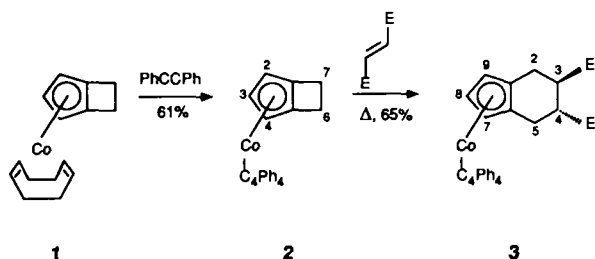


# Vierringöffnung eines Bicyclo[3.2.0]hepta-1,3-dienylcobalt(I)-Komplexes mit nachfolgender Cycloaddition\*\*

Von Holger Butenschön\*

„Ring-slippage“-Reaktionen an Cyclopentadienylkomplexen, also ein Haptizitätswechsel von  $\eta^5$  nach  $\eta^3$ , wurden zuerst von Basolo et al. zur Erklärung assoziativ verlaufender Ligandenaustauschprozesse vorgeschlagen<sup>[1]</sup>. Seither wurden  $\eta^3$ -Cyclopentadienylkomplexe häufig als Intermediate postuliert<sup>[2]</sup>. Brintzinger et al. gelang als ersten die Isolierung und strukturelle Charakterisierung eines  $\eta^3$ -Cyclopentadienylkomplexes<sup>[3]</sup>. Hier wird über den ersten Fall einer ring-slippage-Reaktion berichtet, bei der der eingesetzte  $\eta^5$ -Cyclopentadienylligand durch Bruch und Neubildung von C-C-Bindungen verändert wird.

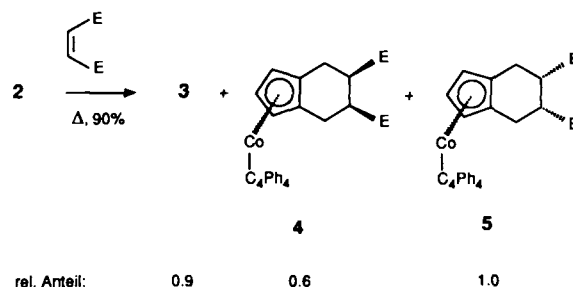
Die DSC-Analyse (Differential Scanning Calorimetry) des  $\eta^5$ -Bicyclo[3.2.0]hepta-1,3-dienylcobalt(I)-Komplexes **1** zeigt über 200 °C nicht die angestrebte thermische Vierringöffnung, sondern die Abspaltung des elektroneutralen Cycloocta-1,5-diens (COD)<sup>[4]</sup>. Offensichtlich erfordert die Vierringöffnung eine höhere Aktivierungsenergie als die COD-Abspaltung. Daher sollte COD durch einen fester gebundenen Liganden ersetzt werden. **1** reagiert in siedendem *ortho*-Xylol mit Diphenylethin zum Tetraphenylcyclobutadien-Komplex **2**, von dem eine Abspaltung des antiaromatischen Liganden erst bei höheren Temperaturen zu erwarten ist<sup>[5,6]</sup>. Die DSC-Analyse von **2** zeigt oberhalb von 200 °C ebenfalls eine Reaktion an. Um zu prüfen, ob es sich dabei um die thermische Vierringöffnung handelt, wurde **2** bei 200 °C 13 h mit Dimethylfumarat umgesetzt, wobei das Cycloaddukt **3**<sup>[5]</sup> in 65% Ausbeute entstand ( $C_4Ph_4$  = Tetraphenylcyclobutadien, E = COOCH<sub>3</sub>).



Dieses Ergebnis legt einen  $\eta^3$ -(4,5-Dimethylencyclopentenyl)cobalt(I)-Komplex<sup>[7]</sup> **7** (siehe Schema 1), ein Analogon eines *ortho*-Chinodimethan-Komplexes, als Intermediat nahe. Ersetzt man Dimethylfumarat durch Dimethylmaleat, so ergibt sich ein weniger klares Resultat, das jedoch weitere Einblicke in den Reaktionsverlauf zuläßt.

Bei einer Gesamtausbeute von 90% werden neben **3** (rel. Anteil 0.9) die *cis*-substituierten Komplexe **4** (0.6) und **5** (1.0) erhalten. Zur Strukturzuordnung wurden spektroskopische Daten der Mischung (IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, MS) sowie bei **4** und **5** zusätzlich NOE-Messungen herangezogen (Einstrahlung auf OCH<sub>3</sub> zeigt für **5** NOE der *ortho*-H und umgekehrt).

Zur Erklärung des Reaktionsverlaufs müssen einige weitere Beobachtungen mit einbezogen werden: Das eingesetzte Dimethylmaleat enthielt vor der Reaktion 0.3% Dimethylfumarat, das nach der Reaktion abkondensierte Dimethylmaleat jedoch 3.9% Dimethylfumarat (GC). Offensichtlich hat eine Isomerisierung stattgefunden<sup>[8]</sup>, wie sie schon früher bei der Umsetzung von **1** mit Dimethylmaleat beobachtet wurde. In Abwesenheit von **2** wird unter sonst unveränderten Reaktionsbedingungen keine vergleichbare Isomerisierung beobachtet, bis 180 °C unterbleibt diese auch in Gegenwart von **2**. Mit  $\eta^5$ -(Cyclopentadienyl)- $\eta^4$ -(tetraphenylcyclobutadien)cobalt(I)<sup>[6]</sup> findet unter den gleichen Reaktionsbedingungen keine entsprechende Isomerisierung statt. Es ist daher davon auszugehen, daß die *cis-trans*-Isomerisierung Übergangsmetall-katalysiert an einer im Zuge der Vierringöffnung entstandenen freien Koordinationsstelle stattfindet.



Aufgrund dieser Befunde wird ein Reaktionsverlauf gemäß Schema 1 vorgeschlagen: Als Folge der thermischen Ringöffnung, die am besten aus einer Allyl-En-Struktur wie **6** zu erklären ist, bildet sich aus dem  $\eta^5$ -(Bicyclo[3.2.0]hepta-1,3-dienyl)-Komplex **2** ein  $\eta^3$ -(4,5-Dimethylencyclopentenyl)-Komplex **7**, der mit Dimethylmaleat unter Rückbildung der stabilen  $\eta^5$ -Koordination zu den Cycloaddukten **4** und **5** reagiert. Neben der direkten Cycloaddition kann Dimethylmaleat an der freien Koordinationsstelle koordiniert und anschließend zu Dimethylfumarat isomerisiert werden, wobei aus **7** die Komplexe **8** bzw. **9** entstehen dürften, die dann mit dem koordinierten oder mit in der Reaktionsmischung vorhandenem Dimethylfumarat (dieses sollte nach Sauer et al. reaktiver sein als Dimethylmaleat<sup>[9]</sup>) zum *trans*-Cycloaddukt **3** als stabilem  $\eta^5$ -Cyclopentadienylkomplex reagieren. Daß die Bildung des *cis-endo*-Cycloadduktes **5** gegenüber der von **4** bevorzugt ist, dürfte auf eine intramolekulare Übertragung des koordinierten Dimethylmaleats in **8** auf die Dien-Einheit zurückzuführen sein.

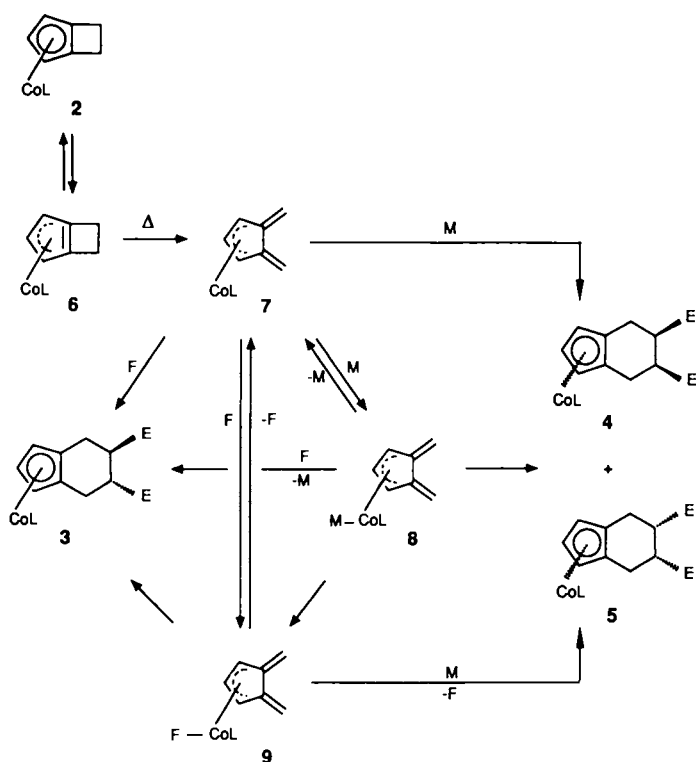
Da der Reaktionsverlauf mit Dimethylmaleat wesentlich durch dessen Koordination und die Isomerisierung zu Dimethylfumarat beeinflusst wird, wurde **2** auch mit dem cyclischen, schlecht koordinierenden *N*-Methylmaleinimid umgesetzt. Die in *n*-Dodecan durchgeführte Umsetzung ergab in 93% Ausbeute als einziges nachweisbares Produkt das **4** entsprechende *exo*-Cycloaddukt **10**<sup>[5]</sup>, dessen *exo*-Konfiguration durch ein NOE-Experiment bewiesen wurde. Offensichtlich greift das nicht koordinierende Dienophil ausschließlich von der dem Metallatom abgewandten Seite des Diens an, was mit dem postulierten Reaktionsverlauf (Schema 1) vereinbar ist.

Die vorgestellten Umsetzungen des Cobaltkomplexes **2** sind die ersten Fälle, bei denen eine ring-slippage-Reaktion ( $\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^5$ ) zum Bruch einer und zur Bildung zweier neuer C-C-Bindungen führt. Die treibende Kraft dürften die Ringspannung des Eduktes sowie die jeder Diels-Alder-Reaktion eigene Umwandlung von  $\pi$ - in  $\sigma$ -Bindungen sein. Die

[\*] Dr. H. Butenschön

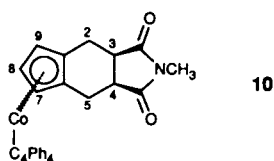
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr 1

[\*\*] H. B. dankt dem Verband der Chemischen Industrie e.V. für ein Liebig-Stipendium, Herrn Prof. Dr. G. Wilke für großzügige Unterstützung sowie Herrn G. Schroth für Hilfe bei den NMR-Untersuchungen. Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden auf der Chemiedozenten-Tagung 1990 in Ulm vorge-tragen.



Schema 1. L = C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>, E = COOCH<sub>3</sub>, F = Dimethylfumarat, M = Dimethylmaleat.

Ähnlichkeit zur Chemie des Cyclobutabenzols ist unverkennbar, ein wesentlicher Unterschied liegt jedoch im Bruch



einer Symmetrieebene im Edukt und in den *ortho*-chinodimethananalogen Intermediaten durch die Koordination an ein Übergangsmetall. In diesem Zusammenhang sind auch jüngste Befunde von Kündig et al. von Interesse<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 17. April 1990 [Z 3914]

CAS-Registry-Nummern:

1, 128382-90-1; 2, 128632-33-7; 3, 128632-34-8; 4, 128706-21-8; 5, 128706-22-9; 10, 128632-35-9; Dimethylfumarat, 624-49-7; Dimethylmaleat, 624-48-6.

- [1] H. G. Schuster-Woldan, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1657.
- [2] J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* 87 (1987) 307, zit. Lit.
- [3] G. Huttner, H. H. Brintzinger, L. G. Bell, P. Friedrich, V. Bejenke, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* 145 (1978) 329.
- [4] H. Butenschön, P. Betz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 500.
- [5] Konsistente spektroskopische Daten und korrekte Elementaranalysen liegen vor: 2: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.30, 2.68 (AA'BB'-System, 4H, *endo*-6(7)-H, *exo*-6(7)-H, Σ J<sub>3,4</sub> = 9.6 Hz), 4.34 (t, 1H, 3-H, <sup>3</sup>J<sub>3,4(4)</sub> = 2.2 Hz), 4.48 (d, 2H, 2(4)-H), 7.23 (m, 12H, *meta*-H, *para*-H), 7.44 (m, 8H, *ortho*-H). - 3: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.08 (m, 1H, *exo*-5-H, <sup>2</sup>J<sub>*endo*-5, *exo*-5</sub> = -15.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4, *exo*-5</sub> = 12.4 Hz), 2.20 (m, 1H, *endo*-2-H, <sup>2</sup>J<sub>*endo*-2, *exo*-2</sub> = -15.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>*endo*-2,3</sub> = 11.9 Hz), 2.38 (m, 1H, *exo*-2-H, <sup>3</sup>J<sub>*exo*-2,3</sub> = 6.1 Hz), 2.54 (m, 2H, 4-H, *endo*-5-H, <sup>3</sup>J<sub>4, *endo*-5</sub> = 4.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 11.6 Hz), 2.76 (m, 1H, 3-H), 3.27 (s, 3H, *exo*-COOCH<sub>3</sub>), 3.29 (s, 3H, *endo*-COOCH<sub>3</sub>), 4.24 (m, 1H, 7-H oder 9-H, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 2.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,9</sub> = 1.5 Hz), 4.30 (m, 1H, 7-H oder 9-H), 4.36 (dd, 1H, 8-H), 7.1 (m, 12H, *meta*-H, *para*-H), 7.56 (m, 8H, *ortho*-H). - 10: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,

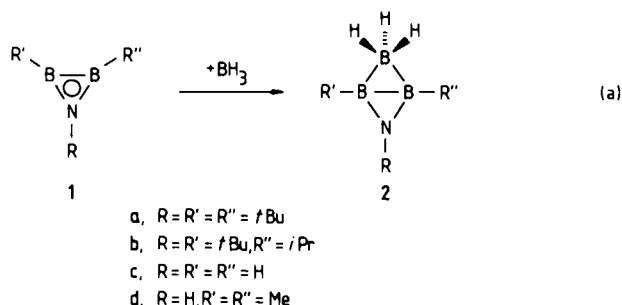
CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.14 (m, 1H, *endo*-2(5)-H, J<sub>*endo*-2(5),3(4)</sub> ≈ 7.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>*endo*-2(5), *exo*-2(5)</sub> = -15.1 Hz), 2.60 (dd, 1H, *exo*-2(5)-H, J<sub>*exo*-2(5),3(4)</sub> ≈ 3.1 Hz), 2.73 (m, 1H, 3(4)-H), 2.76 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.32 (t, 1H, 8-H, <sup>3</sup>J<sub>7(9),8</sub> = 2.6 Hz), 4.57 (d, 2H, 7(9)-H), 7.23 (m, 12H, *meta*-, *para*-H), 7.41 (m, 8H, *ortho*-H).

- [6] A. Nakamura, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 34 (1961) 452; G. A. Ville, K. P. C. Vollhardt, M. J. Winter, *Organometallics* 3 (1984) 1177; A. Efraty, *Chem. Rev.* 77 (1977) 691, zit. Lit.
- [7] Vgl. J. W. Pattiasina, C. E. Hissink, J. L. de Boer, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7758; F. G. N. Cloke, J. C. Green, M. L. H. Green, C. P. Morley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 945.
- [8] Unter Berücksichtigung des eingesetzten 100fachen Überschusses an Dimethylmaleat gegenüber 2 entspricht das etwa drei Katalysezyklen.
- [9] J. Sauer, D. Lang, H. Wiest, *Chem. Ber.* 97 (1964) 3208.
- [10] E. P. Kündig, G. Bernardinelli, J. Leresche, P. Romanens, *Angew. Chem.* 102 (1990) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 407.

## Azadiboriridin-Boran: ein nichtklassisches Säure-Base-Addukt\*\*

Von Peter Paetzold\*, Burkhard Redenz-Stormanns,  
Roland Boese\*, Michael Bühl und Paul von Ragué Schleyer\*

Bei der Umsetzung des Azadiboriridins 1a<sup>[1]</sup> mit THF · BH<sub>3</sub> erwarteten wir die Addition der Lewis-Säure BH<sub>3</sub> an das N-Atom von 1a. Überraschenderweise entfaltete 1a seine Lewis-Basizität aber an der B-B-Bindung, so daß nach Gleichung (a) das bicyclische 2a, eine farblose Flüssigkeit, erhalten wurde.



Die Konstitution von 2a in Lösung ergibt sich aus den NMR-Spektren<sup>[2]</sup>. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal von 1a bei δ = 51.9 hätte sich im Falle einer B-N-Adduktbildung unter Blockierung des Ring-π-Elektronenpaares zu niedrigerem Feld verschieben müssen, tatsächlich findet man aber unter Erhalt der Äquivalenz beider B-Atome ein nach höherem Feld verschobenes Signal bei δ = 32.9. Weiterhin kann man dem 2D-COSY-<sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B-NMR-Spektrum eine direkte Wechselwirkung des B-Atoms der BH<sub>3</sub>-Gruppe mit jedem der beiden anderen B-Atome entnehmen. Auffällig an 2a ist die starre Konformation der BH<sub>3</sub>-Gruppe, die zu zwei Quartetts (1:1:1:1) im <sup>1</sup>H- und zu einem Dublett/Triplett-Muster im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum mit Kopplungskonstanten von 131 Hz (BH) und 68 Hz (BH<sub>2</sub>) führt. Selbst bei 90 °C in

[\*] Prof. Dr. P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Dr. R. Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen

Prof. Dr. P. von R. Schleyer, M. Bühl  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.