, da Radikale schneller oxidiert und reduziert werden als die entsprechenden neutralen Vorstufen<sup>[14]</sup>. Wie unsere Daten zeigen, sind die Freien Aktivierungsenthalpien all dieser Spaltungsreaktionen nur wenig größer als die zugehörigen Freien Reaktionsenthalpien. Dies ist nicht überraschend für die stark endergone Homolyse, aber ziemlich erstaunlich für mesolytische Spaltungen, denn es bedeutet, daß der durch Elektronen-Addition oder -Abstraktion erzielte thermodynamische Vorteil selbst bei der schwach endergonen Reaktion von **1**<sup>•</sup> bereits im Übergangszustand wirksam ist. Diese Beobachtung ist vor allem für die Planung von Prozessen zur Fragmentierung von C-C-Bindungen, die durch eine nied-

rige Freie Aktivierungsenthalpie gekennzeichnet sind, von Bedeutung, da beim „richtigen“ Prozeß nicht nur eine selektive Bindungsspaltung<sup>[15]</sup> unter milden Bedingungen erreicht werden kann, sondern auch die dem System zur Erzeugung der reaktiven Radikationen zugeführte Energie aller Wahrscheinlichkeit nach zur größtmöglichen Erniedrigung der Freien Aktivierungsenthalpie genutzt wird.

Eingegangen am 16. Oktober 1989 [Z 3592]

- [1] Übersichten: a) C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 429; b) *ibid.* 97 (1985) 531 bzw. 24 (1985) 529; c) *Top. Curr. Chem.* 130 (1986) 1.
- [2] a) Übersicht: E. M. Arnett, K. E. Molter, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 339; siehe auch b) E. M. Arnett, K. E. Molter, E. C. Marchot, W. H. Donovan, P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3788; c) K. Komatsu, S. Aonuma, K. Takeuchi, K. Okamoto, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 2038.
- [3] T. D. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1511.
- [4] Die Methode zur Erzeugung von **1**<sup>•</sup> und die angewendete kinetische Technik sind beschrieben in P. Maslak, J. N. Narvaez, *Chem. Commun.* 1989, 138.
- [5] Übersichten zur C-C-Bindungsspaltung in photogenerierten Radikalkationen: a) A. M. Fox, M. Chanon (Hrsg.): *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam 1988; b) H. D. Roth, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 343.
- [6] a) D. M. Camaioni, J. Franz, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1607; b) L. A. Deardurff, M. S. Alnajjar, D. M. Camaioni, *ibid.* 51 (1986) 3686; c) E. Baciocchi, D. Bartoli, C. Rol, R. Ruzziconi, G. Sebastiani, *ibid.* 51 (1986) 3587.
- [7] Die Methode zur Erzeugung von **1**<sup>•</sup> und die angewendete kinetische Technik sind beschrieben in P. Maslak, S. L. Asel, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8260.
- [8] P. Maslak, R. D. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2628, 2637.
- [9] a) G. Krat, H.-D. Beckhaus, H. J. Lindner, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3235; b) G. Krat, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *ibid.* 117 (1984) 1748.
- [10] Verwendete Cyclen:  $\Delta G(1) - \Delta G(1^\pm) = 23.06 [E(2^\bullet/2^\bullet) - E(3^\bullet/3^\bullet)]$ ;  $\Delta G(1) - \Delta G(1^\bullet) = 23.06 [E(2^\bullet/2^\bullet) - E(1/1^\bullet)]$ ;  $\Delta G(1) - \Delta G(1^\bullet) = 23.06 [E(1/1^\bullet) - E(3^\bullet/3^\bullet)]$ .
- [11] Alle Potentiale vs SCE; zum Einsatz von CV zur Bestimmung reversibler Potentiale siehe a) R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4186; b) S. Fukuzumi, S. Koumitsu, K. Hironaka, T. Tanaka, *ibid.* 109 (1987) 305.
- [12] Zum Einsatz von SHAC bei ähnlicher Problemstellung siehe E. M. Arnett, N. G. Harvey, K. Amarnath, J.-P. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4143.
- [13] Übersichten: a) P. Suppan, *Chimia* 42 (1988) 320; b) G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* 86 (1986) 401.
- [14] Diese Aussage gilt für die Entfernung von Elektronen aus bindenden Orbitalen und die Aufnahme von Elektronen in antibindende Orbitale der Vorstufen.
- [15] Die höhere Selektivität der Heterolyse ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß Substituenten und Solvens die Stabilität von Ionen stärker beeinflussen als die von Radikalen.

## Cycloadditionsreaktionen mit CpCo-stabilisierten Cyclobutadienderivaten\*\*

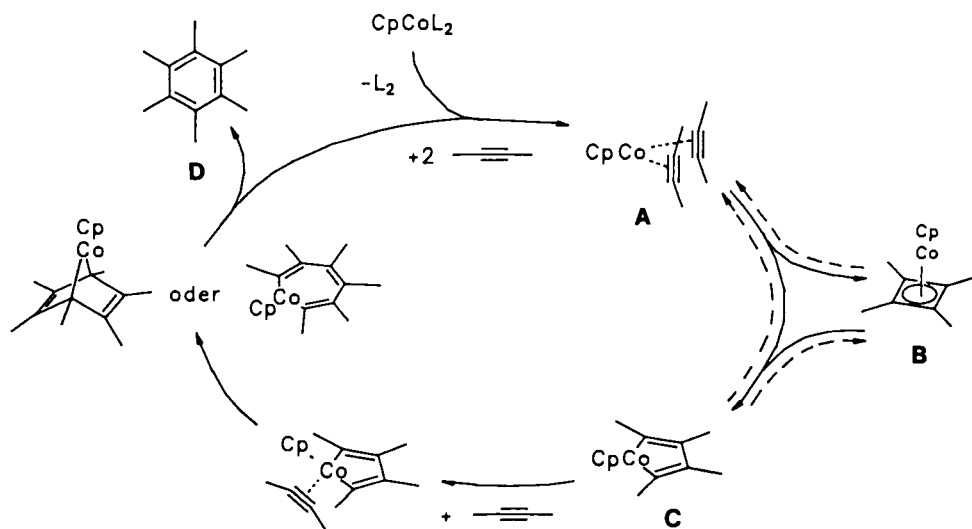
Von Rolf Gleiter\* und Detlef Kratz

Professor Paul von Ragué Schleyer  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Reaktion von Alkinen zu Arenen unter homogener Übergangsmetallkatalyse wird in der Literatur durch Katalysecyclen, wie in Schema 1 abgebildet, formuliert<sup>[1,2]</sup>. Da-

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. D. Kratz  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft unterstützt. D. K. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Doktorandenstipendium.

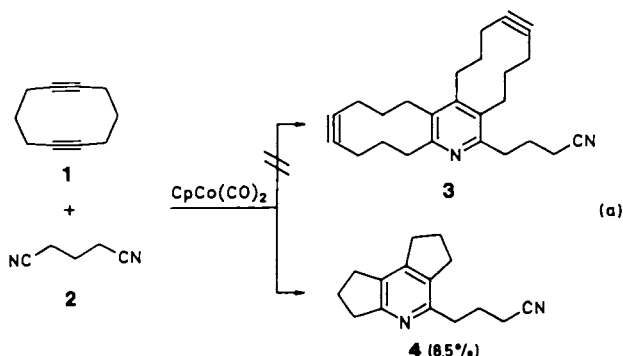


Schema 1.

bei wird die Bildung von cobaltstabilisierten Cyclobutadienverbindungen **B** in der Regel als unerwünschte Nebenreaktion und als Sackgasse der [2 + 2 + 2]-Cyclotrimerisierung zu Arenen **D** mit Katalysatoren des Typs  $\text{CpCoL}_2$  angesehen.

Die Komplexe **B** entziehen dem Trimerisierungscyclyus das katalytisch wirksame  $\text{CpCo}$ -Fragment und werden als mögliche Zwischenverbindungen ausgeschlossen, da 1) ihre Bildung eine höhere Aktivierungsenergie als die Bildung eines Cobaltacyclopentadiens **C** (Cobaltols)<sup>[3]</sup> erfordert<sup>[4]</sup>, 2) sie als reaktionsträge und resistent gegenüber weiteren Cycloadditionen gelten und 3) ein Gleichgewicht zwischen dem primären Alkinkomplex **A**, dem  $\text{CpCo}$ -Cyclobutadienkomplex **B** und dem Cobaltol **C** bisher noch nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte<sup>[5, 6]</sup>. Im folgenden zeigen wir, daß Komplexe vom Typ **B** durchaus mit dreifachgebundenen Spezies  $\text{X}\equiv\text{Y}$  zu Arenen reagieren können.

Unsere Untersuchungen zur Reaktivität der Cobaltkomplexe **5** und **10** wurden durch folgende Beobachtungen motiviert: Bei Reaktion (a) von Cyclodeca-1,6-diin **1** mit Glutaronitril **2** in Xylol unter Zusatz von  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  als Kataly-



sator wurde überraschenderweise nicht das gewünschte „intermolekulare“ 2:1-Pyridinderivat **3** erhalten, sondern neben den bekannten  $\text{CpCo}$ -Cyclobutadienkomplexen<sup>[7]</sup> nur das „intramolekulare“ 1:1-Pyridinderivat **4** gefunden. Bei der Reaktion von **1** ohne Zusatz eines Nitrils konnte unter anderem auch das  $\text{CpCo}$ -Cyclopentadienonderivat **13** isoliert werden (Tabelle 1). In **4** und **13** hat sich formal eine der Dreifachbindungen von **1** geöffnet. Des weiteren zeigen Röntgenstrukturuntersuchungen<sup>[8]</sup> an tricyclischen  $\text{CpCo}$ -

Cyclobutadienkomplexen wie **5** eindeutige Bindungsalternanz, während normalerweise bei  $\text{CpCo}$ -Komplexen die Bindungen im Vierring ausgeglichen sind<sup>[9]</sup>.

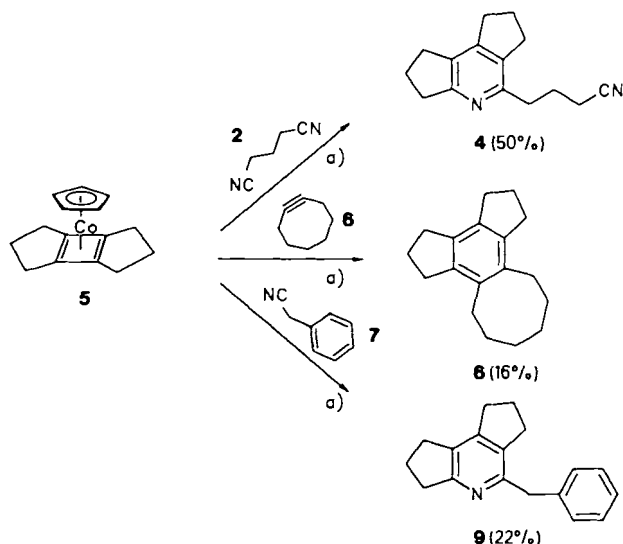
Tabelle 1. Einige spektrale Daten der Verbindungen **4**, **8**, **9**, **11** und **13**.

<b>4</b> :	$^1\text{H-NMR}$ ( $[\text{D}_6]$ -Aceton, 300 MHz): $\delta$ = 2.7–2.9 (m, 10H), 2.41 (t, 2H), 1.99–2.13 (m, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ ( $[\text{D}_6]$ -Aceton, 75.46 MHz): $\delta$ = 17.0, 23.8, 25.2, 25.3, 29.6, 30.9, 31.8, 34.4, 34.6, 120.7, 131.3, 135.9, 150.0, 153.8, 163.6; UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\lambda_{\text{max}}$ (lge) = 225 (4.51), 275 nm (4.67); MS (EI): $m/z$ [%] 226(13), 225(11), 186(25), 173(100), 172(34), 85(26), 71(42), 57(74), 43(68), 41(40)
<b>8</b> :	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): $\delta$ = 2.69–2.86(m), 1.96–2.11(q), 1.62(br.), 1.34(br.), 1.23(s) (Integration nicht eindeutig durchführbar, da trimeres Cyclooctin als Verunreinigung vorhanden); $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 50.32 MHz): $\delta$ = 24.95, 26.34, 28.5, 29.69, 31.49, 31.5, 134.45, 136.9, 140.4; GC-MS (EI): $m/z$ [%] 240(82), 211(41), 197(100), 185(40), 171(43), 155(27), 128(20), 115(17), 77(9), 41(15)
<b>9</b> :	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz): $\delta$ = 7.16 (m, 5H), 4.01 (s, 2H), 2.73–2.93 (m, 8H), 1.94–2.14 (m, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 50.32 MHz): $\delta$ = 23.49, 24.96, 29.5, 30.9, 31.5, 34.2, 42.5, 126.2, 128.5, 129.1, 131.2, 135.8, 140.5, 150.1, 153.6, 163.2; UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\lambda_{\text{max}}$ (lge) = 212 (4.03), 277 nm (3.82); GC-MS (EI): $m/z$ [%] 249(50), 248(100), 221(6), 172(2), 170(3), 115(3), 91(4), 65(2)
<b>11</b> :	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz): $\delta$ = 7.12–7.26 (m, 5H), 4.05 (s, 2H), 2.83 (br., 2H), 2.54 (q, 6H), 1.83 (q, 4H), 1.7 (m, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75.46 MHz): $\delta$ = 22.8, 23.0, 23.5 (2x), 25.7, 26.5, 26.6, 33.4, 41.9, 126.2, 128.3, 128.6, 128.7, 129.1, 140.6, 145.2, 153.1, 155.3; UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\lambda_{\text{max}}$ (lge) = 212 (4.09), 272 nm (3.60); GC-MS (EI): $m/z$ [%] 277(72), 276(100), 262(14), 248(5), 218(2), 186(8), 115(3), 91(5), 65(2)
<b>13</b> :	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): $\delta$ = 4.74 (s, 5H), 2.84 (br., 2H, $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.83–2.42 (m, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT-Spektrum, $\text{CDCl}_3$ , 50.32 MHz): $\delta$ = 25.39 ( $\text{CH}_2$ ), 25.86 ( $\text{CH}_2$ ), 28.8 ( $\text{CH}_2$ ), 83.11 ( $\text{CH}$ ), 92.97 (C), 94.5 (C), 149.0 (CO); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\lambda_{\text{max}}$ (lge) = 212 (4.09), 283 (4.29), 358 (3.43), 420 nm (2.93); MS (EI): $m/z$ [%] 284(57), 255(68), 189(100), 187(23), 129(46), 128(35), 124(73), 115(22), 91(27), 59(76), 40(38); IR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\bar{\nu}$ = 3684(m), 3150(w), 2952(m), 2846(w), 2254(m), 2208(m), 1599(s), 1548(s), 1261(vs), 804(vs)

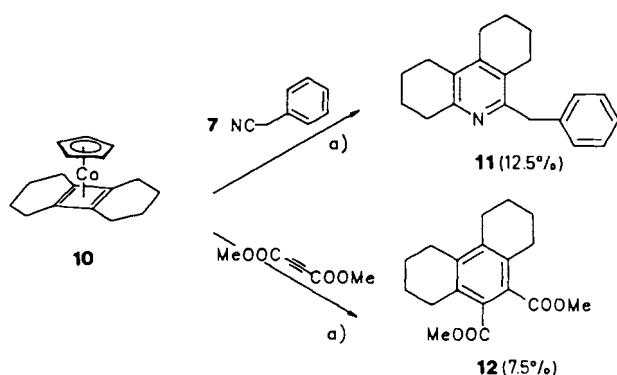
Dies ließ vermuten, daß sich **5** gegenüber weiteren Spezies mit Dreifachbindung als Dien verhalten könnte. In der Tat ließ sich **5**, wie in Schema 2 gezeigt, mit **2**, **6** bzw. **7** zu den  $6\pi$ -Systemen **4**, **8** und **9** umsetzen (Tabelle 1).

Als Beispiel eines Cyclobutadienkomplexes mit annähernd gleichen Bindungslängen im Vierring wurde **10** eingesetzt (vgl. Schema 3). Auch mit dieser Verbindung können Cycloadditionen unter verschärften Bedingungen<sup>[10]</sup> durchgeführt werden; dabei entstehen die aromatischen Verbindungen **11** und **12**<sup>[11]</sup>.

Unsere Untersuchungen legen nahe, daß unter bestimmten (sterischen) Bedingungen der „Cyclobutadien-Weg“ bei der cobaltkatalysierten [2 + 2 + 2]-Cyclotrimerisierung nicht

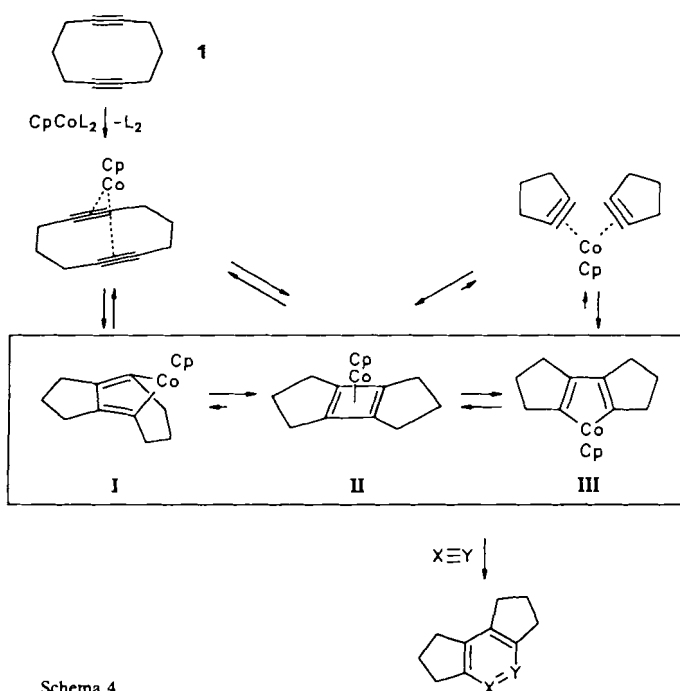


Schema 2. a) in Xylol unter Rückfluß.



Schema 3. a) 200 °C, ohne Lösungsmittel.

von vornherein ausgeschlossen werden kann. Um die formale Spaltung der Dreifachbindung von 1 in Reaktion (a) zu erklären, erscheint ein Mechanismus über ein intermediäres Cyclobutadienderivat II plausibel (Schema 4).

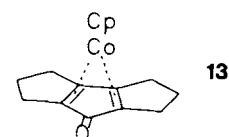


Schema 4.

Das Cobaltacyclopentadien **I** steht demnach über den CpCo-Cyclobutadienkomplex **II** mit dem isomeren Cobaltacyclopentadien **III** im Gleichgewicht. Diese Isomerisierung ist der entscheidende Schritt, um den Verlauf der Reaktion zu erklären. Das Gleichgewicht  $I \rightleftharpoons II \rightleftharpoons III$  entspricht einer Alkinmetathese, für die metallstabilisierte Cyclobutadiene als Zwischenstufen diskutiert werden<sup>[12]</sup>. Die „Cycloaddition“ einer weiteren Spezies  $X \equiv Y$  gelingt entweder direkt an **II** oder nach Koordination an die 16e-Spezies **III** und anschließende Cyclisierung. Als Zwischenverbindung könnte unter Freisetzung des CpCo-Fragmentes ein Dewar-Benzolderivat auftreten, das sich zum 6 $\pi$ -System umlagert. Die analoge Reaktion mit **I** würde zu einem gespannten [3]Paracyclopanderivat führen und erscheint deshalb aus energetischen Gründen unwahrscheinlich; für das extrem labile [4]Paracyclopanderivat wurde jedoch unter säurekatalysierten Bedingungen eine Wagner-Meerwein-Umlagerung zu einem *ortho*-substituierten Benzol beobachtet<sup>[13]</sup>.

Das somit freigesetzte 14e-Übergangsmetallfragment (CpCo) kann nun wie in Reaktion (a) katalytisch aktiv sein und entweder das cyclische Dialkin **1** mit dem Dinitril **2** zu **4** umsetzen oder aber mit dem „Dienophil“ in Reaktion treten. So erhält man je nach zugesetzter  $X \equiv Y$ -Komponente trimeres Cyclooctin<sup>[14]</sup>, dimere und trimere Produkte aus Benzylcyanid **7** sowie Mellithsäuremethylester in unterschiedlichen Ausbeuten. Der Katalysator kann aber auch zu Cobalt reduziert werden (Metallspiegel).

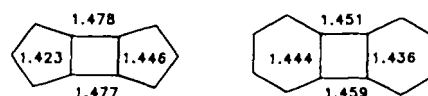
Setzt man voraus, daß sich **13** auf dem gleichen Weg bildet (eine Reaktion über CpCo(CO)-Dimere oder -Cluster wäre



ebenfalls denkbar), so wird Kohlenmonoxid „end-on“ addiert, um den Bruch der Dreifachbindung zu vervollständigen. Eine „side-on“-Reaktion könnte der Produktbildung vorausgehen; Hinweise auf derartige Reaktionsweisen bei Umsetzungen von CpCo-Komplexen mit Ketonen und Aldehyden liegen schon vor<sup>[15]</sup>.

Eingegangen am 20. Oktober 1989 [Z 3599]

- [1] D. R. McAllister, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1666; H. Bönemann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 248; K. P. C. Vollhardt, *ibid.* 96 (1984) 525 bzw. 23 (1984) 539, zit. Lit.
- [2] J. P. Colman, L. S. Hegedus: *Principles and Applications of Organotransition Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA 1987.
- [3] Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1907.
- [4] F. D. Mango, J. H. Schachtschneider, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1030.
- [5] R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4058; G. A. Ville, K. P. C. Vollhardt, M. J. Winter, *ibid.* 103 (1981) 5267; *Organometallics* 3 (1984) 1177.
- [6] K. P. C. Vollhardt, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4996.
- [7] R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 195.
- [8] Die Bindungslängen der Cyclobutadienfragmente von **5** und **10** sind untenstehend gezeigt. Sie entstammen röntgenographischen Untersuchungen von B. Nuber und M. L. Ziegler, Heidelberg.



- 307