

σ - π -Umlagerungen organischer Verbindungen der Übergangsmetalle

Von M. Tsutsui, M. Hancock, J. Ariyoshi und M. N. Levy^[*]

σ -Gebundene organische Gruppen in Übergangsmetallkomplexen können sich in π -bindende Liganden umlagern und umgekehrt; das klassische Beispiel ist die Bildung von π -Arenchromkomplexen aus σ -Arylchromverbindungen. Derartige Umlagerungen können u. a. durch Reaktionen des Metalls oder des Liganden sowie durch Wanderung oder Einschiebung eines Liganden induziert werden. An mehreren technischen Prozessen, z. B. der Polymerisation und Isomerisierung von Olefinen oder der Hydroformylierung von Olefinen, sind σ - π -Umlagerungen beteiligt.

1. Einleitung

Bei den hier besprochenen Umlagerungen in Übergangsmetallkomplexen wandelt sich eine σ -gebundene organische Gruppe in die entsprechende π -gebundene Spezies um. Über π - σ -Umlagerungen – die Umkehrung dieser Reaktionen – soll ebenfalls berichtet werden. Bis jetzt sind nur intramolekulare Reaktionen dieser Art bekannt geworden.

Bei einer σ -Verbindung werden die für die Bindung des Liganden an das Übergangsmetall σ -(spⁿ)-Orbitale des Ligandensystems und d- σ -Orbitale (zur σ -Wechselwirkung geeignete d-Orbitale) des Metalls benutzt; in einem π -Komplex kommt die Bindung dagegen durch Überlappung zwischen π -Orbitalen des Liganden und leeren d- σ -Orbitalen des Metalls sowie eine Rückbindung zustande, die auf dem Elektronenübergang von gefüllten d_{xy}- oder anderen d_π-p_π-Hybridorbitalen in antibindende Orbitale der C-Atome beruht. Beim π -Komplex hat demnach die Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand einen gewissen Doppelbindungscharakter.

Das erste Beispiel einer derartigen Umlagerung in der Organometallchemie wurde bei der Charakterisierung von π -Arenchromkomplexen^[1] (Heins Komplexe) und der Isolierung des Zwischenproduktes Tri(σ -phenyl)chrom-3-Tetrahydrofuran^[2] gefunden. Seitdem sind σ - π -Umlagerungen bei Verbindungen nahezu aller Übergangsmetalle mit den verschiedensten Liganden bekannt geworden, auch mit Gruppen, die nicht über C-Atome gebunden sind. Die wichtigste Anwendung finden die σ - π -Umlagerungen wohl auf dem Gebiet der homogenen Katalyse, z. B. bei der Ziegler-Natta-Polymerisation von Olefinen (vgl. Abschnitt 2.3.1. und bei der Oxsynthese (Hydroformylierung von Olefinen, vgl. Abschnitt 2.3.3.).

Während der Umlagerung ändern sich die Oxidationszahl und die sterischen Verhältnisse des Metallatoms nur wenig, und dementsprechend trägt eine Differenz

von Bindungs-, Gitter- und Solvatationsenergie – wenn überhaupt – nur wenig zur Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Endzustand bei. Das Verhältnis der Stabilität beider Zustände hängt demnach zu einem beträchtlichen Teil von der unterschiedlichen Stabilisierung des Ligandenfeldes ab. Die Beständigkeit der σ -Verbindungen wurde mit der Wahrscheinlichkeit des Elektronenübergangs von den relativ energiereichen besetzten Metall-d-Orbitalen in die energetisch niedrigsten antibindenden Orbitale (hier die antibindenden σ -Orbitale) in Beziehung gesetzt^[3]. Dieser Elektronenübergang entspricht dem ersten Schritt bei der Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung. Wenn man eine möglichst stabile σ -Organometallverbindung bekommen will, muß man die Energie dieses Überganges, ΔE , möglichst groß werden lassen. Dies gelingt am besten, wenn die Energie der nichtbindenden d-Orbitale durch Kombinieren mit niedrigenergetischen π -Orbitalen geeigneter Liganden verringert wird (Abb. 1).

In solchen π -Komplexen wird ΔE dann durch Wechselwirkung der antibindenden π -Orbitale dieser Liganden und der nichtbindenden Orbitale des Metalls vergrößert.

Auf diese Weise wird also der σ -Zustand durch Verlust eines Liganden weniger stabil als der π -Zustand, und es kann eine σ - π -Umlagerung eintreten. Umgekehrt wird sich ein π -Komplex bei der Addition eines Liganden in eine σ -Verbindung umlagern. Liganden mit großer Donorkapazität erhöhen in diesem Fall jedoch die Elektronendichte am Metall und steigern damit auch die Energie der d-Orbitale. Dadurch kann der π -gebundene Ligand selbst stärker negativ werden, was zu einer Schwächung der π -Bindung – und einer Stärkung der σ -Bindung – führt. Es wurde ein Zusammenhang^[4] zwischen Liganden, die eine π - σ -Umlagerung bewirken können, und der trans-Effekt-Reihe^[5] angenommen.

Ob und wie leicht eine Umlagerung eintritt, kann auch durch das Konzept der „harten und weichen Säuren

[3] J. Chatt u. B. L. Shaw, J. chem. Soc. (London) 1959, 705.

[4] H. C. Volger u. K. Vrieze, J. organometallic Chem. 9, 537 (1967).

[5] Vgl. H. C. Gray u. C. H. Langford: Ligand Substitution Processes. Benjamin, New York 1965, S. 27.

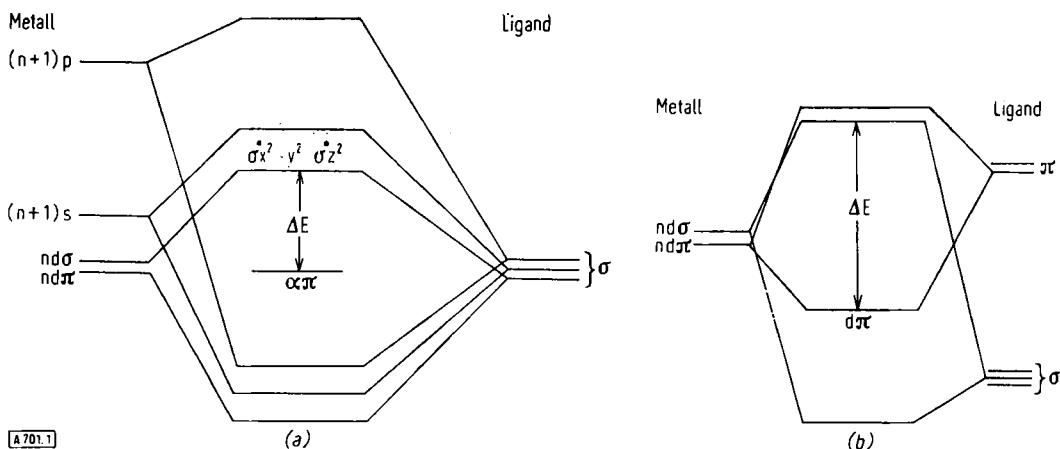


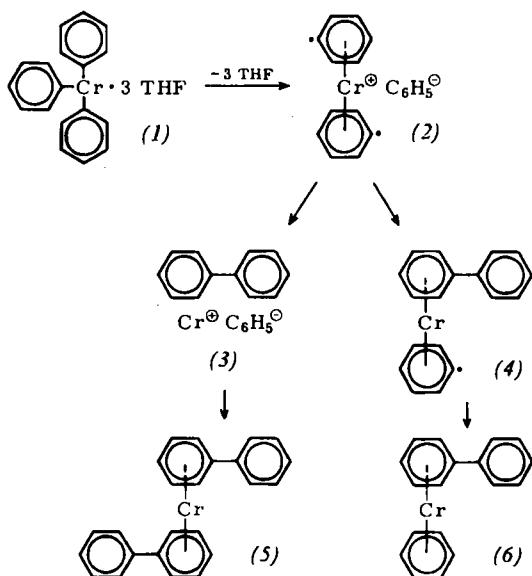
Abb. 1. Schematische Energieniveaudiagramme für Organoübergangsmetallverbindungen, a) ohne π -Bindung, b) mit π -Bindung.

und Basen“^[6] verstanden werden. σ -Gebundene organische Liganden sind „härter“ als entsprechende π -gebundene, weil die delokalisierten π -Elektronenwolken stärker polarisierbar als die lokalisierten σ -Orbitale sind^[7]. „Härt(en“ des Metalls wird also die σ -Verbindung und „Weichermachen“ des Metalls den π -Komplex begünstigen. Auch „Härt(en“ und „Aufweichen“ des organischen Anteils kann die Umlagerung einleiten.

Beide Betrachtungsweisen führen zum gleichen Schluß: Die Addition stark π -bindender Liganden wie CO, CN⁻, PR₃ und Dimethylsulfoxid bewirkt eine π - σ -Umlagerung, während die Eliminierung dieser Liganden die umgekehrte Reaktion hervorruft.

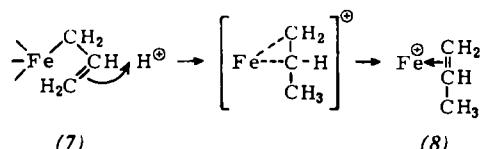
2. Der Verlauf der σ - π -Umlagerungen

Gut bekannt ist nur der Ablauf der Umlagerung von σ -Arylchromverbindungen in π -Arenkomplexe. So geht Tri(σ -phenyl)chrom-3-Tetrahydrofuran (1) beim Erwärmen auf 60 °C, im Hochvakuum oder beim



[6] R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963).
[7] J. O. Edwards u. R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 84, 16 (1962).

Waschen mit Äther in ein schwarzes, pyrophores Pulver über, das bei Behandlung mit entgastem Wasser die π -Arenkomplexe Bis(biphenyl)chrom(0) (5) und Benzol-biphenyl-chrom(0) (6) liefert. Das schwarze Pulver soll aus den Zwischenstufen (2)–(4) bestehen^[9], die zu den Heinschen π -Komplexen hydrolysiert werden. Auch ein Übergangszustand mit π -Radikal-Hybridisierung ist vorgeschlagen worden^[10], wobei sich die σ -Bindung zwischen Chrom und Kohlenstoff homolytisch unter gleichzeitiger Reduktion von Cr^{III} zu Cr⁰ öffnet. Durch EPR-Messungen konnte diese homolytische Spaltung sowie möglicherweise auch die Bildung von Radikal- π -Komplexen nachgewiesen werden^[11]. Sämtliche Schritte der Umlagerung verlaufen intramolekular^[12, 13].



σ -Gebundene Allylmetallverbindungen wie (7) können von Chlorwasserstoff oder Mineralsäuren schnell zu π -Allylkomplexen (8) protoniert werden. Bei den σ -Allyleisenverbindungen wurde eine bimolekulare Reaktion vorgeschlagen; wie Versuche mit DCl zeigten, wird C-3 protoniert^[14].

2.1. Durch Reaktionen des Metalls induzierte Umlagerungen

Koordinationsfähige Gruppen sollten aufgrund des *trans*-Effekts Umlagerungen induzieren können (s. Abschnitt 1). Nur Liganden, die einen starken *trans*-Effekt bewirken und an der π -Bindung zwischen Me-

[8] Siehe z. B. P. Cossee, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 85, 1151 (1966).

[9] W. Herwig u. H. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 81, 4798 (1959).

[10] M. Tsutsui, Ann. New York Acad. Sci. 93, 33 (1961).

[11] P. Kasai, M. Tsutsui u. J. Ariyoshi, unveröffentlicht.

[12] R. P. Sneeden, F. Glockling u. H. H. Zeiss, J. organometallic Chem. 6, 149 (1966).

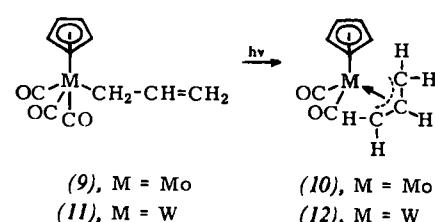
[13] M. Tsutsui u. M. N. Levy, Z. Naturforsch. 21b, 823 (1966).

[14] J. K. P. Ariyartine, M. L. H. Green u. P. L. I. Nagy, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 107.

tall und Ligand teilnehmen können, sind aber fähig, den σ -Zustand zu stabilisieren oder das Gleichgewicht genügend weit auf die Seite der σ -Verbindung zu verschieben.

Tetrahydrofuran ist ein verhältnismäßig schwach π -bindender Ligand; die Stabilisierung einer σ -Verbindung ist nur mit solchen organischen Verbindungen beschrieben worden, die selbst π -Bindungen eingehen können. Die Umwandlungen von Arylchromverbindungen bei der Abspaltung von Tetrahydrofuran sind bereits diskutiert worden. Wenn eine Cyclopentadienylgruppe als σ -Ligand fungiert, wird die Stabilität herabgesetzt. So lagert sich Chlorobis(σ -cyclopentadienyl)eisen(III)-Tetrahydrofuran beim Verlust des gebundenen Lösungsmittelmoleküls zum Ferroceniumion um, und zwar oberhalb -50°C , im Vakuum bei -60°C oder bei Behandlung mit einem organischen Lösungsmittel bei -60°C ^[15].

Auch über Diäthyläther als Liganden in den Alkalialzen σ -gebundenen Phenylchromats ist berichtet worden. Die Reaktionen von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}] \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und $\text{Li}_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6] \cdot 2.5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ mit Chromtrichlorid-3-Tetrahydrofuran in Äther führen zu schwarzen, amorphen Produkten, die durch Hydrolyse in π -Arenkomplexe übergehen. Als Zwischenprodukte treten σ -Phenylchromderivate auf^[16].



Die Abspaltung von Kohlenmonoxid aus einem σ -Komplex wird durch UV-Bestrahlung oder Erhitzen bewirkt, die umgekehrte Reaktion durch Anwendung von CO unter Druck. Bei der UV-Bestrahlung geben σ -Allyl-tricarbonyl- π -cyclopentadienylmolybdän (9)^[17] und -wolfram (11)^[18] unter Verlust eines Moleküls CO die π -Allylkomplexe (10) bzw. (12). Erhitzen oder Bestrahlen mit UV-Licht überführt Tricarbonyl- π -cyclopentadienyl- σ -methylthiomethylmolybdän unter CO-Verlust in einen π -Komplex noch nicht genau bekannter Struktur^[19]. Bei der Reaktion zwischen Natrium-tricarbonyl- π -cyclopentadienylmolybdat und Benzylchlorid entsteht ein σ -Benzyl-derivat, das bei Bestrahlung in Hexan unter CO-Verlust in niedriger Ausbeute π -Benzyl-dicarbonyl- π -cyclopentadienylmolybdän liefert. Die Benzylgruppe ist über ein Allylsystem gebunden, das drei C-Atome umfaßt; NMR-Messungen bei mehreren Temperaturen bewiesen, daß das Molekül stereochemisch beweglich ist^[20].

Bei der Reaktion von Allylchlorid mit Natrium- (oder Lithium-)pentacarbonylmanganat bei Zimmertemperatur entsteht σ -Allylpentacarbonylmangan, das bei

[15] M. Tsutsui, M. Hancock, J. Ariyoshi u. M. Haya, unveröffentlicht.

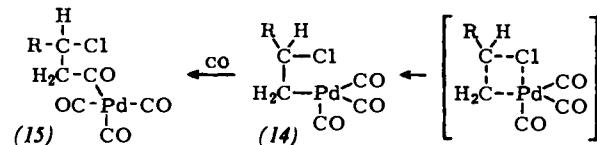
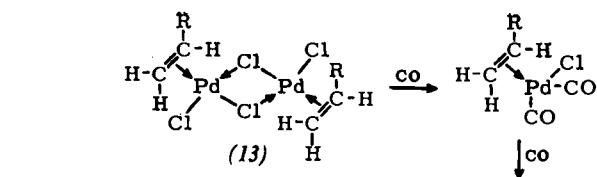
[16] F. Hein u. K. Schniedeknecht, J. organometallic Chem. 6, 45 (1966).

[17] M. L. H. Green u. P. L. I. Nagy, J. chem. Soc. (London) 1963, 189.

[18] M. L. H. Green u. A. N. Stear, J. organometallic Chem. 1, 230 (1964).

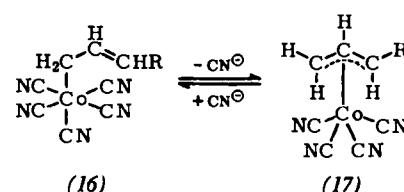
[19] R. B. King u. M. B. Bisnette, Inorg. Chem. 4, 486 (1965).

[20] R. B. King u. A. Fronzaglia, J. Amer. chem. Soc. 88, 709 (1966).

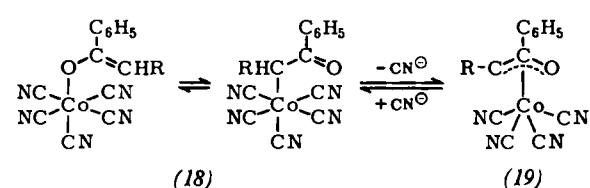


100 °C ein Molekül CO verliert und dabei in π -Allyl-tetracarbonylmangan übergeht^[21, 22].

Die Reaktion von π -Oleinpalladiumkomplexen wie (13) mit CO gibt einen β -Chloracylkomplex (15). Zuerst brechen die μ -Chlorbindungen; bei weiterer Carbonylierung folgt die Umlagerung des π - in einen σ -Komplex, die Alkylwanderung zu (14) und dessen Übergang in (15)^[23].



Wegen der formalen Ähnlichkeit von CN^- und NO^+ mit CO können bei Verbindungen mit diesen Gruppen ähnliche Umlagerungen erwartet werden; bekannt sind davon bisher nur solche mit CN^- . Die σ -gebundenen Verbindungen (16) geben ein Cyanidion ab und gehen in den π -gebundenen Komplex (17) über, eine Umlagerung, die sich durch Zugabe von Cyanidionen umkehren läßt.



Es wurde auch über eine Umlagerung der Phenacylgruppe berichtet; die π -Komplexe (18) und (19) konnten aber nicht rein erhalten werden^[24].

Analoge σ - π -Strukturen wurden zur Erklärung der Stereoselektivität bei der pentacyanocobaltat(II)-katalysierten Hydrierung von Butadien herangezogen. In Gegenwart überschüssiger Cyanidionen ist 1-Buten – ausschließlich einem σ -Butenyl-Zwischenprodukt entstammend – das Hauptprodukt. In Abwesenheit überschüssigen Cyanids wird überwiegend *trans*-2-Buten gebildet; es könnte aus einem π -Butenylkomplex oder

[21] W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Crips, E. L. Muettterties u. B. W. Hawk, J. Amer. chem. Soc. 83, 1601 (1961).

[22] H. D. Kaesz, R. B. King u. F. G. A. Stone, Z. Naturforsch. 15b, 682 (1960).

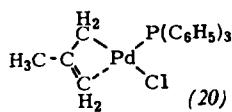
[23] J. Tsuji, M. Morkawa u. J. Klijn, J. Amer. chem. Soc. 86, 485 (1964).

[24] J. Kwiatek u. J. K. Seydel, J. organometallic Chem. 3, 421 (1965).

einer isomeren σ -Butenylverbindung im Gleichgewicht mit π -Strukturen entstanden sein [25].

In Gegenwart von Lewissäuren katalysieren π -Allylhalogenonickelverbindungen die Dimerisierung von Propen; die Struktur des Katalysators kann durch Zusatz eines Phosphins verändert werden. NMR-Studien zeigten, daß 1:1- und 1:2-Derivate mit Triphenylphosphin und Triphenylphosphit eine π -Allylgruppe enthalten, der 1:2-Komplex mit Triäthylphosphin aber im Gleichgewicht mit σ -gebundenen Verbindungen vorliegt, während der 1:1-Komplex π -gebunden ist [26].

Über die stereochemische Beweglichkeit von Allylmallkomplexen, die sich aus den temperaturabhängigen NMR-Spektren ergab, ist viel diskutiert worden. Bei den Palladiumkomplexen sollen innere Rotation [27, 28] und σ - π -Umlagerung für diesen Effekt verantwortlich sein. Allylchloropalladium ist im festen Zustand [29] dimer; in Benzol und Dioxan liegt dagegen, wie kryoskopische und Dipolmessungen ergeben, ein Gleichgewicht aus $\approx 75\%$ Dimerem und $\approx 25\%$ Monomerem vor [30]. NMR-Spektren der Verbindung in Dimethylsulfoxid zeigten, daß die Allylgruppe mit dem Metall durch eine σ -Bindung verknüpft ist. Da nur ein Signal auftritt, müssen zwei äquivalente σ -Formen in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht vorliegen. Die anderen Koordinationsstellen werden vermutlich von einem Chlorid- und zwei Dimethylsulfoxidliganden eingenommen [31]. Derartige σ - π -Umlagerungen werden auch während der Bildung allylischer Palladiumkomplexe beobachtet [32].



Die Addition von Triphenylphosphin an Chloro- π -methallylpalladium (bis zu 2 mol $(C_6H_5)_3P$ auf 1 g-Atom Pd) wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Das Additionsprodukt Chloro-methallyl-triphenylphosphinpalladium kann isoliert werden; sein NMR-Spektrum legt die Struktur (20) mit zwei schwach an das Palladium gebundenen C-Atomen nahe [33]. Die Röntgenstrukturanalyse stützt diesen Vorschlag [34]. NMR-Messungen zwischen 25 und 65°C lassen vermuten, daß Allylchloropalladium in DMSO eine π -gebundene Verbindung mit temperaturabhängiger gehinderter Rotation der CH_2 -Gruppen um die C-C-Bindungen ist [35]. Die Tempera-

[25] J. Kwiatek, I. L. Mador u. J. K. Seyler, Advances Chem. Ser. 37, 201 (1963).

[26] D. Walter u. G. Wilke, Angew. Chem. 78, 941 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 897 (1966).

[27] J. K. Becconsall u. S. O'Brien, Chem. Commun. 1966, 302.

[28] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter u. H. Zimmermann, Angew. Chem. 78, 157 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 151 (1966).

[29] A. E. Smith, Acta crystallogr. 18, 331 (1965); W. E. Oberhansli u. L. F. Dahl, J. organometallic Chem. 3, 43 (1965).

[30] I. I. Moiseev, E. A. Fedorovskaya u. Ya. K. Syrkin, Z. neorg. Chim. 4, 2641 (1959), zitiert in [31].

[31] T. C. W. Chien u. H. C. Diem, Chem. and Ind. 1961, 745.

[32] R. Schultz, Tetrahedron Letters 1964, 301.

[33] J. Powell, S. D. Robinson u. B. L. Shaw, Chem. Commun. 1965, 78.

[34] R. Mason u. D. R. Russell, Chem. Commun. 1966, 26.

[35] J. K. Becconsall u. S. O'Brien, Chem. Commun. 1966, 302.

turabhängigkeit der NMR-Spektren einiger anderer allylischer Palladiumkomplexe konnte mit Ligandenaustausch und anschließender Einstellung des π - σ -Gleichgewichtes – gegebenenfalls mit darauffolgender Kopf-Schwanz-Äquilibrierung – erklärt werden (Abb. 2) [36].

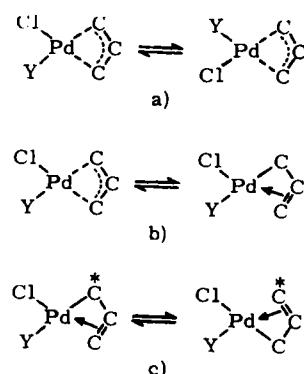
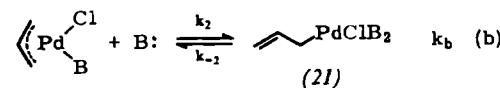
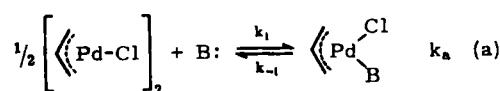


Abb. 2. Reaktionsmöglichkeiten von Allylpalladiumkomplexen (schematisch). a) Ligandenaustausch, b) π - σ -Äquilibrierung, c) Kopf-Schwanz-Äquilibrierung.

Durch spätere Arbeiten wurde die Struktur des Zwischenproduktes (20) [33] in Zweifel gezogen. Die temperaturabhängigen NMR-Spektren, die bei Reaktionen zwischen Allylchloropalladium und den Liganden $P(C_6H_5)_3$, $P(n-C_4H_9)_3$, 4-Methyl-2,6,7,1-trioxaphosphabicyclo[2.2.2]octan, $As(C_6H_5)_3$ und $Sb(C_6H_5)_3$ aufgenommen wurden, ergaben, daß sich selbst bei tiefer Temperatur ein Gleichgewicht zwischen σ - und π -gebundenen Verbindungen einstellt, das fast völlig auf der Seite der π -Verbindung liegt. Bei höherer Temperatur soll die π -Allylgruppe in jeder dieser Verbindungen rotieren, und bei sehr hoher Temperatur und großem Zahlenverhältnis Ligand zu Metall muß die schnelle Bildung einer σ -Allylgruppe zur Erklärung der NMR-Spektren herangezogen werden [37].

Studien der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren bei den Reaktionen zwischen π -Allylkomplexen und den Liganden (B:) Triphenylphosphin, Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfid zeigten, daß die in Gl. (a) und (b) wiedergegebenen σ - π -Umlagerungen auftreten. Das Verschwinden der IR-Absorption von koordiniertem Allyl und das Auftreten der Absorption von unkoordinierter Olefin beweist die Bildung σ -gebundener Allylgruppen wie in (21). Das Gleichgewicht liegt mit $P(C_6H_5)_3$ weit auf der rechten Seite, mit DMSO und DMS aber links [38].



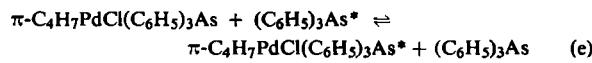
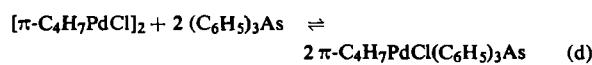
Auch die Reaktionen im System Chloro- π -methallylpalladium-Triphenylarsin wurde bei mehreren Temperaturen NMR-spektroskopisch untersucht. Es liegen drei Gleichgewichte vor [Gl. (c)–(e)]. Nach Gl. (e)

[36] K. C. Ramey u. G. L. Statton, J. Amer. chem. Soc. 88, 1327, 4387 (1966).

[37] K. Vrieze, C. Maclean, P. Cossee u. C. W. Hilbers, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 85, 1077 (1966).

[38] F. A. Cotton, J. W. Faller u. A. Musco, Inorg. Chem. 6, 179 (1967).

tritt zwischen -70 und -40 °C ein Triphenylarsinaustausch ein; zwischen $+10$ und $+80$ °C werden Liganden unter Bildung einer σ -Allylverbindung oder eines aktivierte Zustandes unter Beteiligung der σ -gebundenen Verbindung ausgetauscht [39].



Mehrere Komplexe der Art $\text{PdHal}(\text{all})\text{L}$ mit all = allylischen Liganden und L = tert.-Phosphin, Triphenylarsin oder Triphenylstibin wurden bei 34 °C NMR-spektroskopisch untersucht. Wenn das Verhältnis L:Pd von $0:1$ bis auf $2:1$ gesteigert wird, laufen mehrere schnelle Prozesse unter Umlagerung von π - in σ -Allylverbindungen ab, wobei Rotationen um die C-C- und Pd-C-Bindungen sowie ein Austausch gebundener gegen freie Liganden beobachtet werden. Kohlendioxid lagert sich auch an das Pd-Atom in $[\text{PdClCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$ an; das NMR-Spektrum in CHCl_3 entspricht dem eines dynamischen σ -Methallylsystems [40].

Eine diastereomere Mischung wird durch Spaltung der Chlorbrücke des dimeren 1-Acetyl-2-methylallyl-chloropalladiums mit (*S*)- α -Phenäthylamin in Äthylacetat erhalten. Die Stereoisomeren lassen sich durch Kristallisation des rohen Gemisches aus CCl_4 trennen. Messungen der optischen Aktivität in Aceton bei sehr tiefer und höherer Temperatur zeigen, daß wegen einer „asymmetrischen Umwandlung 2. Grades“ nur eines der beiden Diastereoisomeren bei der Kristallisation quantitativ erhalten wird und daß das reine (–)-Diastereoisomere oberhalb -20 °C sehr schnell epimerisiert. Dies erfordert eine Rotation um die Bindung zwischen C-2 und C-3 des Allylsystems, d.h. ein σ -gebundenes Zwischenprodukt [41].

Durch NMR-Messungen bei mehreren Temperaturen wurde eine ähnliche Umwandlung – die ein σ - π -Gleichgewicht einschließt – bei Zugabe von Triphenylphosphin zu allylischen Platinkomplexen beobachtet [42]. Studien an Dichloro(π -methallyl)bis(triphenylphosphin)rhodium oder dem Triphenylarsinderivat zeigten, daß der Allylaustausch über eine kurzlebige σ -Allylverbindung verläuft [43].

Bei der Reaktion von Chlorotris(triphenylphosphin)-rhodium mit Allylchlorid bei 25 °C entstehen gelbe Kristalle. In Lösung entspricht ihr NMR-Spektrum der σ -gebundenen Struktur (22); das IR-Spektrum der Suspension zeigt aber keine Banden, die einer nicht

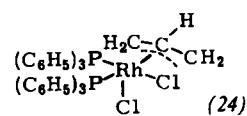
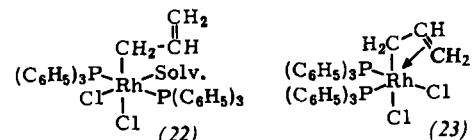
[39] K. Vrieze, P. Cossee, C. W. Hilbers u. A. P. Praat, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 86, 769 (1967).

[40] J. Powell u. B. L. Shaw, J. chem. Soc. (London) A 1967, 1839.

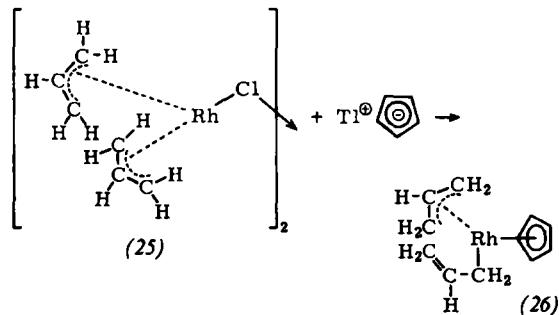
[41] P. Corradini, G. Maglio, A. Musco u. G. Paiaro, Chem. Commun. 1966, 618.

[42] H. G. Volger u. K. Vrieze, J. organometallic Chem. 6, 297 (1966).

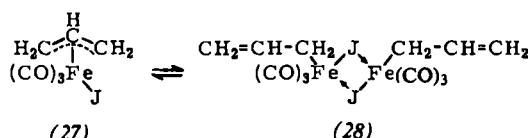
[43] H. C. Volger u. K. Vrieze, J. organometallic Chem. 9, 537 (1967).



koordinierten Doppelbindung zugeordnet werden können, so daß die Struktur (23) vorliegen könnte. Beim Rückflußkochen der gelben Kristalle entsteht die π -Allylverbindung (24) [44].



Das Cyclopentadienidion sollte die Fähigkeit der Carbonylgruppe und besonders des Cyanidions, eine π - σ -Umlagerung auszulösen, in ähnlicher Weise beeinflussen können [45]. Die Verbindung (25), die aus Allylchlorid und Carbonylchlororhodium in methanolischer Lösung in Gegenwart von wenig Wasser entsteht, geht beim Zusatz von Thalliumcyclopentadienid in den Komplex (26) über, der eine π - und eine σ -gebundene Allylgruppe enthält, wie das NMR-Spektrum zeigt [46].



Alle Liganden, die eine π - σ - oder σ - π -Umlagerung beeinflussen, zeigen einen starken *trans*-Effekt. Es könnte erwartet werden, daß das Jodidion ähnlich, aber schwächer wirkt [47]. Bei der Reaktion zwischen Allyljodid und Pentacarbonyleisen entsteht eine Verbindung $\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3\text{J}$. Das IR-Spektrum der festen Substanz zeigt keine olefinischen Streckschwingungen, so daß ihr die Struktur (27) zugeordnet wurde. In Cyclohexan ist die Verbindung jedoch beträchtlich dimerisiert; da das komplizierte NMR-Spektrum nicht auf der Basis von (28) interpretiert werden konnte und außerdem im IR-Spektrum vier statt der erwarteten drei Streckschwingungen gefunden wurden, nimmt man an, daß sich in Lösung (27) und (28) im Gleichgewicht befinden [48].

[44] D. N. Lawson, J. A. Gibson u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1733.

[45] R. S. G. Phillips u. R. J. P. Williams: Inorganic Chemistry. Oxford University Press, New York 1966, S. 339.

[46] J. L. Powell u. B. L. Shaw, Chem. Commun. 1966, 236.

[47] Siehe z.B. F. Cotton u. B. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. 2. Aufl., Interscience New York 1966, S. 176; s. auch F. Cotton u. B. Wilkinson: Anorganische Chemie. 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. und Interscience, New York 1968.

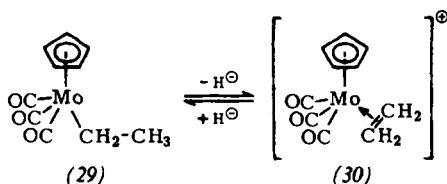
[48] R. A. Plowman u. F. G. A. Stone, Z. Naturforsch. 17b, 575 (1962).

Eine Suspension von Carbonylchlorobis(π -cycloocten)iridium addiert Allylchlorid unter Oxidation zum farblosen, festen π -Allylcarbonyldichloro- π -cycloocteniridium, das sich oberhalb 14 °C zersetzt. Das Dimere – durch Lösen in Chloroform/Methanol erhalten – ist stabiler. Seine sehr komplizierten NMR- und IR-Spektren legen nahe, daß es α -Allylgruppen und Chlorbrücken enthält. Der analoge π -Methylkomplex dimerisiert nicht und kann sich demnach auch nicht umlagern [49].

2.2. Durch Reaktionen des Liganden induzierte Umlagerungen

Im Gegensatz zu den in Abschnitt 2.1. beschriebenen Fällen ändert sich hier die Stereochemie am Metall nicht, und es bleibt koordinativ gesättigt. Deshalb wird jede neugebildete π -Gruppe nur ein Zwei-Elektronen-Donor sein; Systeme mit delokalisierten π -Bindungen werden in diesem Abschnitt nicht besprochen. Da eine π -gebundene Gruppe „weicher“ als die entsprechende σ -Gruppe ist, wird die π -Verbindung thermodynamisch stabiler sein; durch Verschieben des Gleichgewichtes auf chemischem Wege kann man die σ -Verbindung stabilisieren.

Äthytricarbonyl(π -cyclopentadienyl)molybdän (29) gibt bei Behandlung mit Triphenylmethyl-perchlorat den π -Äthylkomplex (30), eine Reaktion, die durch

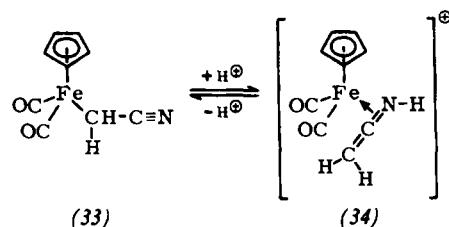
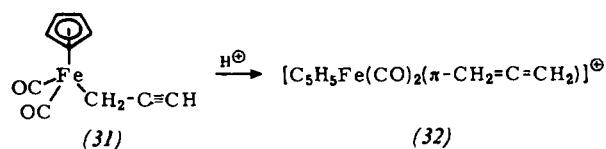


Zusatz von NaBH_4 rückgängig gemacht werden kann [50]. Kleine Mengen π -Äthylenpentacarbonylmangan-tetrafluoroborat werden aus Äthylpentacarbonylmangan und Triphenylmethyl-tetrafluoroborat erhalten. Auch diese Reaktion lässt sich durch NaBH_4 umkehren [51].

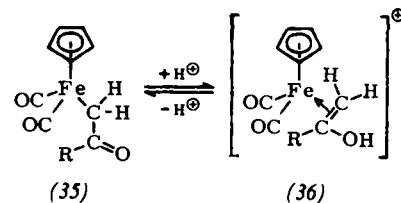
Bei der Behandlung einer σ -Alkyldicarbonyl- π -cyclopentadienyl-eisenverbindung (Alkyl = Äthyl, n-Propyl und Isopropyl) mit der stöchiometrischen Menge Triphenylmethyl-perchlorat bildet sich schnell und in guter Ausbeute der π -Komplex [52]. Bei den beiden Verbindungen mit primären Alkylgruppen kann die Abspaltung durch Zusatz von NaBH_4 rückgängig gemacht werden [53].

Eine σ - π -Umlagerung kann auch durch Protonierung von σ -Allylverbindungen mit verdünnten Mineralsäuren oder Chlorwasserstoff bewirkt werden [19, 54, 55].

Aus σ -Allylpentacarbonylmangan wird die π -Allylverbindung aber nur mit Perchlorsäure gebildet; die anderen Säuren spalten die σ -Verbindung zu $(CO)_5MnA$ mit A = Cl, NO_3^- , CF_3COO^- oder HSO_4^- [56].



Durch diese Reaktion sind einige ungewöhnliche π -gebundene Gruppen zugänglich geworden. Die σ -Propargyleisenverbindung (31) gibt in konzentrierter Salzsäure ein Hexachloroantimonat, das bei der Hydrolyse Aceton liefert. Dies zeigt, daß im Kation (32) ein π -Allensystem vorliegen kann^[57]. Ein solcher π -Allenkomplex sollte erwartet werden, wenn die Protonierung ähnlich wie bei der isoelektronischen Verbindung (33) verläuft, die reversibel in das π -Iminkation (34) übergeht^[58]. Das σ -gebundene α -Keton (35) lagert sich bei der Protonierung in das Kation (36) mit „abgefangenem Vinylalkohol“ um^[59]. Da Polyvinylalkohol technische Bedeutung hat, könnte diese Reaktion wichtig werden.



Die Protonierung von Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl- σ -cyclopentadienyleisen (37) in konzentrierter Salzsäure führt zum π -Olefinkomplex (38)^[60]; (37) verhält sich mithin wie eine σ -gebundene Allylverbindung.

Es sind bereits viele Komplexe bekannt, in denen große Ringe mit zwei Doppelbindungen chelatartig an Übergangsmetalle – besonders Platin und Palladium – gebunden sind. Diese π -Diolefinkomplexe bilden an einer Doppelbindung unter Addition σ -gebundene Komplexe. So geht der monomere π -Komplex (39) aus Palladiumdichlorid und *endo*-Dicyclopentadien mit Methanolationen in die dimere σ -Ver-

[49] B. L. Shaw u. E. Singleton, J. chem. Soc. (London) A 1967, 1683.

[50] M. L. H. Green u. M. Cousins, J. chem. Soc. (London) 1963, 889.

[51] M. L. H. Green u. P. O. I. Nagy, J. organometallic Chem. 1, 58 (1963).

[52] M. L. H. Green u. P. L. I. Nagy, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 74.

[53] M. L. H. Green u. P. L. I. Nagy, J. Amer. chem. Soc. 84, 1310 (1962).

[54] M. L. H. Green, Proc. 7. int. Conf. Coordinat. Chem., Stockholm 1962, S. 301.

[55] M. L. H. Green u. P. L. I. Nagy, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 378.

[56] M. L. H. Green, A. G. Massey, J. T. Moelwyn-Hughes u.
P. L. J. Nagy, J. organometallic Chem., 8, 511 (1967).

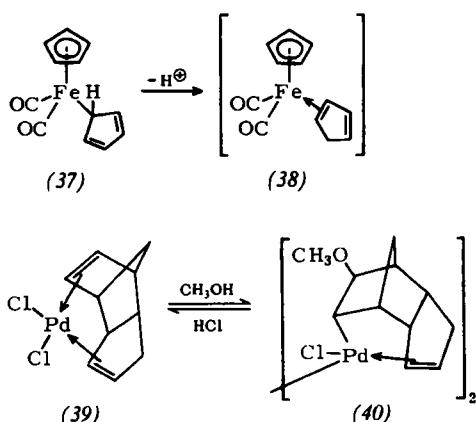
[57] J. K. P. Ariyartine u. M. L. H. Green, J. organometallic Chem. 1, 90 (1963).

[58] J. K. P. Ariyartine u. M. L. H. Green, J. chem. Soc. (London) 1963, 2976.

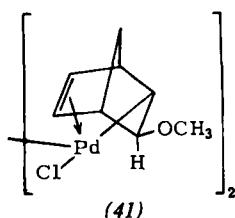
[59] J. K. P. Ariyartine u. M. L. H. Green, J. chem. Soc. (London) 1964, 1.

[60] M. L. H. Green u. P. L. I. Nagy, Z. Naturforsch. 18b, 162 (1963).

bindung (40) über^[61]. Die umgekehrte Reaktion (Eliminierung) gelingt durch Einwirkung von HCl. 1,5-Cyclooctadien reagiert mit Natriumtetrachloropalladat(II) in Methanol zum π -Komplex, der anschließend mit Methanol in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat die σ -gebundene Verbindung liefert^[62].

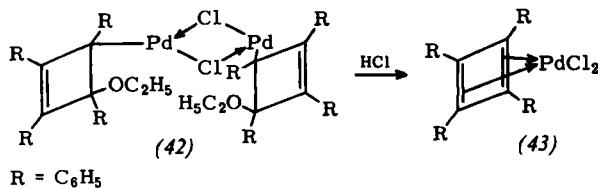


Wie der Palladiumkomplex (39) lagert sich der analoge Platincomplex bei Behandlung mit Methanolationen in die σ - und mit Salzsäure wieder in die π -Form um^[63]. Derartige Reaktionen scheinen ziemlich allgemein zu sein. Beispiele für Diene sind 1,5-Cyclooctadien, Norbornadien, 1,5-Hexadien, 4-Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien und Dipenten; die Umlagerungen mit Alkoholen^[64] treten in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat, Acetat- und Propionaten^[65], Diketonen^[66] sowie primären Aminen^[67] ein. Die Reaktion von Dichlor(norbornadien)palladium mit Methanolationen führt wie in den obengenannten Beispielen unter Addition zum Komplex (41) mit *exo*-Methoxygruppe; infolgedessen hat eine *trans*-Addition an das Olefin stattgefunden^[68].



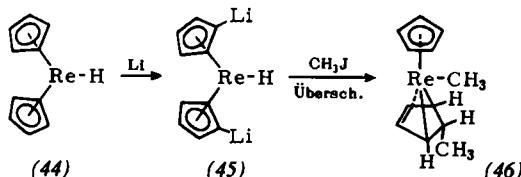
Unter diesen Aspekten soll die Malatestasche Synthese von π -Cyclobutadien-palladiumkomplexen betrachtet werden. Beispielsweise entsteht aus Diphenylacetylen und Palladiumchlorid in äthanolischer Lösung die σ -gebundene Verbindung (42), die mit Halogenwasserstoffen zu Dichlor(tetraphenylbutadien)palladium (43) reagiert^[69].

- [61] J. K. Stille u. R. A. Morgan, J. Amer. chem. Soc. 88, 5135 (1966).
- [62] R. A. Schultz, J. organometallic Chem. 6, 435 (1966).
- [63] F. Paiaro, A. Panizzi u. A. Direnzi, Tetrahedron Letters 1966, 3905.
- [64] J. Chatt, L. M. Vallerino u. L. M. Venanzi, J. chem. Soc. (London) 1957, 2496.
- [65] J. Tsuji u. M. Takahashi, J. Amer. chem. Soc. 87, 3275 (1965).
- [66] B. F. T. Johnson, J. Lewis u. M. S. Subramanian, Chem. Commun. 1966, 117.
- [67] G. Paiaro, A. DeRenzi u. R. Palumbo, Chem. Commun. 1967, 1150.
- [68] M. Green u. R. I. Hancock, J. chem. Soc. (London) A 1967, 2054.
- [69] L. Malatesta, A. Santarella, L. M. Vallerino u. F. Zingales, Angew. Chem. 72, 34 (1960).

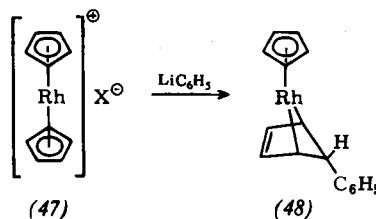


R = C₆H₅

Von anderer Seite wird berichtet, daß aus Diphenylacetylen und Palladiumchlorid in Äthanol u.a. Pd(C₂₈H₂₀OC₂H₅)Cl entsteht, dem eine Struktur mit σ - und π -Bindungen zugeordnet wird. Durch Kochen mit äthanolischer Salzsäure (90:10) bildet sich daraus ebenfalls (43)^[70].



π -Cyclopentadienylringe lagern sich u.a. nicht in die σ -gebundene Form um. Zwei Ausnahmen sind die Reaktion von Bis(π -cyclopentadienyl)hydridorhenium (44) mit Lithium zur Dilithiumverbindung (45), die mit überschüssigem Methyljodid in (46) übergeht, eine Verbindung, in der das Rhenium mit dem einen fünfgliedrigen Ring durch zwei σ - und eine π -Bindung verbunden ist^[71]. Ähnlich reagiert (47) mit Phenyllithium zu C₅H₅Rh-*exo*-C₆H₅-C₅H₅. Dieser Verbindung wird die Struktur (48) zugeordnet, und zwar



aufgrund des NMR-Spektrums und des Röntgenpulverdiagramms, das ihre Isomorphie mit der gut untersuchten entsprechenden Kobaltverbindung zeigt^[72, 73].

2.3. Durch Wanderung oder Einschiebung des Liganden induzierte Umlagerungen

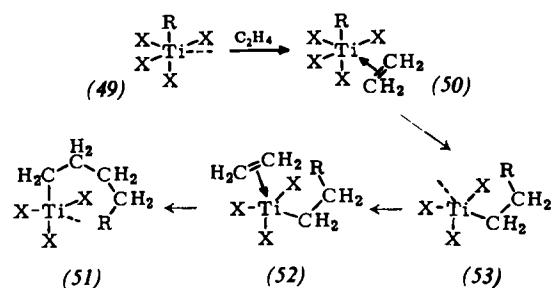
Reaktionen unter Verschiebung des Liganden erfordern zu Beginn eine koordinativ ungesättigte Organometallverbindung mit mindestens einer σ -gebundenen Gruppe. Der Koordination eines π -Moleküls folgt die Wanderung der σ -Gruppe zum Olefin, worauf die σ - π -Umlagerung eintritt^[8]. Dieser Reaktionsablauf ist für die Technik wichtig: Er wird u.a. für Prozesse wie die

- [70] L. M. Vallerino u. A. Santarella, Gazz. chim. ital. 94, 252 (1964).
- [71] R. L. Cooper, M. L. H. Green u. J. T. Moelwyn-Hughes, J. organometallic Chem. 3, 261 (1965).
- [72] R. J. Angelici u. E. O. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 85, 3233 (1963).
- [73] M. R. Churchill u. R. Mason, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 112.

Ziegler-Natta-Polymerisation von Olefinen und die Hydroformylierung von Olefinen (Oxoverfahren) postuliert.

2.3.1. Olefinpolymerisation

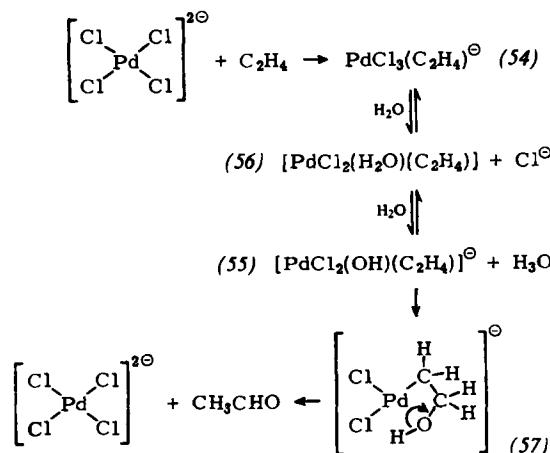
Ziegler und Natta^[74, 75] fanden, daß ein Katalysator aus einem Übergangsmetallhalogenid wie $TiCl_4$ und einer Alkyl-Metall-Verbindung wie $Al(C_2H_5)_3$ ^[76, 77] eine schnelle Polymerisation von Olefinen auslöst. Zunächst wird die Titanverbindung von der Alkyl-aluminiumverbindung zu (49) alkyliert. Es folgt die



Anlagerung des Olefins zum π -Komplex (50), der unter Einschiebung des Olefins in die Bindung zwischen Ti und der σ -Gruppe R zur neuen σ -Verbindung (53) reagiert. Dabei wird eine Koordinationsstelle des Titans frei, die wiederum Olefin zu (52) anlagert. Anschließend findet nochmals eine Insertion zu einer σ -Verbindung statt, in der die wachsende Polymerkette an eine der beiden freien oktaedrischen Koordinationsstellen des Titans gebunden ist [Formel (51)].

2.3.2. Wackerverfahren

Das Wackerverfahren umfaßt die Oxidation von Äthylen in wässriger Lösung zu Acetaldehyd mit einem Palladiumchlorid-Kupfer(II)-chlorid-Katalysator. Der Reaktionsablauf ist kompliziert; zu Beginn bildet sich wahrscheinlich der π -Olefin-Komplex (54), der durch Hydrolyse in (55) übergeht. Durch Verschiebung der



[74] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Briel u. H. Martin, Angew. Chem. 67, 541 (1955).

[75] G. Natta u. I. Pasquoi, Advances in Catalysis and Related Subjects II, 1 (1959).

[76] E. O. Fischer, Int. Conf. Coordinat. Chem., London 1959; Chem. Soc. Spec. Publ. 13, 73 (1959).

[77] J. C. W. Chien, J. Amer. chem. Soc. 81, 86 (1959).

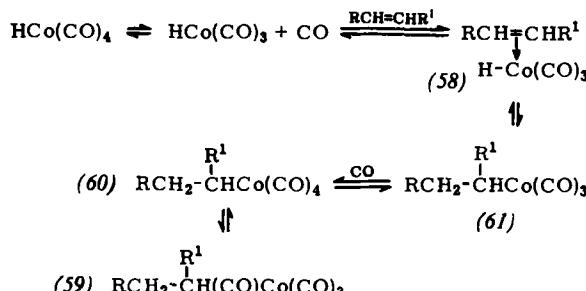
koordinierten Hydroxidgruppe bildet sich die σ - β -Hydroxyverbindung (57). Diese unterliegt einer Hydridwanderung mit anschließender Umlagerung und Eliminierung von Acetaldehyd^[78-81].

2.3.3. Oxosynthese

Als Oxosynthese wird die katalytische Addition von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an höhere Olefine (meist C_6-C_9) bezeichnet. Bei dieser wichtigen Hydroformylierung erhält man Alkohole über Aldehyde.

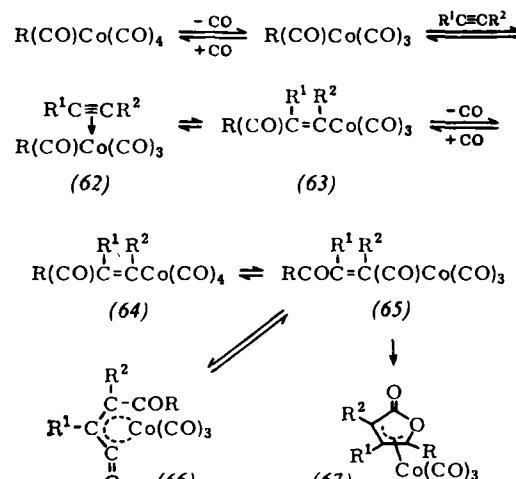


Die Reaktion wird gewöhnlich bei mindestens $150^{\circ}C$ und hohem Druck in Gegenwart eines Carbonylkobaltkatalysators ausgeführt. Zunächst bildet sich



monomeres Tetracarbonylhdyridokobalt, das nach Abspaltung von Kohlenmonoxid das Olefin zu einem π -Komplex (58) addiert, der in den σ -Komplex (61) übergeht. Nach der Addition von Kohlenmonoxid zu (60) findet die abschließende Umlagerung zu (59) statt^[82, 83]. Der Komplex (60) wurde in Form seines Triphenylphosphinderivates isoliert.

Eng verwandt ist die Reaktion von Alkinen mit Acylcarbonylkobaltkomplexen. Der Bildung des π -Komplexes (62) folgt die Umlagerung zur σ -Verbindung



[78] J. Schmidt, Chem. and Ind. 1962, 54.

[79] I. I. Mosseau, M. N. Worsham u. J. H. Sirkin, Doklady Akad. Nauk SSSR 130, 820 (1960); 133, 377 (1960).

[80] R. M. Henry, J. Amer. chem. Soc. 86, 3246 (1964).

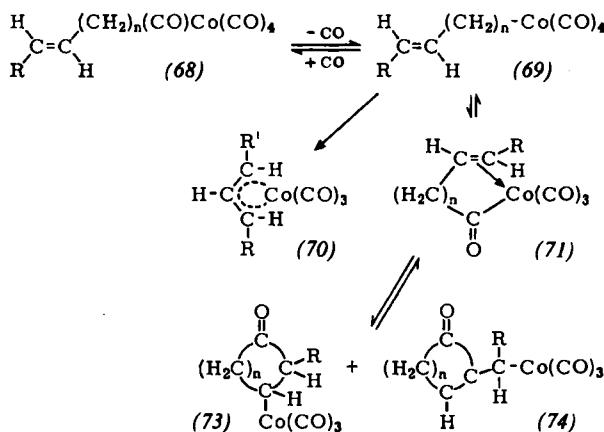
[81] J. Halpern, Proc. 3. int. Congr. Catalysis, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1965, S. 146.

[82] R. F. Heck u. D. S. Breslow, Chem. and Ind. 1960, 467.

[83] R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 83, 4023 (1961).

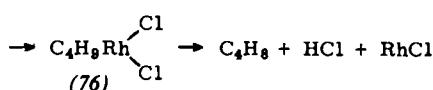
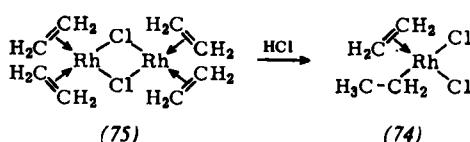
(63). Schließlich entstehen über die Zwischenstufen (64) und (65) die π -Allylsysteme (66) und (67)^[84].

Eine ähnliche σ - π -Umlagerung wurde für die thermische Zersetzung von Alkenoyl-tetracarbonylkobalt (68) in verdünnter ätherischer Lösung vorgeschlagen^[85]. Aus (68) bilden sich u.a. ein π -Allyltricarbonylkobalt (70), ein π -Alkenoyltricarbonylkobalt (71) sowie die σ -gebundenen Komplexe (72) und (73). Als erstes Zwischenprodukt wird die σ -Alkenyltetracarbonylverbindung (69) postuliert^[86].

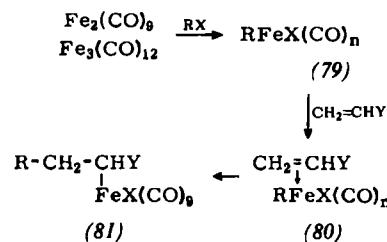


In günstigen Fällen können Olefine durch Wasserstoffübertragung von einem intermediären Hydridokomplex während einer π - σ -Umlagerung hydriert werden. Die homogene Hydrierung von Fumarsäure in wäßriger Lösung mit Ruthenium(II)-chlorid als Katalysator verläuft über die Bildung eines π -Olefin-hydridorutheniumkomplexes mit anschließender Einschiebung des Olefins in die Ru-H-Bindung, wobei eine σ -Alkylverbindung entsteht. Die Hydrierung wird durch elektrophilen Angriff eines Protons auf das metallgebundene C-Atom vervollständigt^[87].

Auch die durch einen Übergangsmetallkomplex katalysierte Hydratation einer ungesättigten Verbindung scheint über eine π - σ -Umlagerung zu verlaufen. Bei der katalytischen Hydratation von Alkinen mit Ruthenium(III)-chlorid bildet sich ein intermediärer π -Komplex aus der hydratisierten Rutheniumverbindung. Danach wird das Alkin in die Metall-Sauerstoff-Bindung eingeschoben. Die entstandene σ -Verbindung zerfällt in Ruthenium(III)-chlorid und ein Keton^[88].

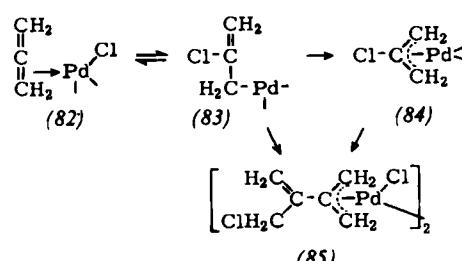


Bei der rhodiumkatalysierten Dimerisierung von Äthylen zu linearen Butenen bildet sich aus dem π -Komplex (75) und Chlorwasserstoff die σ -Äthyl- π -äthylenverbindung (74), wie NMR-Studien unterhalb -10°C zeigten. Die anschließende Äthylwanderung führt zum Butyldichlororhodium (76), das in Buten und Rh^{I} zerfällt. Die Verbindung (77) reagiert mit Chlorwasserstoff zu σ -Äthyl- π -äthylendichloro- π -cyclopentadienylrhodium (78)^[89].



Aus Nonacarbonyldiesen oder Dodecacarbonyltrieisen und Olefinen entsteht in Gegenwart organischer Halogenide die σ -Verbindung (79). Durch Olefinaddition bildet sich der π -Komplex (80), der unter Alkylwanderung in (81), eine weitere σ -Verbindung, übergeht^[90].

Eine σ - π -Umlagerung unter Insertion wurde vorgeschlagen, um die Bildung des π -Komplexes (85) beim Einleiten von Allen in eine methanolische Natriumtetrachloropalladat(II)-Lösung oder in eine benzolische Lösung von Bis(benzonitril)-dichloropalladium zu erklären. [Im zweiten Fall entsteht auch Chlorobis(π -2-chlorallyl)palladium (84).] Möglicherweise verläuft die Reaktion über einen π - σ - π -Mechanismus mit den Zwischenprodukten (82) und (83)^[91].



Doppelbindungsverschiebungen bei Olefinen werden von zahlreichen Komplexen der Übergangsmetalle der VIII. Gruppe katalysiert. Oft entstehen dabei π -Olefinkomplexe wie (86), die zu hydridartigen Zwischenprodukten (87) protoniert werden können. Danach bildet sich durch Addition von M-H an die Doppelbindung die σ -Alkylmetallverbindung (88), die sich schließlich zum isomeren Olefin und dem Metallhydrid (89) umlagert. Als Katalysatoren für derartige Reaktionen normaler Olefine können z.B. Rhodiumtrichloridhydrat, Bis(benzonitril)dichloropalladium und Rhodiumheptanoat dienen^[92]. An deuterierten Olefinen ließ sich nachweisen, daß der Ablauf der Isomerisierung vom Metall abhängt. Mit

[84] R. F. Heck, J. Amer. chem. Soc. 86, 2819 (1964).

[85] R. F. Heck, J. Amer. chem. Soc. 87, 4117 (1965).

[86] R. F. Heck, J. Amer. chem. Soc. 85, 3115 (1963).

[87] J. Halpern, J. F. Harrold u. B. R. James, J. Amer. chem. Soc. 88, 5150 (1966).

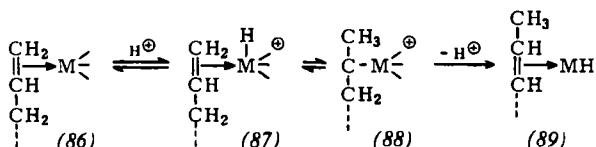
[88] J. Halpern, B. R. James u. A. L. Kemp, J. Amer. chem. Soc. 83, 4097 (1961).

[89] R. Cramer, J. Amer. chem. Soc. 87, 4717 (1965).

[90] I. Rhee, M. Ryang u. S. Tsutsumi, J. organometallic Chem. 9, 361 (1967).

[91] M. S. Lupin, J. Powell u. B. L. Shaw, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1687.

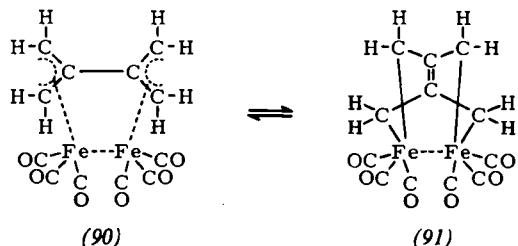
[92] J. H. Harrold u. A. J. Chalk, J. Amer. chem. Soc. 86, 1776 (1964).



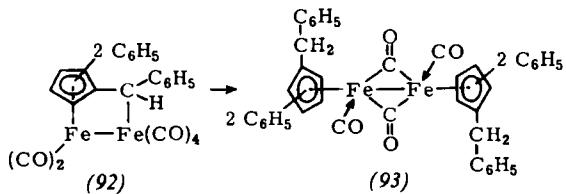
Rhodium(III)-Verbindungen geht die Reaktion über das π -Olefin zur σ -Alkylverbindung, während mit entsprechenden Palladiumverbindungen π -Allyl-Zwischenstufen aufzutreten scheinen [93].

2.4. Andere Umlagerungen

Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl- σ -cyclopentadienyleisen (37) lagert sich nicht nur durch Protonierung um, sondern zerfällt auch beim Erhitzen in Ferrocen und Tetracarbonylbis(π -cyclopentadienyl)eisen [94]. (37) ist wie die oben besprochenen Allylverbindungen stereochemisch dynamisch [95].



Der π -gebundene Komplex (90) steht selbst bei -10°C in Lösung mit der σ -Verbindung (91) im Gleichgewicht [96]. Bei der Umsetzung von Phenylacetylen mit Dodecacarbonyleisen erhält man u.a. den π -Komplex (92), der sich in den π -Komplex (93) umlagert [97].



Vinylcyclopropane, die *p*-substituierte Phenylgruppen tragen, reagieren mit Pentacarbonyleisen unter Ringöffnung zu π -Komplexen. Dabei sollen π - und σ -gebundene Zwischenstufen auftreten [98].

1940 fanden Reppe und Schweckendick, daß Carbonylphosphin-nickelverbindungen die Trimerisierung von Alkinen zu Aromaten katalysieren [99]. Eine andere Arbeitsgruppe beobachtete später, daß sich dabei auch lineare Oligomere der monosubstituierten Acetylene bilden [100]. Zunächst soll der π -Komplex (94) ent-

[93] J. H. Harrold u. A. J. Chalk, J. Amer. chem. Soc. 88, 3491 (1966).

[94] B. F. Hallam u. P. L. Pauson, J. chem. Soc. (London) 1956, 3030.

[95] M. J. Bennett, F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, S. J. Lippard u. S. M. Morehouse, J. Amer. chem. Soc. 88, 4371 (1966).

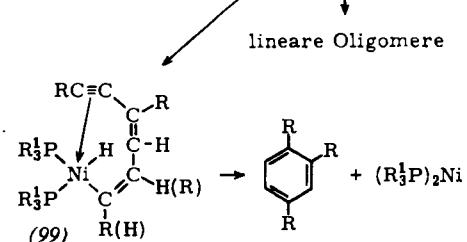
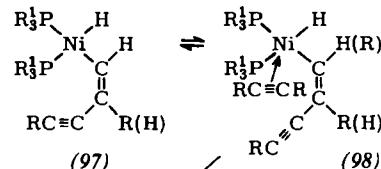
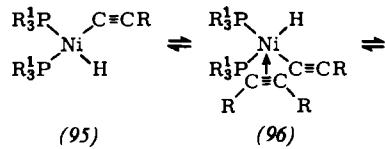
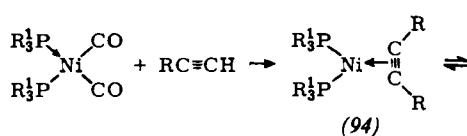
[96] A. Nakamura u. N. Hagihara, J. organometallic Chem. 3, 480 (1965).

[97] E. H. Braye u. W. Hückel, J. organometallic Chem. 3, 25 (1965).

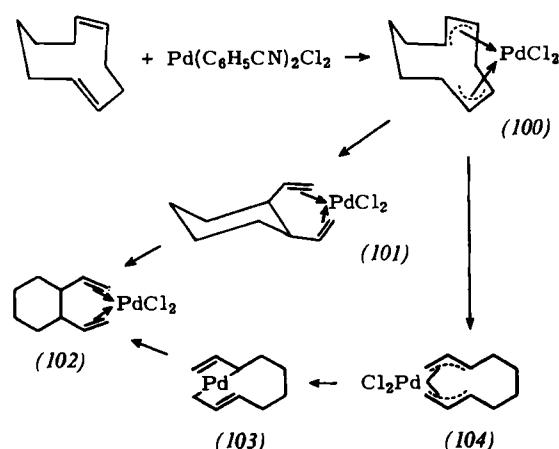
[98] S. Sarel, R. Ben-Shoshan u. B. Kirson, J. Amer. chem. Soc. 87, 2517 (1965).

[99] W. Reppe u. W. J. Schweckendick, Liebigs Ann. Chem. 560, 104 (1948).

[100] M. S. Meriwether, M. F. Leto, E. C. Colthup u. G. W. Kennerly, J. org. Chemistry 27, 3930 (1962).

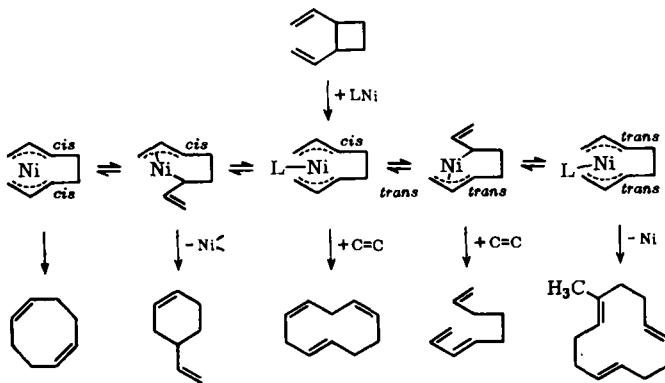


ehen, der durch oxidative Addition in die σ -Verbindung (95) übergeht. (95) bildet mit weiterem Alkin den Komplex (96), der einer Wanderung des Alkins zu (97) unterliegt. Die Wiederholung dieses Schrittes [(98), (99)] und der anschließende Ringschluß führen zum Benzolderivat. Die linearen Oligomeren entstehen aus (98).



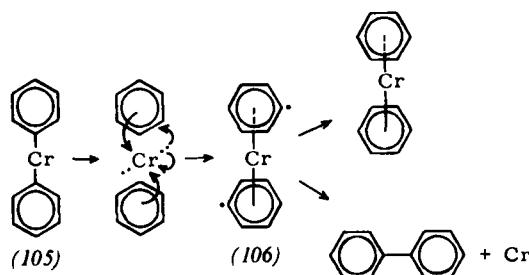
Cope-Umlagerungen können durch thermische Anregung, Photolyse oder Reaktion mit Metallverbindungen hervorgerufen werden. Für die metallinduzierte Cope-Umlagerung wurde ein σ - π -Mechanismus vorgeschlagen. Die Reaktion von Bis(benzonitril)dichloropalladium mit *cis,trans*-1,5-Cyclodecadien liefert den Komplex (102) aus Palladiumdichlorid und 1,2-Divinylcyclohexen. Als erste Stufe wird der π -Allylkomplex (100) postuliert, dessen Ring sich zum Komplex (104) oder (101) öffnet. Die Umlagerung von (104) führt über (103) zu (102), während sich (101) direkt in (102) umwandelt [101].

[101] J. C. Trebellas, J. R. Oleckowskii u. H. B. Jonassen, J. organometallic Chem. 6, 412 (1966).



Eine Cope-Umlagerung von *cis*-1,2-Divinylcyclobutan, die durch Komplexe von Nickel mit Tri(2-biphenyl)phosphit, Triphenylphosphin und Tricyclohexylphosphin katalysiert wird, verläuft über eine $\sigma\text{-}\pi$ -Umlagerung^[102].

Für Kopplungsreaktionen zwischen Grignardverbindungen und verschiedenartigen Substraten, z.B. organischen Halogenverbindungen, werden Übergangsmetallsalze in stöchiometrischen oder katalytischen Mengen benötigt. Diese Radikalprozesse sind durch die Dimerisierung der organischen Radikale ausgezeichnet. Frühere Diskussionen über den Ablauf dieser Reaktionen^[103, 104] wurden durch die Strukturaufklärung von Heins Komplexen^[1, 2] beendet; man nimmt an, daß ebenfalls $\sigma\text{-}\pi$ -Umlagerungen und π -Radikalhybridisierung beteiligt sind.



1914 erhielten Bennett und Turner^[105] bei der Reaktion von Phenylmagnesiumbromid und Chromtrichlorid statt des erwarteten Triphenylchroms Biphenyl in guten Ausbeuten. Heute weiß man, daß sich zu Beginn die σ -Verbindung (105) bildet, deren Cr-C-Bindung sich homolytisch öffnet^[106]. Der π -Radikalkomplex (106) reagiert dann zu Biphenyl und Chrom.

[102] P. Heimbach u. W. Brenner, Angew. Chem. 79, 813 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 800 (1967).

[103] M. S. Kharash u. E. K. Fields, J. Amer. chem. Soc. 63, 2316 (1941).

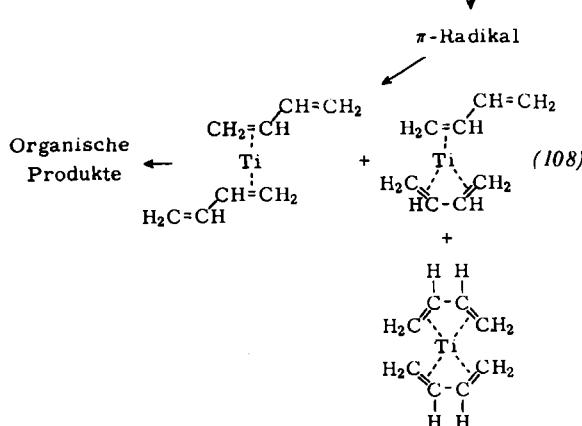
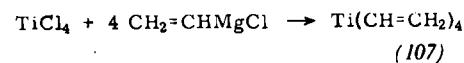
[104] A. L. Wilds u. M. B. McCormack, J. org. Chemistry 14, 215 (1949).

[105] G. M. Bennett u. E. E. Turner, J. chem. Soc. (London) 1914, 1054.

[106] M. Tsutsui, Ann. New York Acad. Sci. 93, 33 (1961).

Unter milder Bedingungen, wie Hein sie anwendete, geht (106) durch Hydrolyse in Dibenzolchrom(0) über^[106]. (Zur Vereinfachung wurde die Reaktion mit Chrom^{II} statt Chrom^{III} formuliert.)

cis- und *trans*- α -Phenyl- α -styrylmagnesiumbromid reagieren mit Chrom(III)-chlorid oder Kobalt(II)-chlorid zu *cis,cis*-1,2,3,4-Tetraphenylbutadien, während man mit Nickel- oder Palladium(III)-chlorid das *trans,trans*-Isomere erhält. Offenbar führen die Komplexe von Übergangsmetallen, die normalerweise oktaedrische Koordination haben (d^2sp^3), zur *cis*-Kupplung, und quadratischplanare Komplexe bewirken eine *trans*-Kupplung^[107].



Eine doppelte Kupplung tritt bei der Reaktion von Titanetrachlorid mit Vinylmagnesiumchlorid auf. Intermediär entsteht wahrscheinlich σ -Tetravinyltitant (107), das über ein π -Radikal und mehrere π -gebundene Zwischenstufen 4-Vinylcyclohexen, 2,6-Octadien, 3-Methyl-1,5-heptadien und 3-Methyl-1,4,6-heptatrien bildet^[108].

Dieser Reaktion entspricht die katalytische Kupplung von Titanetrachlorid mit Vinylmagnesiumchlorid in Gegenwart von Bromäthan, bei der man 3-Methyl-1,5-heptadien und 3-Methyl-1,4,6-heptatrien erhält. Auch hier wurde σ -Tetravinyltitant als Zwischenstufe postuliert^[108]. Es soll aktivierte Titan entstehen, das mit dem Bromäthan Äthylradikale und Titanetrabromid bildet, das wieder in die Reaktion eintritt.

Unsere in diesem Aufsatz erwähnten Arbeiten wurden vom Air Force Office of Scientific Research, AF - AFOSR 824-67, unterstützt. Wir danken den Herren Dr. K. Suzuki, Dr. H. Gysling, Dr. R. Velapoldi, E. Manda und M. Haya für ihre nützlichen Diskussionen und für ihre Mitarbeit.

Eingegangen am 14. Mai 1968 [A 701]

[107] M. Tsutsui, Trans. New York Acad. Sci. 26, 423 (1964).

[108] M. Tsutsui u. J. Ariyoshi, Trans. New York Acad. Sci. 26, 43 (1964).