

Tabelle 1. Spektrale Daten der Verbindungen (1), (2) und (3). IR [cm⁻¹]; UV [nm], λ_{max} (ε) in Cyclohexan; NMR: δ-Werte rel. TMS (p = primär, q = quartär).

(1): IR (CCl ₄): 1730, 1715 (C=O), 1627 (C=C); UV: 256 (2500); MS: m/e = 418.3083 (ber.), 418.3079 (gef.); ¹ H-NMR (CDCl ₃): 1.37 (18H), 1.39 (18H), 3.78 (6H); ¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂): 32.4 (p), 32.7 (p), 33.5 (q), 34.6 (q), 51.6 (p), 78.4 (q), 152.3 (q), 158.7 (q), 165.0 (C=O)
(2): IR (Film): 1730, 1715 (C=O); UV: 305 (4050), 265 (14600) [5]; MS: m/e = 418.3083 (ber.), 418.3063 (gef.); ¹ H-NMR (CDCl ₃): 1.44 (9H [a]), 1.39 (18H), 3.64 (6H); ¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂): 34.8 (p), 36.2 (p), 41.0 (q), 46.5 (q), 52.0 (p), 129.2 (q), 142.6 (q), 160.1 (q), 171.1 (C=O)
(3): IR (CCl ₄): 1734, 1720 (C=O), 1620 (C=C); UV: 235 (1650); MS: m/e = 418.3083 (ber.), 418.3120 (gef.); ¹ H-NMR (CDCl ₃): 1.18 (9H [a]), 1.30 (9H), 1.33 (9H), 1.37 (9H), 3.68 (3H), 3.85 (3H); ¹³ C-NMR (C ₂ D ₂ Cl ₄): 29.5 (p [b]), 30.2 (p), 30.4 (p), 32.2 (p), 32.7 (q), 34.1 (q), 34.6 (q), 34.8 (q), 51.1 (p), 51.7 (p), 59.4 (q), 75.9 (q), 136.0 (q), 153.9 (q), 156.3 (q), 165.8 (q), 171.0 (C=O), 173.4 (C=O)

[a] Bei Raumtemperatur breit, bei 120 °C in C₂D₂Cl₄ scharf. [b] Bei Raumtemperatur kaum sichtbar, bei 100 °C scharf.

Die thermisch induzierte Umlagerung (1) → (3) ist ohne Beispiel und könnte nach Art einer [$\pi 2_s + \pi 2_s + \sigma 2_s$]-sigmatropen Verschiebung^[6] ablaufen. Das zwischenzeitliche Auftreten der NMR-Signale von (2) spricht jedoch eher dafür, daß sich (1) zunächst zu (2) öffnet, das seinerseits zu (3) cyclisiert. Dies würde bedeuten, daß das Dewarbenzol-Derivat (3) gegenüber dem Benzol-Derivat (2) thermodynamisch begünstigt sein müßte. Das ist tatsächlich so. Verbindung (2) wandelt sich bei 120 °C in 90% Ausbeute in (3) um. Die ekliptische Stellung der sperrigen Substituenten in (2), dem ersten Benzol-Derivat mit vier direkt benachbarten *tert*-Butylgruppen, und deren günstigere, gestaffelte Orientierung im Dewarbenzol-Derivat (3) bewirken die Umkehrung der gewohnten Stabilität.

Eingegangen am 22. Oktober 1980 [Z 634]

- [1] Valenzisomerisierungen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 14. Mitteilung: G. Maier, I. Fuß, M. Schneider, Tetrahedron Lett. 1970, 1057.
- [2] Zusammenfassungen: G. Maier: Valenzisomerisierungen. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 165; A. Greenberg, J. F. Liebmann: Strained Organic Molecules. Organic Chemistry. Vol. 38. Academic Press, New York 1978, S. 232.
- [3] Lediglich bei Hexakis(pentafluorethyl)benzol wird aus Entropiegründen ab 278 °C das Dewarbenzol-Derivat energetisch günstiger: E. D. Clifton, W. T. Flowers, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969, 1216; A.-M. Dabbagl, W. T. Flowers, R. N. Haszeldine, P. J. Robinson, ibid. 1975, 323.
- [4] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, Angew. Chem. 90, 552 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 520 (1978).
- [5] 3,4,6-Tri-*tert*-butylphthalsäuredimethylester absorbiert bei λ = 277 (ε = 8800) und 218 nm (33 100), das 3,4,5-Isomer bei 284 (8500) und 230 nm (17 650) (G. Maier, F. Boßlet, unveröffentlicht).
- [6] Eine solche Reaktion ist für ein Bicyclo[3.2.0]heptadienon postuliert worden: T. Miyashi, M. Nitta, T. Mukai, J. Am. Chem. Soc. 93, 3441 (1971).

Cobalt-vermittelte [2 + 2 + 2]-Cycloadditionen: Ein einfacher Weg zu substituierten Cyclopentadienonen^[**]

Von Ernst R. F. Gesing, Jeffrey P. Tane und
K. Peter C. Vollhardt^[*]

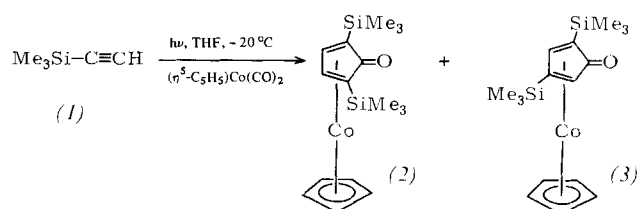
Das Interesse an cyclopentanoiden Naturstoffen hat zur Entwicklung einer Reihe neuer Cyclopentan-Synthesen ge-

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. E. R. F. Gesing, J. P. Tane
Department of Chemistry, University of California, Berkeley; Materials and Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, California 94720 (USA)

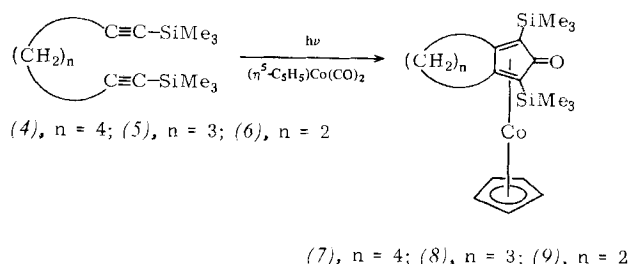
[**] Diese Arbeit wurde vom NIH (GM 22479) unterstützt. Herrn R. L. Brainerd danken wir für vorbereitende Experimente. E. R. F. G. erhielt ein NATO/DAAD-Forschungsstipendium (1979–1980), K. P. C. V. ist Fellow der A. P. Sloan Foundation (1976–1980) und Camille and Henry Dreyfus Teacher Scholar (1978–1983).

führt^[1]. Cyclopentadienone^[2] haben hierbei wegen ihrer starken Neigung zu Diels-Alder-Reaktionen, die nur durch Einführung synthetisch unvorteilhafter, voluminöser Substituenten wie z. B. *tert*-Butyl- und Phenylgruppen vermieden werden können, keine Rolle gespielt. Diese Verbindungen lassen sich durch Übergangsmetall-vermittelte Cyclisierung zweier Alkinmoleküle mit einem Molekül Kohlenmonoxid erzeugen und stabilisieren^[3]; diese Reaktion ist jedoch bei der Synthese organischer Verbindungen infolge niedriger Ausbeuten, geringer Selektivität, der Notwendigkeit spezifischer milder Entmetallierungsmethoden kaum angewendet worden.

Wir fanden, daß die Bestrahlung von (η⁵-C₅H₅)Co(CO)₂ in Gegenwart von Trimethylsilylacetylen (1) in Tetrahydrofuran (THF) bei –20 °C die dunkelroten Komplexe (2) und (3) mit ausgesprochener Chemo-^[4] und Regioselektivität (Verhältnis 3:1) in guten Ausbeuten (Tabelle 1) liefert. Höhere Temperaturen führen in steigendem Maße zu Alkintrimerisierungsprodukten.



Interessanterweise ergibt das sperrige η⁵-[C₅(CH₃)₅]Co(CO)₂ die Pentamethyl-Analoga von (2) und (3) im umgekehrten Produktverhältnis (1:3.7) – eine Beobachtung, die bei synthetischen Anwendungen von Bedeutung sein kann.



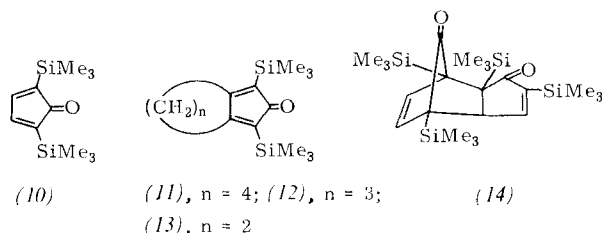
Aus den α,ω-Diinen (4) und (5) erhält man so die anellierte Cyclopentadienone (7) bzw. (8); (6) fordert andere Reaktionsbedingungen (Bestrahlen mit einer GE-Projektionslampe, 120 V, 250 W; siedendes *o*-Xylol, Infusionspumpentechnik), um das theoretisch interessante^[5], gespannte (9) in geringen Ausbeuten zu liefern (Tabelle 1).

Da die α-Silyl-substituierten Enone ausgezeichnete Michael-Acceptoren sind^[6], könnten die Cyclopentadienon-Liganden von (2), (7) und (8) wertvolle organische Synthone sein, wenn die Dekomplexierung ohne Dimerisierung möglich wäre. Sie gelingt in nahezu quantitativer Ausbeute bei Verwendung von Diammoniumcyanid in einem zweiphasigen Lösungsmittelsystem (CH₃CN/*n*-C₅H₁₂), wobei aus (7)–(9) die Verbindungen (11)–(13) (Tabelle 1) erhalten werden. Unter denselben Bedingungen ergibt (2) bei –20 °C das flüchtige (10) (11%) und dessen Dimer (14) (54%), dem die *exo*-Konfiguration zugeordnet wurde^[7]. (10) dimerisiert spontan bei 37 °C, jedoch kann das Monomer durch Blitz-Pyrolyse bei 550 °C (10⁻⁴–10⁻⁵ Torr) (Tabelle 1) quantitativ zurückgewonnen werden; damit hat man erstmals ein brauchbares Cyclopentadienon-Synthon zur Verfügung.

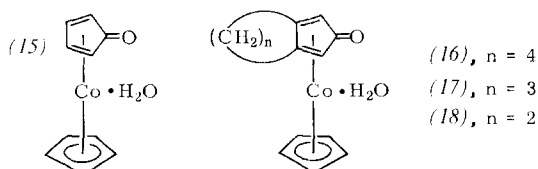
Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (2), (3), (7)–(18). Alle neuen Verbindungen gaben befriedigende Analysenwerte und massenspektroskopische Daten. ¹H-NMR: δ-Werte; IR: ν_{CO}; UV: λ_{max} (lg ε), in Cyclohexan.

(2): 53%; Fp=180 °C; ¹ H-NMR (C ₆ D ₆): 4.80 (s, 2H), 4.60 (s, 5H), 0.40 (s, 18H); IR (CCl ₄): 1580 cm ⁻¹
(3): 17%; Fp=88 °C; ¹ H-NMR (C ₆ D ₆): 4.94 (d, J=1 Hz, 1H), 4.72 (s, 5H), 4.36 (d, J=1 Hz, 1H), 0.46 (s, 9H), 0.19 (s, 9H); IR (CCl ₄): 1591 cm ⁻¹
(7): 73%; Fp=236 °C; ¹ H-NMR (C ₆ D ₆): 4.53 (s, 5H), 2.20 (m, 4H), 1.93 (m, 4H), 0.53 (s, 18H); IR (CHCl ₃): 1567, 1544 cm ⁻¹
(8): 61%; Fp=256 °C; ¹ H-NMR (C ₆ D ₆): 4.53 (s, 5H), 2.40–1.83 (m, 6H), 0.60 (s, 18H); IR (CHCl ₃): 1566, 1544 cm ⁻¹
(9): 6%; Fp=238 °C; ¹ H-NMR (C ₆ D ₆): 4.60 (s, 5H), 2.92 (AA'BB', m, 4H), 0.53 (s, 18H); IR (CHCl ₃): 1559, 1536 cm ⁻¹
(10): gelbe Kristalle; T _{Dimerisierung} =37 °C; ¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂): 7.27 (s, 2H), 0.14 (s, 18H); IR (CCl ₄): 1698 cm ⁻¹ ; UV 387 (2.88) nm, 405 sh (2.83), 435 sh (2.58)
(11): gelbe Nadeln; Fp=74 °C; ¹ H-NMR (C ₆ D ₆): 2.53 (m, 4H), 1.40 (m, 4H), 0.52 (s, 18H); IR (CHCl ₃): 1678 cm ⁻¹ ; UV 441 (2.86), 444 sh (2.70)
(12): gelbe Nadeln; Fp=27 °C; ¹ H-NMR (C ₆ D ₆): 2.30 (t, J=6 Hz, 4H), 1.67 (quin, J=6 Hz, 2H), 0.50 (s, 18H); IR (CHCl ₃): 1683 cm ⁻¹ ; UV 396 (2.91)
(13): fluoreszierendes gelbes Öl; ¹ H-NMR (C ₆ D ₆): 2.90 (s, 4H), 0.43 (s, 18H); IR (CHCl ₃): 1681 cm ⁻¹ ; UV 393 (3.12)
(14): Fp=84 °C; ¹ H-NMR (CCl ₄): 7.08 (d, J=3 Hz, 1H), 6.03 (d, J=6 Hz, 1H), 5.71 (d, J=6 Hz, 1H), 3.07 (d, J=3 Hz, 1H), 0.25 (s, 9H), 0.18 (s, 9H), 0.08 (s, 9H), 0.02 (s, 9H); IR (CCl ₄): 1750, 1675 cm ⁻¹
(15): orangefarbene Kristalle; Fp=52 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): 5.15 (s, 5H), 5.08 (AA' m, 2H), 4.49 (BB' m, 2H), 2.38 (s, 2H); IR (NaCl): 3407 (ν _{OH}), 1528 cm ⁻¹
(16): karminrote Kristalle; Fp=82 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): 4.80 (s, 5H), 4.20 (s, 2H), 2.27 (m, 4H), 1.77 (m, 4H); IR (CHCl ₃): 3696 (ν _{OH}), 1570 cm ⁻¹
(17): karminrote Kristalle; Fp=182 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): 4.90 (s, 5H), 4.43 (s, 2H), 2.30 (s, 2H), 2.40 (m, 6H); IR (CHCl ₃): 3672 (ν _{OH}), 1562 cm ⁻¹
(18): karminrote Kristalle; Fp=134 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): 5.03 (s, 5H), 4.53 (s, 2H), 3.25 (m, 4H); IR (CHCl ₃): 1568 cm ⁻¹

Die unbekannten Stammverbindungen der Cycloalkanellierten Cyclopentadienone (2) und (7)–(9) sind von theoretischem Interesse, da man vorhersagen kann, daß ihr Dimerisierungsbestreben infolge steigender Spannung in den



Diels-Alder-Addukten *abnehmen* sollte. Die Behandlung von (2) und (7)–(9) mit Benzyltrimethylammoniumfluorid (THF, 2 Äquivalente Ethanol, Rückflußkochen) ergab die hydratisierten Komplexe (15)–(18) (Tabelle 1) in 70–80% Ausbeute. Während die oxidative Dekomplexierung von (16) und (17) die entsprechenden Cyclopentadienon-Dimere lieferte, führte sie bei (18) zu einem Acetonitriladdukt von bisher unbekannter Struktur. Dies bestätigt die Vermutung, daß unkomplexiertes Bicyclo[3.2.0]hepta-1(5),4-dien-3-on zwar nicht dimerisiert, ansonsten aber sehr reaktiv ist.



Arbeitsvorschrift

η⁴-Cyclopentadienon-(η⁵-C₅H₅)Co-Komplexe (2), (3), (7), (8): 17 mmol (1), 6 mmol (4) oder 6 mmol (5) wurden mit 3

mmol (η⁵-C₅H₅)Co(CO)₂ in 250 ml wasserfreiem, entgastem THF bei –20 °C 5.5 h mit einer Hanovia-Hg-Mitteldrucklampe (679 A36) bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde eingedampft und das Rohprodukt chromatographiert (neutrales Al₂O₃, Alfa CAMAG 95+ %, –60 mesh, deaktiviert mit 4.5% H₂O); unumgesetzte Alkine wurden mit Pentan, die Produkte mit Ether eluiert. Umkristallisation aus Ether/Pentan lieferte reine Produkte.

Oxidative Entmetallierung zu (10)–(13): Eine 2.5 × 10⁻² M Lösung der Komplexe (2), (7), (8) oder (9) in Acetonitril wurde bei 0 °C mit dem gleichen Volumen *n*-Pentan überschichtet und unter Rühren mit (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (1.5 Äquiv.) umgesetzt. Nach 30 min wurde die gelbe Pentanphase dekantiert und erneut kaltes Pentan hinzugegeben. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis die Kohlenwasserstoffphase farblos blieb. Das Lösungsmittel wurde eingedampft und das Produkt entweder sublimiert (10 °C/0.025 Torr; –10 °C Kühlfinger) oder umkristallisiert (*n*-Pentan).

Eingegangen am 22. September 1980 [Z 635]

- [1] R. A. Ellison, *Synthesis* 1973, 397; P. Prempre, T. Siwapiyoyos, C. Thebtaranonth, Y. Thebtaranonth, *Tetrahedron Lett.* 1980, 1169; A. E. Greene, J.-P. Deprés, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4003 (1979); B. M. Trost, D. M. T. Chan, *ibid.* 101, 6429 (1979), zit. Lit.
- [2] M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli, E. J. Becker, *Chem. Rev.* 65, 261 (1965); G. Maier, R. Boßlett, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1025; O. L. Chapman, C. L. McIntosh, *Chem. Commun.* 1971, 770.
- [3] W. Hübel in I. Wender, P. Pino: *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*. Wiley, New York 1968. Vol. I, S. 273; P. Pino, G. Braca in Vol. II (1977), S. 419.
- [4] Je nach den Bedingungen reagiert (η⁵-C₅H₅)Co(CO)₂ mit Alkinen chemoselektiv zu cyclischen Dimeren, Biscarbin-Clustern, η⁴-Cyclohexadien- und η⁴-Cyclobutadienkomplexen: R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 5245, 5253 (1980); E. D. Sternberg, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* 102, 4839 (1980); J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 92, 570 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 559 (1980); K. P. C. Vollhardt, M. J. Winter, noch unveröffentlicht.
- [5] R. Breslow, M. Oda, T. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1639 (1974); R. S. Macomber, *J. Org. Chem.* 38, 816 (1973).
- [6] G. Stork, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6152 (1973); R. K. Boeckman, *ibid.* 95, 6867 (1973); 96, 6179 (1974); G. Stork, T. Singh, *ibid.* 96, 6181 (1974).
- [7] R. Y. S. Tan, R. A. Russell, R. N. Warrener, *Tetrahedron Lett.* 1979, 5031.

Polymetall-Komplexe: Komplexierung von Cluster-Dreiecken durch den Liganden HC(PPh₂)₃ („Tripod“)^[**]

Von Anita A. Arduini, Ali A. Bahsoun, John A. Osborn und Christian Voelker^[*]

Allgemeine Strategien zur Synthese von Multimetall-Komplexen sind von großem Interesse, jedoch kaum systematisch entwickelt worden^[1]. Unser Plan war, mehrere Metallatome in enger Nachbarschaft durch entsprechend konstruierte mehrzählige Liganden zu binden. Um insbesondere die Anordnung von Metallatomen in Dreiecken, die häufig Bauelemente von Metall-Clustern sind, zu stabilisieren, synthetisierten wir „dreifüßige“ Liganden RC(L¹L²L³), in denen L¹, L² und L³ Donorgruppen wie PR₂, AsR₂ oder SR sind^[2]. Das Modell zeigt, daß der Winkel zwischen den „Füßen“ des „Tripod“-Liganden (1) die gleichzeitige Bindung von drei Metallatomen begünstigt; für andere Tripod-Liganden ist die Chelatisierung nur eines Metallatoms charakteristisch^[3]. Die leicht zu synthetisierende^[4] Musterverbindung dieses Ligandentyps, HC(PPh₂)₃ (1) („Tripod“), komplexiert

[*] Prof. Dr. J. A. Osborn, Dr. A. A. Bahsoun, Dr. A. A. Osborn, C. Voelker
Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire et de Catalyse
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (ERA 721) und A.T.P. N° 4095 (Catalyse Homogène) unterstützt.