

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

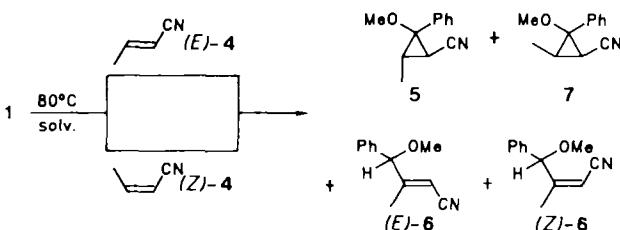
Stereospezifische Insertion des Carbenliganden eines Fischer-Carbenkomplexes in olefinische C-H-Bindungen**

Von Anette Wienand und Hans-Ulrich Reißig*

Die Addition des C(OMe)Ph-Liganden von **1** an α,β -ungeättigte Ester **2** zu Cyclopropanen **3** wurde erstmals vor 20 Jahren beschrieben^[1]. Das Synthesepotential von Donor-Acceptor-substituierten Cyclopropanen^[2], zu denen auch **3** gehört, veranlaßte uns, die Breite dieser Cyclopropanierungsmethode^[3] und den Mechanismus des Carbentransfers^[4] zu untersuchen. Dabei fanden wir, daß bei den Umsetzungen von **1** mit (*E*)- und (*Z*)-Crotonsäurenitril (*E*)-**4** bzw. (*Z*)-**4** der Carbenligand von **1** präzedenzlos stereospezifisch^[5] unter Inversion der Doppelbindungskonfiguration in die β -C-H-Bindung der Olefine eingeschoben wird.



Erhitzen einer Lösung von **1** und (*E*)-**4** in Cyclohexan (80°C , 23 h) liefert ein Gemisch von vier Produkten (Ausbeute 71%). Mit einem Anteil von mehr als 90% entsteht das Insertionsprodukt (*E*)-**6**^[6], während (*Z*)-**6** sowie die er-



warteten Cyclopropane **5** und **7** nur in kleiner Menge gebildet werden (Tabelle 1). Geht man dagegen von (*Z*)-**4** aus, so ist (*Z*)-**6**^[6] das Hauptprodukt (60% Anteil). Das konfigura-

tionsisomere Insertionsprodukt (*E*)-**6** fällt zu 4% an, und für die Cyclopropane **5** und **7** werden NMR-spektroskopisch Anteile von 15 bzw. 21% nachgewiesen.

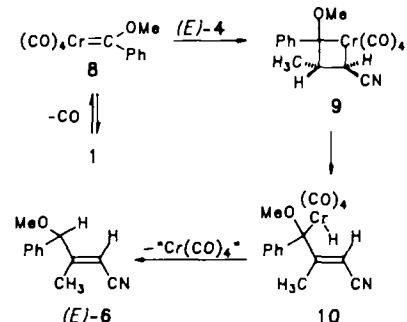
Tabelle 1. Reaktionen des Chromcarbenkomplexes **1** mit den Crotonsäurenitrilen (*E*)-**4** und (*Z*)-**4** in Cyclohexan oder Acetonitril (80°C , 13–28 h, Stickstoffatmosphäre, ca. 0.5 M) [a].

Olefin	Solvans [b]	Produktverteilung [%]				Gesamt- ausb. [%]
		5	(<i>E</i>)- 6	(<i>Z</i>)- 6	7	
(<i>E</i>)- 4	C_6H_{12}	3	92	2	3	71
(<i>E</i>)- 4	CH_3CN	77	16	—	7	35
(<i>Z</i>)- 4	C_6H_{12}	15	4	60	21	67
(<i>Z</i>)- 4	CH_3CN	24	2	9	65	32

[a] Die Produktverteilung wurde ^1H -NMR-spektroskopisch (300 MHz) bestimmt (geschätzter Fehler $\pm 3\%$); die Komponenten wurden durch HPLC getrennt oder angereichert, so daß eine zweifelsfreie Zuordnung zu den Strukturen durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie möglich wurde. Von **5** wird nur eines der beiden möglichen Diastereomere gebildet, **7** entsteht als Diastereomergemisch (Stellung von Ph/OMe); alle chiralen Produkte sind racemische Gemische. [b] Läßt man **1** mit (*E*)-**4** oder (*Z*)-**4** ohne Lösungsmittel reagieren (ca. 4 h, 90°C), so findet man Produktverteilungen, die ungefähr zwischen den in C_6H_{12} und CH_3CN bestimmten liegen. Bezuglich der Stereospezifität der Bildung von **6** sind keine grundsätzlichen Änderungen festzustellen.

Auch in Acetonitril als Solvens ist die Insertion des Carbenliganden in die olefinische β -C-H-Bindung hochstereospezifisch: aus (*E*)-**4** bildet sich (*E*)-**6**, aus (*Z*)-**4** bevorzugt (*Z*)-**6**. Allerdings ist der Anteil an Cyclopropanen in diesem Lösungsmittel viel größer, und die Gesamtausbeuten sind niedriger (Tabelle 1). In Kontrollexperimenten wurde sichergestellt, daß unter den Reaktionsbedingungen 1) die Olefine praktisch konfigurationsstabil sind (maximal 5% (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung), 2) die Cyclopropane **5** und **7** nicht in die acyclischen Isomere (*E*)/(*Z*)-**6** umgewandelt werden und 3) kein Wasserstoff aus dem Solvens abstrahiert wird (kein D-Einbau mit C_6D_{12} als Lösungsmittel).

Die Produktverteilungen in Tabelle 1 zeigen klar, daß die Insertionsreaktion stereospezifisch mit $> 90\%$ Inversion der Olefinkonfiguration, die Cyclopropanbildung dagegen weitgehend stereounspezifisch ist. Deshalb sind unterschiedliche Wege für diese beiden Reaktionen von **1** sehr wahrscheinlich. Während wir über einen Mechanismus der Cyclopropanierungen mit **1**, der mit diesen Befunden vereinbar ist, an anderer Stelle berichten wollen^[4], soll hier ein (spekulativer) Vorschlag zum Mechanismus der stereospezifischen Carben-Einschubreaktion gemacht werden: Das durch Abspaltung eines CO-Liganden aus **1** gebildete **8** reagiert mit (*E*)-**4** – wahrscheinlich über einen Metall-Olefin-Komplex – zum Chromacyclobutan **9**. Die Umlagerung zum Hydrido-chromkomplex **10** kann als syn-Eliminierung des β -H-



[*] Prof. Dr. H.-U. Reißig, Dr. A. Wienand
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule zu Darmstadt gefördert.

Atoms^[7], die die beobachtete Inversion der Olefinkonfiguration zur Folge hat, beschrieben werden. Reduktive Eliminierung liefert schließlich (E)-6.

Einen entsprechenden Mechanismus postulierten *Semmelhack* und *Tamura* für die Reaktionen der zu 1 analogen Ei-sencarbenkomplexe $[(CO)_4Fe(COEt)R]$ mit Acrylsäuremethylester und Styrol^[8]. Aufgrund ihrer Beispiele ist jedoch ebensowenig eine Aussage zum stereochemischen Ablauf möglich wie aufgrund der bisher bekannten Umsetzungen von Olefinen mit 1 oder anderen Chromcarbenkomplexen, bei denen CH-Insertion als Nebenreaktion beobachtet wurde^[9]. Die hier beschriebene Inversion der Olefinkonfiguration ist nun ein starkes Indiz für die Beteiligung von Metallacyclutanen wie 9 und für eine β -syn-Eliminierung. Bei einer Bildung der Insertionsprodukte 6 durch direkten Angriff von 8 auf die C-H-Bindung sollte Retention der Olefinkonfiguration gefunden werden^[10]. Weshalb bei den Cro-

Tabelle 2. 1H - und ^{13}C -NMR-Daten (300 bzw. 75.5 MHz, $CDCl_3$) von (E)-6 und (Z)-6.

(E)-6: 1H -NMR: $\delta = 7.42 - 7.27$ (m, 5H; Ph), 5.74 (q, $J \approx 1$ Hz, 1H; 2-H), 4.61 (s, 1H; 4-H), 3.31 (s, 3H; OMe), 1.89 (d, $J \approx 1$ Hz, 3H; 3-Me); ^{13}C -NMR: $\delta = 162.9$ (s; C-3), 137.7, 128.8, 128.7, 127.5 (s, 3d; Ph), 117.0 (s; CN), 95.4 (d; C-2), 85.7 (d; C-4), 56.8 (q; OMe), 17.8 (q; 3-Me)
(Z)-6: 1H -NMR: $\delta = 7.46 - 7.30$ (m, 5H; Ph), 5.36 (s, 1H; 4-H), 5.28 (q, $J = 1.4$ Hz, 1H; 2-H), 3.40 (s, 3H; OMe), 1.77 (d, $J = 1.4$ Hz, 3H; 3-Me); ^{13}C -NMR: $\delta = 163.7$ (s; C-3), 138.1, 128.3, 127.9, 125.6 (s, 3d; Ph), 116.1 (s; CN), 96.9 (d; C-2), 82.7 (d; C-4), 56.6 (q; OMe), 16.9 (q; Me)

tonsäurenitrilen (E)/(Z)-4 die Insertion des Carbenliganden von 1 so stark gegenüber der Cyclopropanierung dominiert, ist bisher unbekannt. Eine entscheidende, aber noch zu klärende Rolle scheint der Nitrilgruppe zuzukommen.

Ein eingegangen am 1. Juni 1990 [Z 3993]

- [1] K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* 103 (1970) 1273; *ibid.* 105 (1972) 1356.
- [2] H.-U. Reißig, *Top. Curr. Chem.* 144 (1988) 73.
- [3] a) A. Wienand, H.-U. Reißig, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 2315; b) M. Buchert, H.-U. Reißig, *ibid.* 29 (1988) 2319; c) H.-U. Reißig in H. Werner, G. Erker (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1989; siehe auch d) J. W. Herndon, S. Turner, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 4771; *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [4] [3c]; A. Wienand, H.-U. Reißig, unveröffentlicht.
- [5] Wir verwenden den Begriff Stereospezifität im Sinne von Eliel: E. L. Eliel: *Stereochemistry of Carbon Compounds*, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 517.
- [6] Die Konfigurationen von (E)-6 und (Z)-6 wurden durch Bestimmung der C-H-Kopplungskonstanten zwischen 2-H und 3-CH₃ gesichert: sie betragen für (E)-6 8.0 und für (Z)-6 5.4 Hz. Vgl. R. V. Dubs, W. von Philipsborn, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 326. Auch die chemischen Verschiebungen stimmen mit dieser Zuordnung überein. Weitere NMR-Daten siehe Tabelle 2.
- [7] Zur β -H-Eliminierung in Metallacyclen siehe J. B. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1987, S. 459.
- [8] M. F. Semmelhack, R. Tamura, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6750. Die weiteren außer Acrylester und Styrol eingesetzten Olefine ergaben acyclische Verbindungen mit anderer Lage der Doppelbindung.
- [9] Entsprechende Insertionsprodukte findet man in sehr geringer Menge (<10%) bei den Reaktionen von 1 mit Acrylsäuremethylester, nicht jedoch mit Acrylnitril oder (E)/(Z)-Crotionsäuremethylester. Siehe auch M. D. Cooke, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 56 (1973) 279; [3a, d].
- [10] Zur Konkurrenz von π -Komplexbildung und CH-Insertion bei der Reaktion von Olefinen mit koordinativ ungesättigten Metallkomplexen siehe P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4581; M. V. Baker, L. D. Field, *ibid.* 108 (1986) 7433, 7436.

Metallorganische Wirt-Gast-Systeme als neuartige Charge-Transfer-„Ionenpaare“ mit dreidimensional vernetzten Donoren **

Von Stefan Eller, Martin Adam und R. Dieter Fischer *

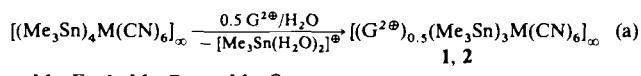
Professor Helmut Behrens zum 75. Geburtstag gewidmet

Aus der vielseitig modifizierbaren neuen Klasse von dreidimensionalen (3D) Wirt-Gast-Systemen vom Typ A haben



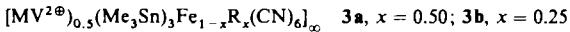
wir kürzlich Verbindungen unter anderem mit den Gast-Ionen $G^{2\oplus} = NR_4^{\oplus}$ ($R = \text{Alkyl}$), $[(C_5H_5)_2Co]^{2\oplus}$ und Me_3Sn^{IV} vorgestellt^[11]. Wir beschreiben nun die ersten Typ-A-Systeme^[2] mit Methyl- und Benzylviologen ($G^{2\oplus} = MV^{2\oplus}$ bzw. $BV^{2\oplus}$) sowie mit deren Reduktionsprodukten $MV^{n\oplus}$ und $BV^{n\oplus}$ ^[3]. Stäbchenförmiges $MV^{2\oplus}$, und erst recht $BV^{n\oplus}$ ($n = 1, 2$), zeichnet sich durch besonderen Raumbedarf in einer Richtung aus, $MV^{2\oplus}$ und $BV^{2\oplus}$ zudem durch relativ hohe Elektronenaffinitäten und die Tendenz, Charge-Transfer-CT-Komplexe mit anionischen^[4] und ungeladenen^[5] Donorpartnern zu bilden^[3b].

Die Verbindungen 1 ($G^{2\oplus} = MV^{2\oplus}$) und 2 ($G^{2\oplus} = BV^{2\oplus}$) sind gemäß Gleichung (a) jeweils in hoher Ausbeute durch

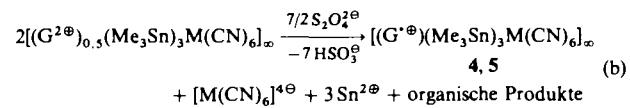


a, M = Fe; b, M = Ru; c, M = Os

Ionenaustrausch^[1, 6] zugänglich. Die „legierten“ Wirt-Gast-Systeme 3 entstehen analog aus den gut charakterisierten Vorstufen $[(Me_3Sn)_4Fe_{1-x}Ru_x(CN)_6]_\infty$.



Suspendieren von 1 oder 2 in wässriger $Na_2S_2O_4$ -Lösung führt gemäß Gleichung (b) innerhalb weniger Minuten zu den gleichfalls schwerlöslichen, reinen Typ-A-Verbindungen 4 bzw. 5 mit $G^{2\oplus}$ -Gast-Ionen^[6, 8]. Alternativ sind 4 und 5



auch über Ionenaustrausch^[6] aus $[(G^{2\oplus})(Me_3Sn)_3M(CN)_6]_\infty$ ($G = NH_4^+, Et_4N^+$, Me_3Sn^{IV} und auch 0.5 MV) und in H_2O in situ erzeugten $MV^{2\oplus}$ - bzw. $BV^{2\oplus}$ -Ionen zugänglich. Die NIR/VIS-Absorptionsspektren von 4 und 5 gleichen denen von $(MV^{2\oplus})(PF_6^-)$ bzw. $(BV^{2\oplus})(PF_6^-)$, und das ESR-Spektrum von festem 4b^[19] bestätigt das Vorliegen einer Radikalspezies. An Luft verändern sich 4a und 4b deutlich langsamer als das oxidationsempfindlichere blaue Wirt-Gast-System „{Zeolith Y/MV²⁺}“^[10, 11].

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1b^[12] als erster gut kristallisierender Typ-A-Verbindung^[13, 14] Abb. 1) beweist, daß das Gast-Ion $MV^{2\oplus}$ einen

[*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dipl.-Chem. S. Eller, Dipl.-Chem. M. Adam
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Frau S. Schausdat danken wir für ihre Mitarbeit unter anderem bei der Einkristallzüchtung, Prof. J. Voß für die ESR-Messung und Prof. U. Behrens für die kritische Diskussion der Röntgenstrukturanalyse.