

ÜBER DIE BILDUNG VON β -HALOGENALKYLEISENKOMPLEXEN BEI DER OXIDATIVEN ADDITION VON BROM AN (TETRACARBONYL)(OLEFIN)EISENKOMPLEXE UND DEN ZERFALL DER σ -KOMPLEXE

ECKHART K.G. SCHMIDT *

Organische Chemie I, Ruhr-Universität, Postfach 10 21 48, D 4630 Bochum 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. Juli 1980)

Summary

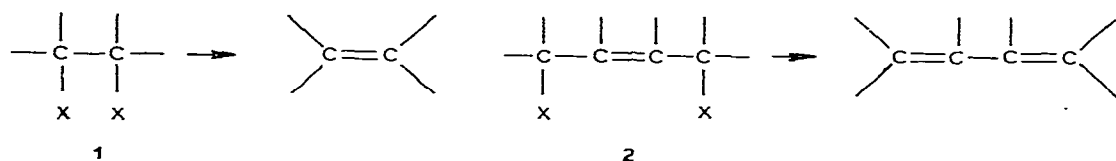
Addition of bromine to (tetracarbonyl)(olefin)iron complexes at low temperatures leads to the formation of (tetracarbonyl)(β -bromoalkyl)iron complexes in a stereospecific way. These novel iron σ -complexes show hindered rotation around the carbon—carbon bond and undergo β -elimination in a stereospecific manner. The same kind of σ -complexes are assumed intermediates responsible for the dehalogenation of vicinal dibromides by nonacarbonyliron.

Zusammenfassung

Die Addition von Brom an (Tetracarbonyl)(olefin)eisenkomplexe bei tiefer Temperatur führt zur stereospezifischen Bildung von (Tetracarbonyl)(β -bromoalkyl)eisenkomplexen. Diese neuartigen Eisen- σ -Komplexe zeigen gehinderte Rotation um die Kohlenstoff—Kohlenstoffbindung und gehend stereospezifische β -Eliminierung ein. Die σ -Komplexe sind vermutlich auch als Zwischenprodukte für die Enthalogenerung vicinaler Dibromide durch Nonacarbonyl-eisen verantwortlich.

Einleitung

Die Umsetzung vicinaler Dihalogenide (1, X = Br) mit Nonacarbonyl-eisen führt zur Enthalogenerung und Bildung von Olefinen [1]. Aus der Reihe der von uns näher untersuchten Modellverbindungen wird das Verhalten der diastereomeren 2,3-Dibrombutane weiter unten beschrieben. Bei der entsprechenden Reaktion der vinylogenen 1,4-Dihalogenide, die das Strukturelement 2 (X = Cl, Br) enthalten, werden Diene in hoher Ausbeute erhalten, wie wir am Beispiel von 1,4-Dibrombut-2-en und *cis*- bzw. *trans*-3,6-Dibromcyclohexen zeigen konnten [1,2].

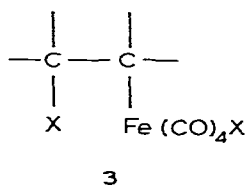


Die entstehenden Olefine bzw. Diene können in einer Folgereaktion von noch unumgesetzten $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Tetra- bzw. Tricarbonyleisenkomplexe überführt werden.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur Synthese von (Tricarbonyl)-(cyclobutadien)eisenkomplexen aus Tetrahalocyclobutanen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [3] interessierten wir uns dafür, welche Zwischenstufen bei dieser enthalogenierenden Komplexierung durchlaufen werden.

Unsere Vermutung, dass im ersten Schritt koordinativ ungesättigtes Eisen-tetracarbonyl im Sinne einer oxidativen Addition an die C–X-Bindung unter $\text{Fe}_2(\text{CO})_9 \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Fe}(\text{CO})_4$

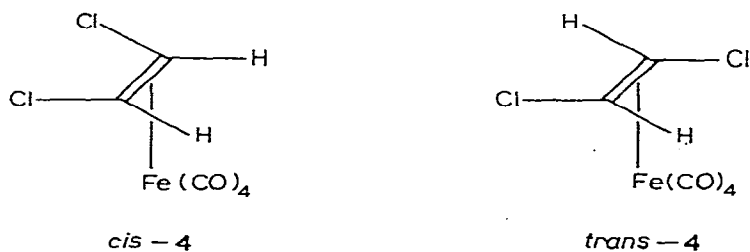
Bildung von σ -Eisenkomplexen 3 reagiert, konnte allerdings durch den Nachweis solcher Intermediärkomplexe bisher nicht bestätigt werden.



Auf anderem Wege ist es uns nun aber gelungen, Komplexe dieses Typs darzustellen und ihr Verhalten zu untersuchen.

Die Bildung diastereomerer Eisen- σ -Komplexe

Wir haben die Bromaddition an die leicht zugänglichen isomeren Tetracarbonyleisenkomplexe *cis*- und *trans*-4 untersucht. Dazu wurden die Komplexe in einem NMR-Röhrchen bei -120 bis -96°C mit einer Lösung von Brom in CD_2Cl_2 versetzt. Als Solvens wurde das bereits von Noack [4] beschriebene 3/2-Gemisch aus CD_2Cl_2 und CDCl_3 (C/C) bzw. Aceton- d_6 (A) verwendet.



Die augenblicklich eintretende Reaktion zeigt sich an der Farbintensivierung der Probe wie auch am Verschwinden der Eduktsignale und dem Erscheinen der Produktabsorptionen im ^1H -NMR-Spektrum. Überschüssiges Brom reagiert

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (ppm) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN J (Hz) DES DURCH BROMADDITION AN *cis-4* ERHÄLTLICHEN σ -KOMPLEXES *threo-5*^c

Lösungsmittel		Temperatur (°C)				
		-95	-70	-50	-30	-10
CD ₂ Cl ₂ /CDCl ₃ (3/2; v/v)	$\delta(H^1)$	4.70	4.70 ^a	4.70	4.70	4.70
	$\delta(H^2)$	6.27	6.27	6.27	6.27	6.27
	$J(1,2)$	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
Aceton- <i>d</i> ₆	$\delta(H^1)$	5.53	5.50	5.45 ^b	5.39 ^b	5.35
	$\delta(H^2)$	7.29	7.25	7.18	7.10	7.04
	$J(1,2)$	1.0	1.1-1.2	1.1-1.2	1.1-1.2	1.5-1.6

^a Verbreitertes Singulett. ^b Verbreitertes Singulett. ^c Resonanzen eines möglicherweise zweiten σ -Komplexes bei δ 5.63 und 6.82 ppm; $J(1,2)$ 1.6 Hz (-50°C, in C/C). Signale sind in A als Solvens nicht sichtbar.

nicht mit den Additionskomplexen, die bis etwa -10°C stabil sind. Oberhalb dieser Temperatur zerfallen sie unter Freisetzung des organischen Liganden (>95%). Als zweites Produkt der thermischen Zersetzung konnte das bis etwa -10°C stabile *cis-Fe(CO)₄Br₂* durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe nachgewiesen wurden [5]. Bei den neuen Komplexen dürfte es sich um die diastereomeren Verbindungen *threo*- und *erythro-5* handeln (Schema 1).

Laut ¹H-NMR-Spektrum wird aus *cis-4* bzw. *trans-4* jeweils ein Addukt gebildet, das bei -30°C für die nicht mehr äquivalenten Wasserstoffatome H¹ und H² jeweils ein AX-Spektrum mit sehr kleiner Kopplungskonstante zeigt (vgl. Tab. 1 und 2). Die Spektren erlauben jedoch keine stereochemische Zuordnung. Die in Schema 1 angegebene wird weiter unten diskutiert.

Wir ordnen die Tieffeldabsorption bei $\delta \sim 6.3$ ppm (in C/C), die in der Reso-

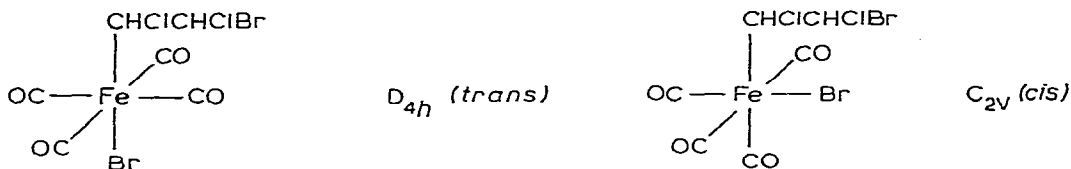
TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (ppm) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN J (Hz) DES DURCH BROMADDITION AN *trans-4* ERHÄLTLICHEN σ -KOMPLEXES *erythro-5*^g

Lösungsmittel		Temperatur (°C)							
		-100	-90	-80	-75	-70	-65	-30	-30
CD ₂ Cl ₂ /CDCl ₃ (3/2; v/v)	$\delta(H^1)$	—	—	—	—	4.80 ^a	4.70	4.80	4.80
	$\delta(H^2)$	—	—	—	—	6.31	6.31	6.31	6.31
Aceton- <i>d</i> ₆	$\delta(H^1)$	5.49 ^b	5.46	5.45	—	5.42 ^d	5.43 ^d	5.38 ^e	5.34 ^f
	$\delta(H^1)$	5.62 ^c	5.60	5.57	—	—	—	—	—
	$\delta(H^2)$	7.01 ^c	6.97	6.95	6.95	7.03 ^d	7.00 ^d	6.97 ^e	6.93 ^f
	$\delta(H^2)$	7.21 ^b	7.18	7.13	7.10	—	—	—	—

^a Temperaturunabhängige Kopplung $J(1,2)$ 2.4 Hz. ^b Signale eines Rotameren; $J(1,2) \sim 1.0$ Hz; durch Doppelresonanz gesichert. ^c Signal des zweiten Rotameren; $J(1,2) \sim 2.0$ Hz; durch Doppelresonanz gesichert. ^d Breites Singulett. ^e Verbreitertes Dublett. ^f $J(1,2) \sim 2.6$ Hz. ^g Resonanzen eines möglicherweise zweiten σ -Komplexes bei δ 5.60 und 6.67 ppm (-50°C; C/C) bzw. δ 5.48 und 7.10 ppm (-30°C; A); Kopplungskonstante nicht messbar. Bei $\delta \sim 7.1$ ppm: Signal einer Spur H₂O.

nanzfrequenz der anderer Halogenethane * entspricht, jeweils dem Proton H² zu. Offensichtlich hat die Fe(CO)₄Br-Gruppe nur einen geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung von β-ständigen Wasserstoffen. Weitere Informationen über die Struktur der Additionskomplexe *threo*- und *erythro*-5 liefert das Tieftemperatur-IR-Spektrum, in dem jeweils nur eine starke C≡O-Valenzbande bei 2085 cm⁻¹ auftritt. Dies spricht für die Struktur eines *trans*-Komplexes mit lokaler D_{4h}-Symmetrie der Fe(CO)₄-Gruppe. Für die isomere *cis*-Struktur mit C_{2v}-Symmetrie hätte man wie im Spektrum von *cis*-Fe(CO)₄Br₂ vier IR-aktive Banden erwartet.



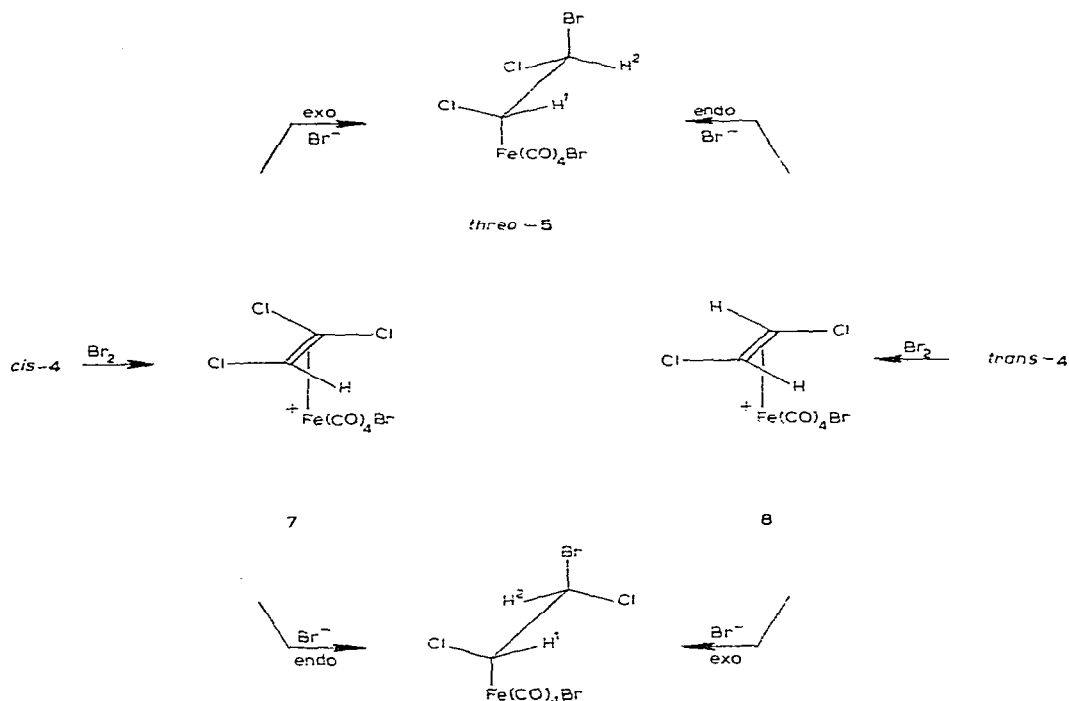
Die Präsenz sehr intensitätsschwacher Banden im C≡O-Valenzschwingungsbereich des Spektrums von *threo*-5 (2145, 2119 cm⁻¹) könnte durch die Anwesenheit kleiner Mengen des isomeren *cis-threo*-5 bedingt sein. Auch im ¹H-NMR-Spektrum deuten die in Tab. 1 und 2 aufgeführten zusätzlichen, sehr schwachen Signale auf die Bildung jeweils eines zweiten Komplexes aus *cis*-4 bzw. *trans*-4 hin. Eine endgültige Identifizierung der Nebenprodukte war bisher nicht möglich. Bei der Bildung der Additionskomplexe *threo*-5 bzw. *erythro*-5 aus *cis*-4 bzw. *trans*-4 wird ausserdem stets, auch bei -120°C eine geringe Menge von *cis*- bzw. *trans*-1,2-Dichlorethylen freigesetzt. Da *threo*- und *erythro*-5 bis etwa -10°C stabil sind und keinen Liganden abspalten, scheint auch bei tiefer Temperatur eine direkte Konkurrenzreaktion zur Verdrängung der Olefine zu führen.

Bei der Umsetzung von *cis*- bzw. *trans*-4 mit Brom (in C/C oder A) lässt sich im ¹H-NMR-Spektrum nur die Bildung jeweils eines Diastereomeren *threo*-5 bzw. *erythro*-5 nachweisen. Damit verläuft die Bromaddition innerhalb der NMR-Nachweisgrenze stereospezifisch.



In Schema 1 haben wir einen mit den experimentellen Befunden im Einklang stehenden Additionsmechanismus formuliert. Die bekannte grosse Stabilität kationischer Olefin-Komplexe vom Typ 6 [6] spricht für den hier gezeigten primären Angriff des Broms auf das Eisen unter Ausbildung der Zwischenkomplexe 7 und 8. In Analogie zur *exo*-Anlagerung von Nucleophilen an kationische

* Die Resonanzen für das entsprechende Proton in CHCl₂CH₂Cl, CHCl₂CHCl₂, CHClBr-CHClBr und CHBr₂CHBr₂ liegen bei δ 5.77, 6.0, 6.1 und 6.1 ppm (in C/C).



SCHEMA 1. Bildung diastereomerer Komplexe bei der Bromaddition an *cis*- und *trans*-4.

Eisenkomplexe [7] sollte die Reaktion mit dem Bromidion ebenfalls in *exo*-Stellung erfolgen. Aus 7 würde somit *threo*-5, aus 8 *erythro*-5 gebildet. Sicher ist, dass das Auftreten des ionischen Zwischenkomplexes 9, sollte seine Lebensdauer die Rotation der Chlorcarbeniumgruppe erlauben, der hier gefundenen Stereospezifität widerspricht.

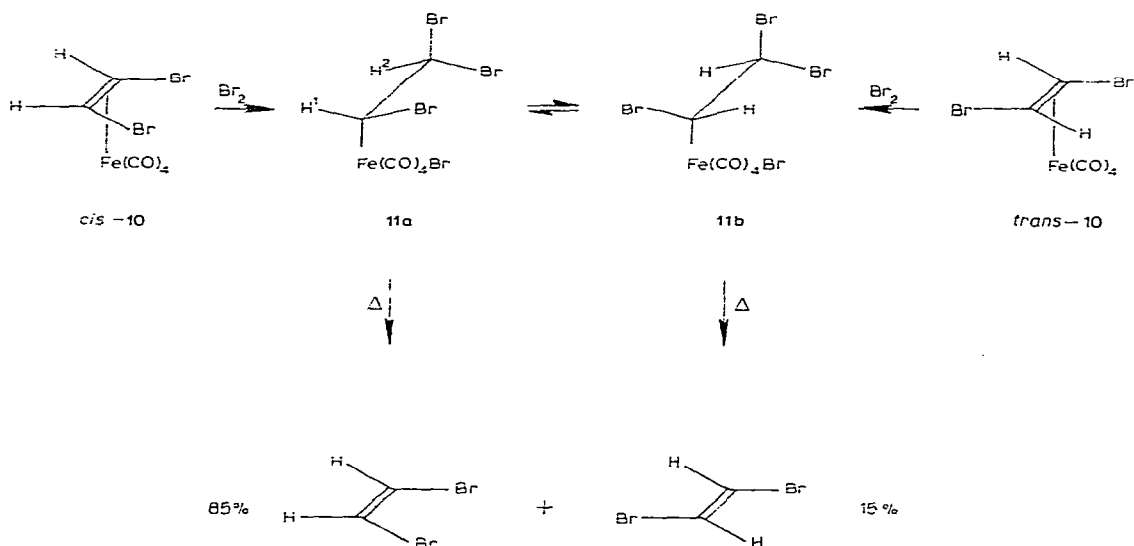
Das dynamische Verhalten der Eisen- σ -Komplexe *threo*- und *erythro*-5

Der Befund, dass in den ¹H-NMR-Spektren von *threo*- und *erythro*-5 die Wasserstoffe H¹ und H² bei -30°C jeweils nur als ein AX-Spektrum absorbieren, lässt in beide Komplexen freie Drehbarkeit um die C—C-Bindung vermuten. Im Einklang mit dieser Vermutung steht auch die Beobachtung, dass die Addition von Brom an die diastereomeren Komplexe *cis*- und *trans*-10 zum gleichen Addukt mit identischen spektralen Eigenschaften führt.

Bei gehinderter Rotation um die C—C-Bindung hätte man die rotameren Komplexe 11a und 11b erwartet.

Ein unmittelbarer Nachweis für die Rotation um die C—C-Einfachbindung in den σ -Komplexen ist die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren von *threo*- und *erythro*-5. Für *erythro*-5 in Aceton beobachtet man das für einen reversiblen dynamischen Austauschprozess charakteristische Verhalten*.

* In Methylchlorid/Chloroform beobachtet man zwischen -70 und -10°C keine Veränderung des Spektrums (Tab. 2).



SCHEMA 2. Bromaddition an *cis*- und *trans*-10. Thermischer Zerfall der rotameren σ -Komplexe.

Bei -100°C ist die konformative Umwandlung langsam bezüglich der NMR-Zeitskala. Man findet jeweils zwei Dubletts bei hohem und bei tiefem Feld (Fig. 1).

Offensichtlich treten nur zwei der drei möglichen gestaffelten Konformeren in nachweisbarer Konzentration auf. Bei Temperaturerhöhung werden die Signale breiter und koaleszieren bei etwa -70°C . Bei -40°C beobachtet man schliesslich, wie für einen schnellen Austausch erwartet, nur noch jeweils ein Dublett für H^1 und H^2 .

Diese Temperaturabhängigkeit ist reversibel. Die paarweise Zugehörigkeit der Signale im Bereich des langsamen Austauschs konnte durch Doppelresonanzversuche (s. Fig. 1) gesichert werden. Aus dem Wert für die Koaleszenztemperatur lässt sich die Rotationsbarriere in *erythro*-5 zu $\Delta G^{\ddagger} \sim 10.5$ kcal/mol abschätzen [8].

Das ^1H -NMR-Spektrum von *threo*-5 zeigt bei tiefer Temperatur sowohl in Methylchlorid/Chloroform als auch in Aceton nur jeweils zwei Dubletts für H^1 und H^2 . Im ersten Lösungsmittel tritt eine reversible Verbreiterung des Signals für H^1 bei $\sim -70^{\circ}\text{C}$ auf, im zweiten eine starke Verbreiterung zum Singulett bei $\sim -40^{\circ}\text{C}$, was wiederum auf einen dynamischen Austauschprozess hindeutet.

Anders als für *erythro*-5 sind offensichtlich die Wasserstoffe der Rotameren von *threo*-5 in beiden Lösungsmitteln trotz ihrer unterschiedlichen chemischen Umgebung magnetisch praktisch äquivalent, so dass hier die charakteristische Temperaturabhängigkeit nicht zu beobachten ist. Alternativ könnte dies auch darauf zurückzuführen sein, dass das Konformerengleichgewicht vollständig zur Seite eines Rotameren verschoben ist. Bemerkenswert ist die Zunahme (vgl. Tab. 1 und 2) der Kopplungskonstanten mit steigender Temperatur. Ein ähnlicher Effekt wird auch bei 1,1,2,2-Tetrabromethan und 1,1,2,2-Tetrachlorethan

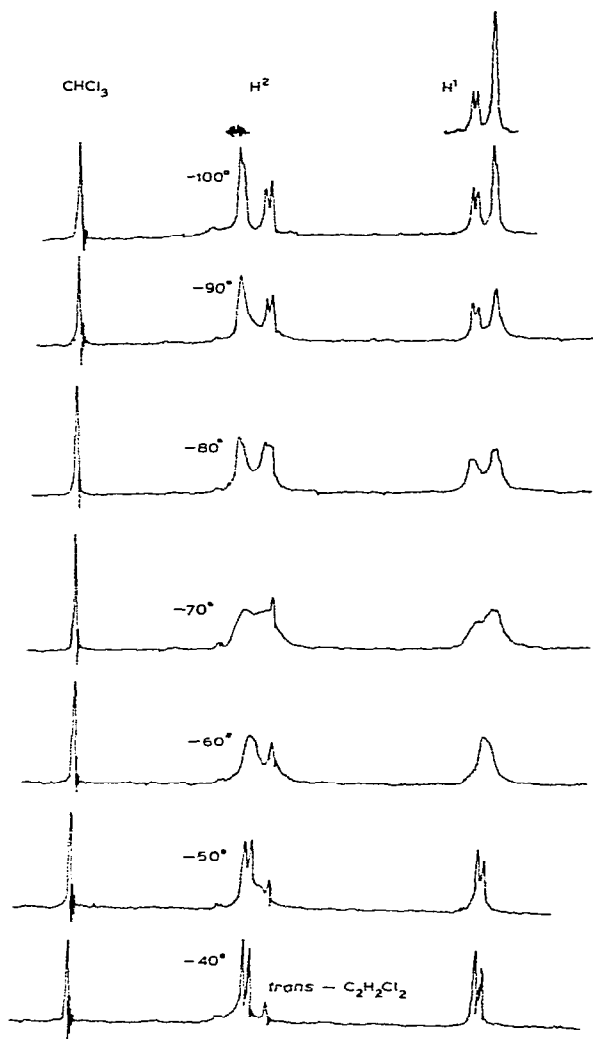


Fig. 1. ^1H -NMR-Spektrum von *erythro*-5 in Aceton- d_6 bei verschiedenen Temperaturen. Das Signal von CHCl_3 (0.5%) wurde als innerer Standard verwendet. Exakte Daten findet man in Tab. 2. Signal einer Spur H_2O bei $\delta \sim 7.1$ ppm.

beobachtet und wurde mit der zunehmenden Population energetisch ungünstiger Rotamere (mit grösserer Kopplungskonstante) bei höherer Temperatur begründet [9] *. Die für die Tetrahalogenethane postulierten attraktiven Halogen-Halogen-Wechselwirkungen [10] könnten auch in den von uns dargestellten σ -Komplexen eine Rolle spielen. Zusätzliche Kräfte, die Einfluss nehmen auf die relative Stabilität rotationskonformerer Stellungen wie Dipol-Dipol-Abstoßung, insbesondere aber die durch die voluminöse Bromtetracarbonylisen-Gruppe bedingte sterische Hinderung sind sicherlich ebenfalls von Bedeutung.

* Wir haben die ^1H -NMR-Spektren der beiden Ethane mit Hilfe der ^{13}C -Seitenbanden im Temperaturbereich von -90 bis $+42^\circ\text{C}$ untersucht und eine Zunahme der Kopplungskonstanten von 2.25 bzw. 2.10 auf 3.1 Hz gemessen.

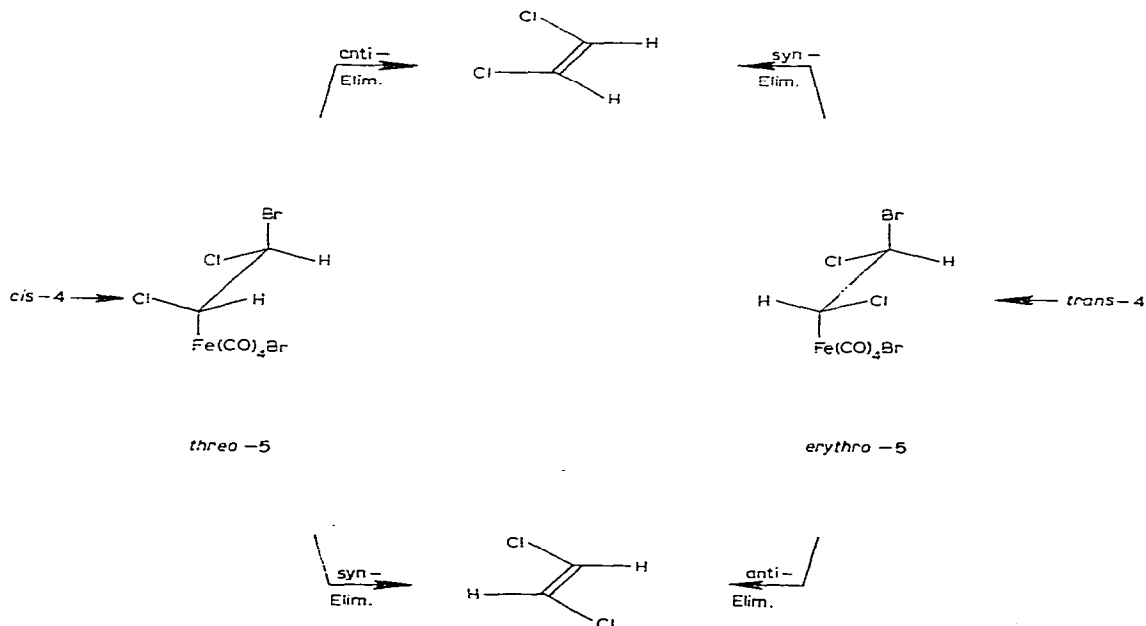
Der thermische Zerfall der σ -Komplexe

Beim Erwärmen der σ -Komplexe *threo*- und *erythro*-5 auf $\sim -10^\circ\text{C}$ beginnt eine unter CO-Entwicklung ablaufende Zersetzung, wobei $>95\%$ der zu erwartenden Menge Olefin freigesetzt wird. Die Reaktion erfolgt stereospezifisch: aus dem Bromaddukt *threo*-5 erhält man *cis*-Dichlorethylen ($\geq 99\%$), aus *erythro*-5 *trans*-Dichlorethylen ($\geq 99\%$).

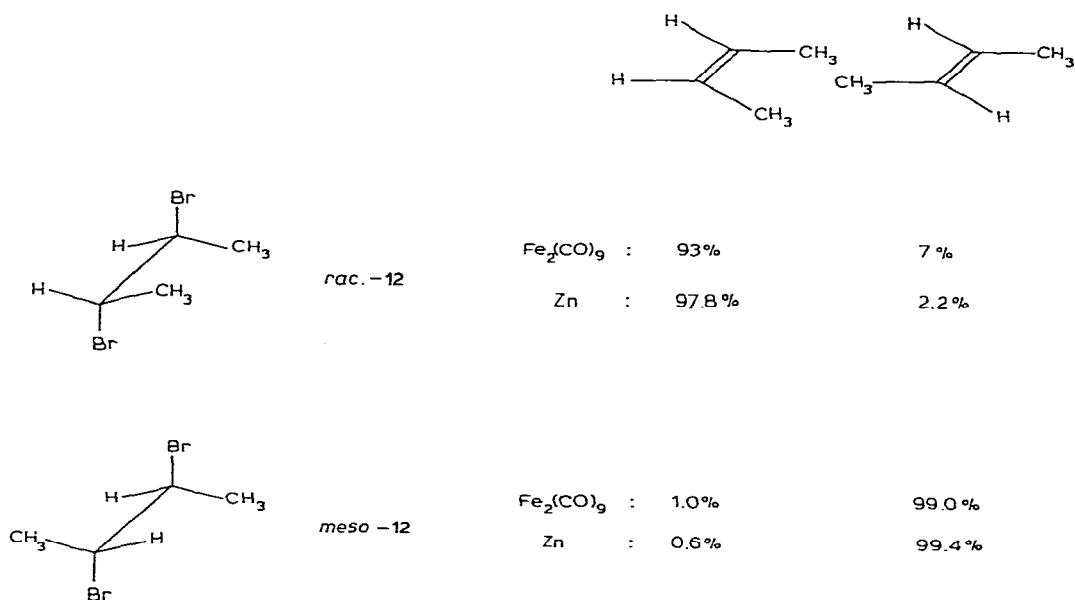
Führt, wie im Schema 1 nahegelegt, die *anti*-Addition von Brom an *cis*-4 zum *threo*-5, so muss die Eliminierung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ ein *anti*-Prozess sein. Sollte entgegen unserer Vermutung, die nicht zwingend beweisbar ist, aus *cis*-4 durch *syn*-Addition das *erythro*-Isomere entstanden sein, kann nur eine spezifische *syn*-Eliminierung die Geometrie des Olefins erklären (Schema 3). Entsprechendes gilt dann für den diastereomeren Komplex *erythro*-5.

Bei dieser thermisch induzierten Zersetzung, die als β -Eliminierung klassifiziert werden kann, wird offenbar nur das schwächer gebundene β -Brom- und nicht das Chloratom abgespalten. Erwartungsgemäss liefert der Zerfall von 11a und 11b, gleichgültig ob durch Bromierung von *cis*- oder *trans*-10 entstanden, ein 85/15-Gemisch aus *cis*- und *trans*-Dibromethylen und ist somit ein unabhängiger Hinweis, dass auf der Stufe der σ -Komplexe eine Äquilibrierung der Rotameren stattfindet (Schema 2).

Die hier beobachtete Instabilität der σ -Komplexe erklärt, warum es bei der Enthaloxygenierung vicinaler Dibromide mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ nicht gelang, solche Komplexe als Intermediärprodukte nachzuweisen. Im Temperaturbereich, in dem aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gebildetes $\text{Fe}(\text{CO})_4$ im Sinne der postulierten elektrophilen Insertion in die C—Br-Bindung mit messbarer Geschwindigkeit reagiert ($>0^\circ\text{C}$), ist



SCHEMA 3. Der Zerfall der σ -komplexe



SCHEMA 4. Debromierung von *rac.*- und *meso*-12 durch $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. Zink.

die Folgereaktion bereits so schnell, dass σ -Komplexe nicht beobachtbar sind.

In einigen Fällen jedoch lässt sich aus der Geometrie der Produkte schliessen, dass eine *anti*-Eliminierung stattgefunden haben muss. Wie in Schema 4 gezeigt, reagieren racemisches bzw. *meso*-2,3-Dibrombutan (12) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Dimethylformamid, wobei die Butene mit hoher Stereoselektivität freigesetzt werden. Da entstehendes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ eine langsame *cis*–*trans*-Isomerisierung der Butene bewirkt, ist die wirkliche Selektivität höher als die hier angegebene und dürfte zumindest in Dimethylformamid * ähnlich hoch sein wie für die Entbromierung mit Zink, die wir nach der Methode von House und Ro durchführten [11].

Experimentelles

IR-Spektren: Gitterspektrometer 325 (Perkin–Elmer); variable Temperatureinheit VLT-2 (Beckman-RIIC). ^1H -NMR-Spektren (60 MHz): Modell NV 14 (Varian); Locksubstanz und innerer Standard war Tetramethylsilan (TMS); δ 0.00 ppm. GC-Analysen: Gaschromatograph F-22 (Perkin–Elmer); Integrationen mit Autolab Minigrator (Spectra Physics). Säule A: 3 m \times 1/8", 15% Dimethylsulfolan auf Al_2O_3 , 100–120 mesh. Säule B: 1.8 m \times 1/8", 10% Siliconöl DC 710 auf Chromosorb P.

Die Ausgangskomplexe *cis*-4, *trans*-4, *cis*-10 und *trans*-10 wurden nach bekannten Methoden dargestellt [12] und durch Kristallisation aus Pentan bei -80°C gereinigt. Nach Aussage des ^1H -NMR-Spektrums waren sie zu $>99\%$ frei vom jeweiligen Isomeren.

* Die Selektivität ist, wie auch die Reaktion mit Zink, abhängig vom verwendeten Lösungsmittel [1].

Die Bromadditionen an Olefinkomplexe wurden bei $\sim -120^\circ\text{C}$ (in C/C) bei $\sim -95^\circ\text{C}$ (in A) vorgenommen.

Alle Operationen erfolgten unter Argonatmosphäre. Die Lösungsmittel waren destilliert und mit Argon gesättigt. Umsetzungen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurden unter Lichtausschluss durchgeführt.

Umsetzung von (Tetracarbonyl)(cis-dichloethylen)eisen (cis-4) mit Brom; (threo-1- η -2-Brom-1,2-dichloroethyl-1)(tetracarbonyl) eisenbromid (threo-5)

Nach Zugabe von weniger als einem Moläquivalent Brom in C/C zu einer Lösung des *cis*-Komplexes 4 (35 mg in 0.420 ml C/C und 0.040 ml TMS) bei -120°C wurde das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei -95 bis -10°C aufgenommen. Die Signale folgender Verbindungen waren zu sehen: nicht umgesetzter π -Komplex (16%), *cis*-Dichloethylen (13%), *threo*-5 (66%) und eines möglicherweise zweiten σ -Komplexes (5%). Keine Veränderungen der relativen Intensitäten der Signale beim Erwärmen bis auf $\sim -10^\circ\text{C}$, wo Zersetzung eintritt.

Umsetzung von (Tetracarbonyl)(trans-dichloethylen)eisen (trans-4) mit Brom; (erythro-1- η -2-Brom-1,2-dichloroethyl-1)(tetracarbonyl) eisenbromid (erythro-5)

Durchführung wie beschrieben. Die Signale von nicht umgesetztem *trans*-4 (7%), *trans*-Dichloethylen (3%), *erythro*-5 (88%) und eines vielleicht zweiten σ -Komplexes (<3%). Kein Anwachsen des Signals für *trans*-Dichloethylen bei Temperaturerhöhung bis auf etwa -10°C , wo Zersetzung beginnt.

Umsetzung von (Tetracarbonyl)(cis-dibromethylen)eisen (cis-10) bzw. (Tetracarbonyl)(trans-dibromethylen)eisen (trans-10) mit Brom; (1- η -1,2,2-Tribromethyl-1)(tetracarbonyl)eisenbromid (11)

Durchführung wie beschrieben. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bleibt im Temperaturbereich -70 bis -20°C unverändert. Es zeigt jeweils die Signale der unumgesetzten π -Komplexe *cis*-10 bzw. *trans*-10 ($\sim 10\%$), Spuren der jeweiligen Olefine (1–2%) und des σ -Komplexes 11 ($\sim 90\%$) bei δ 4.97 (H^1) und 6.51 (H^2); $J(1,2)$ 2.1 Hz.

Thermischer Zerfall der σ -Komplexe 11, threo- und erythro-5

Lösungen der bei -95°C in C/C bzw. A erhaltenen Komplexe wurden langsam auf Raumtemperatur gebracht, die Olefine (+ Lösungsmittel) durch Vakuumtransfer von Eisensalzen und unumgesetzten Olefinkomplexen abgetrennt und gaschromatographisch analysiert (Säule B).

Umsetzung von rac.- und meso-12 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. Zink

Rac.- bzw. *meso*-12 wurde nach bekannten Verfahren [13,14] durch Bromierung von *trans*- bzw. *cis*-Buten bei -70°C dargestellt. Die jeweils zu 97% reinen Addukte wurden gaschromatographisch zu 99.5% isomerenrein erhalten.

Zu jeweils 1 g (5 mmol) rac.- bzw. *meso*-12 in 10 ml DMF bzw. THF wurde 2.184 g (6 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei 0°C unter Rühren zugegeben. Die beim Erwärmen auf 22 und 65°C entweichenden gasförmigen Produkte wurden durch eine Kühlfalle geleitet und die kondensierten Butene anschliessend gaschromatographisch analysiert (Säule A).

Die Umsetzung von 12 mit Zink in Ethanol/Wasser verläuft bei Raumtem-

peratur bereits sehr stürmisch. Gaschromatographische Analyse wie oben angegeben.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, der BASF für die großzügige Überlassung von Eisenpentacarbonyl.

Literatur

- 1 M. Janas, C. Thiel und E.K.G. Schmidt, unveröffentlicht.
- 2 E.K.G. Schmidt, Habilitationsarbeit, Bochum, 1976.
- 3 E.K.G. Schmidt, Chem. Ber., 107 (1974) 2440.
- 4 K. Noack, Helv. Chim. Acta, 45 (1962) 1847.
- 5 K. Noack, J. Organometal. Chem., 13 (1968) 411.
- 6 M. Rosenblum, Acc. Chem. Res., 7 (1974) 122.
- 7 P. Lennon, A.M. Rosan und M. Rosenblum, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 8426; K.M. Nicholas und A.M. Rosan, J. Organometal. Chem., 84 (1975) 351.
- 8 H. Günther, NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, 1973, Stuttgart.
- 9 F. Heatley und G. Allen, Mol. Phys., 16 (1969) 77.
- 10 S. Wolfe, Acc. Chem. Res., 5 (1972) 102 und dort zitierte Literatur.
- 11 H.O. House und R.S. Ro, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 182.
- 12 F.-W. Grevels und E.K. von Gustorf, Liebigs Ann. Chem., (1975) 547.
- 13 W.G. Dillon und H.J. Lucas, J. Amer. Chem. Soc., 51 (1929) 2534.
- 14 K. Mislow und H.M. Hellmann, J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 246.