

Darstellung von Trimethylsilyl-substituierten Tricarbonyl(cyclohexadien)eisen-Komplexen

Michael Keil¹⁾ und Franz Effenberger*

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 16. Juli 1981

Durch reduktive Silylierung von Benzol entstehen *cis/trans*-3,6-Bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadiene (**1a/1b**), die sich mit Pentacarbonyleisen in guten Ausbeuten zu [*exo/endo*-2,5- bzw. -1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]tricarbonyleisen-Komplexen (**2a/2b** bzw. **2c**) umsetzen lassen. **2a** reagiert mit Triphenylmethyl-tetrafluorborat zu den isomeren monotrimethylsilylierten Kationen-Komplexen **7** und **8**. Die Protodesilylierung des Isomerengemisches **2a/2b/2c** führt mit überschüssiger Trifluoressigsäure in guter Ausbeute zu Tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]eisen (**10a**).

Preparation of Trimethylsilyl-substituted Tricarbonyl(cyclohexadiene)iron Complexes

Reductive silylation of benzene yields *cis/trans*-3,6-bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadienes (**1a/1b**), which react with pentacarbonyliron to give [*exo/endo*-2,5- and -1,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadiene]tricarbonyliron complexes (**2a/2b** and **2c**), respectively, in good yields. Reaction of **2a** with triphenylmethyl tetrafluoroborate leads to isomeric monotrimethylsilylated cationic complexes **7** and **8**. Protodesilylation of the isomeric mixture **2a/2b/2c** with an excess of trifluoroacetic acid gives tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadiene]iron (**10a**).

Nitro-, Cyan- oder Carbonyl-substituierte Aryltrimethylsilane sind häufig nur schwer zugänglich, da sie sich aus den entsprechend substituierten metallorganischen Verbindungen mit Chlortrimethylsilan nicht darstellen lassen²⁾. Im Rahmen unserer Arbeiten über Aromatenreaktionen waren wir jedoch an derartig substituierten Aryltrimethylsilanen interessiert und bemühten uns daher um einen anderen Syntheseweg.

Eine in den letzten Jahren – hauptsächlich von *Birch* und Mitarbb.³⁾ – entwickelte Methode erlaubt es, ausgehend von Tricarbonyl(1,3-cyclohexadien)eisen-Komplexen über eine Hydridabspaltung und anschließende Addition von Nucleophilen substituierte 1,3-Cyclohexadien-Komplexe darzustellen, die nach oxidativer Abspaltung der Tricarbonyleisen-Gruppe zur gezielten Synthese speziell substituierter Cyclohexadiene bzw. Aromaten verwendet werden können⁴⁾.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über unsere Untersuchungen zur Darstellung Trimethylsilyl-substituierter Tricarbonyl(cyclohexadien)eisen-Komplexe und in der nachfolgenden Publikation⁵⁾ über deren Umsetzungen zu substituierten Cyclohexadienen bzw. substituierten Aromaten.

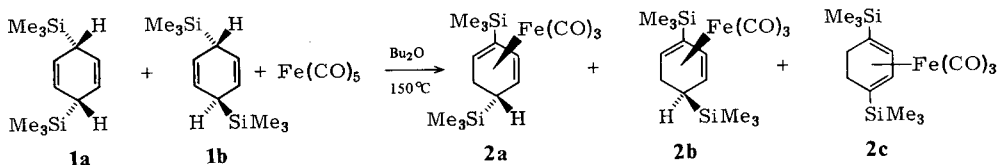
[Bis(trimethylsilyl)cyclohexadien]tricarbonyleisen-Komplexe (2)

Trimethylsilyl-substituierte Tricarbonyl(cyclohexadien)eisen-Komplexe sind bisher noch nicht beschrieben worden. Da die Einführung der Trimethylsilyl-Gruppe in Tricarbonyl(1,3-cyclohexadien)eisen-Komplexe wenig erfolgversprechend war, versuchten

wir, Trimethylsilyl-substituierte Cyclohexadiene mit der Tricarbonylisen-Gruppe zu komplexieren.

3,6-Bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadien (**1**) ist durch reduktive Silylierung aus Benzol mit Lithium und Chlortrimethylsilan in guten Ausbeuten (85%)⁶ zugänglich. Wir konnten jetzt durch Modifikation der Reaktionsbedingungen Ausbeuten an **1** zwischen 89 und 94% erhalten. Nach Umkristallisieren des als *cis/trans*-Isomerengemisch **1a/1b** (*cis/trans* = 1:3) anfallenden luftempfindlichen Produktes aus Ethanol lag nur noch das *trans*-Isomere **1b** vor, wie ¹H-NMR- und GC-Untersuchungen ergaben.

Bei der Umsetzung des reinen *trans*-Isomeren **1b** mit Pentacarbonylisen in Di-*n*-butylether bei 150°C erhielten wir nach 20 h [*endo*-2,5-Bis(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]tricarbonylisen (**2b**) als gelbes destillierbares Öl (25% Ausbeute), das unter Stickstoff im Kühlschrank unbegrenzt haltbar ist.

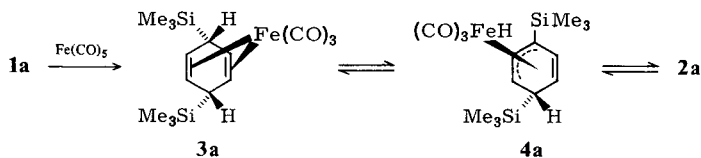


Die Umsetzung des Isomerengemisches **1a/1b** (1:3) führte unter identischen Bedingungen neben **2b** zur Bildung zweier weiterer Komplexisomerer, nämlich [*exo*-2,5-Bis(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]tricarbonylisen (**2a**) und [1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]tricarbonylisen (**2c**) im Verhältnis **2a:2b:2c** = 7:9:1 (33% Ausbeute). Bei längeren Reaktionszeiten (40 – 50 h) änderte sich die Isomerenverteilung zugunsten des stabileren **2a** (**2a:2b:2c** = 8:4:1) (28% Ausbeute), was auf die Zersetzung von **2b** bei zunehmender Reaktionsdauer zurückgeführt werden muß. Eine grundsätzlich denkbare Isomerisierung von **2b** zu **2a** findet dagegen nicht statt. So konnte bei der Umsetzung von isomerenreinem **1b** selbst nach 72 h Reaktionsdauer keinerlei **2a** nachgewiesen werden.

Bei der Destillation des ausgehend von **1b** bzw. **1a/1b** erhaltenen Reaktionsgemisches geht zunächst nichtumgesetztes Ausgangsdiene über, das mit weiterem Pentacarbonylisen stets erneut zur Reaktion gebracht werden kann, so daß die Umsatzausbeute von 66 – 78%, bezogen auf **1a/1b**, die Reaktion besser beschreibt als die bei ca. 30% liegende Produktausbeute nach einmaligem Umsatz.

Andere Komplexierungsmethoden, Pentacarbonylisen in Hexan unter UV-Bestrahlung oder Verwendung von Enneacarbonyldisen, verliefen mit deutlich schlechteren Ausbeuten; mit Trimethylaminoxid und Pentacarbonylisen⁷) erfolgte keine Komplexbildung.

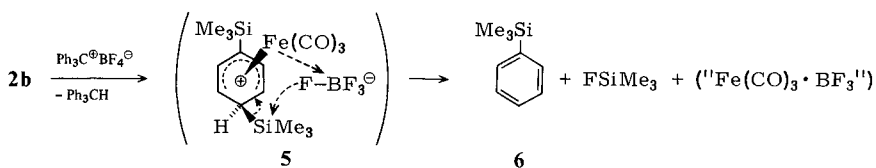
Die Entstehung des als Racemat anfallenden Komplexes **2a** aus dem Dien **1a** ist über die Bildung des 1,4-Dien-Komplexes **3a**, *endo*-H-Abstraktion unter Bildung des Hydroallyl-Komplexes **4a** und dessen Isomerisierung zu dem konjugierten Komplex zu verstehen⁸); Entsprechendes gilt für die Bildung von **2b** aus **1b**; **2c** entsteht aus **2a** über einen analogen Mechanismus⁹).



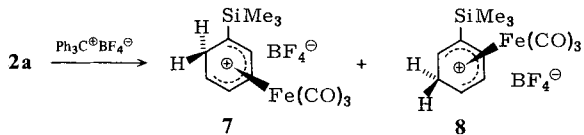
Umsetzung der Bis(trimethylsilyl)cyclohexadien-Komplexe **2** mit Triphenylmethyl-tetrafluorborat

Eine Hydrid-Abstraktion aus Tricarbonyl(1,3-cyclohexadien)eisen-Komplexen mit dem hierfür ausschließlich verwendeten Triphenylmethyl-tetrafluorborat ist aus sterischen Gründen auf bestimmte Wasserstoffatome beschränkt. Es werden grundsätzlich nur die dem $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Rest abgewandten *exo*-Wasserstoffatome abstrahiert, wobei benachbarte, ebenfalls in *exo*-Stellung stehende Substituenten diese Hydrid-Abstraktion in starkem Maße erschweren oder auch ganz verhindern¹⁰. Es war zu erwarten, daß bei den Trimethylsilyl-substituierten Komplexen **2** der *exo*-Wasserstoff am C-6 in **2b** am leichtesten abgespalten werden sollte.

Bei der Umsetzung des Isomerengemisches **2a/2b/2c** (8:4:1) mit Triphenylmethyl-tetrafluorborat in Dichlormethan erhielten wir nach 1stdg. Reaktionszeit bei Raumtemperatur und destillativer Aufarbeitung Fluortrimethylsilan, Trimethylphenylsilan (**6**), Triphenylmethan sowie das praktisch unverändert gebliebene **2a**. Die Hydrid-Abstraktion erfolgte demnach – wie erwartet – bevorzugt am C-6 von **2b**, führte aber nicht zum Kationen-Komplex **5**, sondern unter Abspaltung einer Trimethylsilyl-Gruppe zum Aromaten **6**. Ob hierbei die Eliminierung von Fluortrimethylsilan aus **2b** als Zweistufenreaktion über **5** oder aber synchron abläuft, kann nicht entschieden werden.



Bei einer Verlängerung der Reaktionszeit auf 70 h bei Raumtemperatur und anschließendem 20stdg. Erwärmen auf 40 °C erhielten wir ebenfalls das vorstehend beschriebene Produktgemisch – allerdings mit einem geringeren Anteil an **2a** – und außerdem noch die beiden Kationen-Komplexe **7** und **8**. Die Vermutung, daß diese beiden Komplexe unter den angewandten Reaktionsbedingungen aus **2a** durch eine formale Trimethylsilyl-Anionen-Abspaltung entstehen, bestätigte die Umsetzung von reinem **2a** mit Triphenylmethyl-tetrafluorborat: Nach 24 h bei Raumtemperatur isolierten wir in 52% Ausbeute ein Gemisch der isomeren Kationen-Komplexe **7** und **8** im Verhältnis 2:1.



Aussagen über den mechanistischen Ablauf dieser Reaktion können nicht gemacht werden.

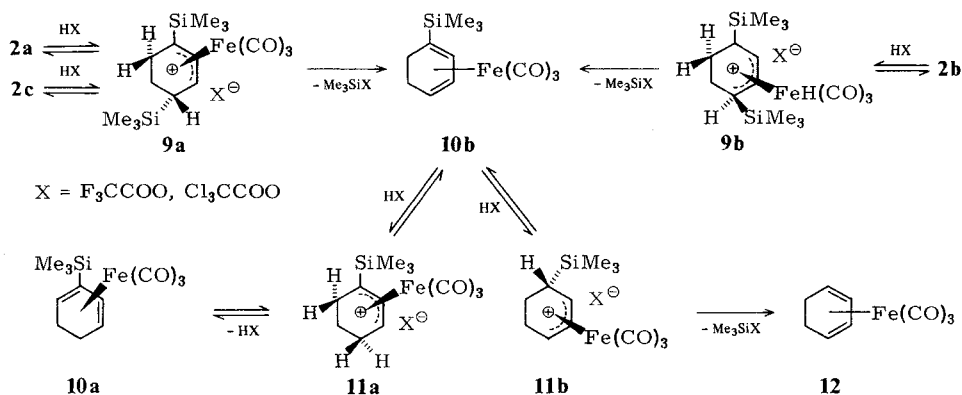
Tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]eisen (**10a**)

Die Darstellung von Trimethylsilyl-substituierten Cyclohexadien-Komplexen aus den freien Dienen ist wegen deren schlechter Zugänglichkeit¹¹ unvorteilhaft. Wir versuchten daher, Tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]eisen (**10a**) durch Protodesilylierung der vorstehend beschriebenen, leicht zugänglichen Bis(trimethylsilyl)cyclohexadien-Komplexe **2** herzustellen. Nach 4 h Begasen des Isomerengemisches **2a/2b/2c**

(8:4:1) in Tetrachlorkohlenstoff mit trockenem Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur erhielten wir in nahezu quantitativer Ausbeute ein gelbes Öl, das nur noch **2a** und **2b** im Verhältnis 2:1 enthielt. Offensichtlich findet hierbei eine Isomerisierung von **2c** in das stabilere **2a** statt, die mit bekannten mechanistischen Vorstellungen^{3a,12)} einfach zu erklären ist.

Dagegen führte die Umsetzung des Isomerengemisches **2a/2b/2c** mit überschüssiger Trifluoressigsäure (10:1) in Dichlormethan bei Raumtemperatur zur gewünschten Protodesilylierung, wobei bereits nach 10 min neben 48% des eingesetzten Isomerengemisches **2a/2b/2c** 48% Tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]eisen (**10a**) und 4% Tricarbonyl(1,3-cyclohexadien)eisen (**12**), das aus **10b** über **11b** entsteht, gaschromatographisch nachgewiesen wurden.

Weitere Untersuchungen zeigten, daß die Produktzusammensetzung von der Reaktionszeit abhängig ist (Tab. 3, exp. Teil). Die Anteile der Ausgangskomplexe **2a/2b/2c** nehmen rasch ab, nach 30–40 min ist kein **2a/2b/2c** mehr nachweisbar, während der Anteil an **10a** nach dieser Zeit ein Optimum durchläuft (72%) und der Anteil an **12** stetig zunimmt; nach 48 h ist nur noch **12** nachweisbar. Eine Verringerung des Trifluoressigsäure-Überschusses von 10:1 auf 2:1 führte zu längeren Reaktionszeiten und begünstigte die Bildung von **12** (s. Tab. 3, exp. Teil).



In einem präparativen Ansatz wurden die Verbindungen **10a** und **12** nach fraktionierender Destillation als orangefarbene Flüssigkeiten getrennt isoliert. **10a** ist unter Stickstoff unbegrenzt haltbar und kristallisiert in der Kälte. Seine Herstellung ist auch mit der billigeren Trichloressigsäure möglich, jedoch nur in 35proz. Ausbeute nach 85 min in siedendem Dichlormethan.

Die Bildung von **10a** und **12** läßt sich über die mit Säure primär entstehenden Allylverbindungen **9** erklären. Nach Abspaltung einer Trimethylsilyl-Gruppe entsteht dann aus **9a** und **9b** als gemeinsames Zwischenprodukt das zu **10a** isomere und – in Analogie zu den Methyl-substituierten Komplexen¹³⁾ weniger stabile **10b** – das sofort – wiederum über entsprechende Allyl-Zwischenstufen **11** – zu den Verbindungen **10a** und **12** weiterreagiert. Nachdem die Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe irreversibel erfolgt, Protonierung und Deprotonierung jedoch Gleichgewichte darstellen, reagieren

zunächst das Isomerengemisch **2a/2b/2c** und anschließend **10a** weg, so daß **12** das Endprodukt bei vollständigem Umsatz ist.

Dieser Mechanismus wird durch die Ergebnisse mit deuterierter Trifluoressigsäure untermauert. Die Umsetzungen laufen wesentlich langsamer ab; während mit Trifluoressigsäure optimale Ausbeuten an **10a** (72%) bereits nach 30 min erzielt werden, benötigt man für das vergleichbare Produktverhältnis an deuteriertem **10a** zu **12** eine Reaktionszeit von 3 h. Man kann aus diesen Reaktionszeiten einen H/D-Isotopeneffekt von ca. 6 abschätzen.

Der Deuterium-Einbau in den besonders interessierenden Komplex **10a** wurde mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie sowie ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Hierbei zeigte es sich, daß in **10a** maximal nur 3 Deuteriumatome eingebaut und die Protonen in den Positionen 1, 3 und 4 nicht gegen Deuterium ausgetauscht werden. Dieses Ergebnis stimmt mit dem nach dem Formelschema zu erwartenden Deuterium-Einbau überein.

¹H-NMR-Spektroskopische Konstitutionssicherung für **2a – c***)

Die Konstitutionen der drei Komplexe **2a – c** lassen sich aus den 400-MHz-¹H-NMR-Spektren eindeutig zuordnen; dabei konnten **2a** und **2c** nur im Gemisch, **2b** dagegen konnte in reiner Form vermessen werden. Der symmetrische Komplex **2c** zeigt die charakteristischen symmetrischen Multipllett-Resonanzen des komplexen AA'BB'XX'-Spinsystems, das nicht näher analysiert wurde. Die 6-Spinsysteme von **2a, b** wurden numerisch ausgewertet (s. Tab. 1).

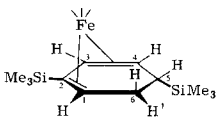
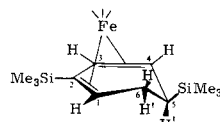
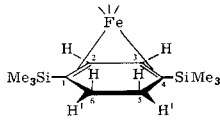
Anhand der so ermittelten Kopplungsparameter lassen sich für **2a** und **2b** die relativen Orientierungen der drei Wasserstoffe des Ethanfragments –C⁶HH'–C⁵H– zu den jeweiligen olefinischen Nachbarn, 1-H bzw. 4-H, recht genau angeben. (Ein rasches Durchschwingen der Molekeln zwischen zwei Konformationen ist aufgrund der Komplexierung des Dien- π -Systems wenig wahrscheinlich.)

Die Vicinalkopplungen zwischen 1-H und den beiden Methylenprotonen in 6-Stellung sind im *exo*- wie im *endo*-Isomeren relativ klein; für **2b**, das zwei praktisch übereinstimmende ³J-Werte aufweist, errechnen sich aus einer leicht modifizierten Karplus-Beziehung¹⁴⁾ Torsionswinkel von jeweils 60°¹⁵⁾. Dem in dieser Orientierung besonders starken Einfluß des p _{π} -Orbitals an C-1 auf die Geminalkopplung¹⁶⁾ entspricht der mit –15.7 Hz deutlich erniedrigte Wert für ²J(6-H, 6-H'). Im anderen Isomeren (**2a**) sind die beiden ³J-Werte etwas stärker differenziert; das H–C⁶–H'-Fragment ist hier also gegenüber der bisektischen Einstellung geringfügig verdreht (Torsionswinkel 55° und 65°).

Auch für ³J(4-H, 5-H) findet man bei **2a** und **2b** wiederum sehr niedrige Werte. Diese Vicinalkopplung verknüpft gleichfalls ein sp²- mit einem sp³-gebundenen Proton und sollte daher, wenn man den Einfluß der Silylgruppe einmal vernachlässigt, derselben Karplus-Beziehung gehorchen wie ³J(1-H, 6H). Für **2a** ($J = 3.45$ Hz) errechnet sich so ein H–C⁵–C⁴–H-Torsionswinkel von 55°. Der allylische Torsionswinkel zwischen 5- und 3-H, der dieser Konformation um die C-4/C-5-Bindung entspricht, liegt dann dicht bei 135°, wo der Wert für die Allyl-H,H-Kopplung durch Null geht¹⁷⁾. Tatsächlich zeigen die 3- und 5-H-Resonanzen von **2a** nicht die geringste Verbreiterung, was für einen minimalen Wert von ⁴J(3-H, 5-H) spricht. Bei **2b** ($J = 1.57$ Hz) erhält man einen Torsionswinkel zwischen 4- und 5-H von 105° (der alternative Winkel 72° ist mit den beiden ³J-Kopplungen zu 6-H, H' nicht kompatibel) und entsprechend eine für die Allylkopplung zu 3-H ($J = -1.13$ Hz) günstige Einstellung.

*) Wir danken Herrn Professor Dr. P. Fischer für die Auswertung und Diskussion der ¹H-NMR-Spektren.

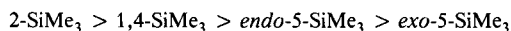
Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (0.1 M in CDCl_3 bzw. C_6D_6 , 30°C) der isomeren Komplexe **2a**–**c**

				
Lösungsmittel	CDCl_3 ^{c)}	CDCl_3 ^{c)}	C_6D_6 ^{d)}	CDCl_3 ^{c)}
δ [ppm]				
1-H	3.291	3.444	3.213	–
2-H	–	–	–	5.70
3-H	5.077	5.269	4.941	5.70
4-H	3.644	3.250	3.112	–
5-H	1.374	–	–	1.50
5-H'	–	0.781	0.565	1.18
6-H	1.960	1.903	1.768	1.50
6-H'	1.444	1.903	1.626	1.18
1,4-SiMe ₃	–	–	–	0.03
2-SiMe ₃	0.21	0.21	0.12	–
5-SiMe ₃	–0.06 ^{e)}	0.01	–0.01	–
J [Hz]				
1-H, 3-H	1.46	1.18		
3-H, 4-H	6.59	6.22		
3-H, 5-H	0.00	–1.13		
4-H, 5-H	3.45	1.57		
5-H, 6-H	11.60	7.66		
5-H, 6-H'	3.91	8.18		
6-H, 6-H'	–15.49	–15.69		
6-H, 1-H	3.69	2.73		
6-H', 1-H	2.20	2.95		

^{a)} Die komplexen 6-Spinsysteme von **2a, b** wurden durch iterative Analyse berechnet (Nicolett-Programm ITRCL 1/2, NIC 17-30712). – ^{b)} Angegeben sind jeweils die Schwerpunkte der drei symmetrischen Multipllett-Systeme für 2,3-H; 5,6-H; 5,6-H'. – ^{c)} Werte aus dem 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Gemisches von **2a**–**c**. – ^{d)} Werte aus dem 90-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von reinem **2b**. – ^{e)} $\delta(5\text{-SiMe}_3)$ in C_6D_6 : –0.21.

Mit der derart fixierten relativen Orientierung von 5- zu 4-H sowie der C-6-Methylenprotonen zu 1-H stehen die Werte von etwa 30° und 150° , die für **2b** aus der *Karplus*-Gleichung für die Torsionswinkel zwischen 5-H und 6-H bzw. 6-H' folgen, ausgezeichnet in Einklang. Der Trimethylsilyl-Rest in **2b**, der damit eindeutig *endo*-ständig sein muß, kommt so in eine nahezu ideale äquatoriale Lage; C-5 ist dabei deutlich gegen die Ebene der sp^2 -Kohlenstoffe abgeknickt. Im anderen, notwendigerweise dann *exo*-Isomeren **2a** ist der Sechsring nahezu planar, so daß die SiMe_3 -Gruppe in etwa halbbaxial steht. Für die *cis*-Kopplung von 5-H zum ekliptischen (*endo*-)6-H (Torsionswinkel $\approx 0^\circ$) folgt wie üblich¹⁸⁾ aus der *Karplus*-Beziehung ein um ca. 2 Hz zu niedriger Wert; der Winkel zum anderen (*exo*-)6-H' dagegen entspricht mit 125° wieder genau der Modellvorstellung.

Die chemischen Verschiebungen (δ -Werte) der Trimethylsilylprotonen von **2a** – **c** zeigen je nach ihrer Stellung am Cyclohexadien-Fragment die erwartete Abstufung,



die schon für andere Substituenten (CH_3 , CH_3O , CH_3COO) festgestellt wurde^{19,20}. Die größere Empfindlichkeit der *exo*- ($|\Delta\delta| = 0.15$ ppm) gegenüber den stark abgeschirmten *endo*-Trimethylsilylprotonen ($|\Delta\delta| = 0.02$ ppm) beim Lösungsmittelwechsel $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ steht in Einklang mit den angegebenen Komplexstrukturen.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und durch ein *NATO research grant* (No. 1602) gefördert.

Experimenteller Teil

Gaschromatographie: Gerät 5700 A der Firma Hewlett-Packard mit Flammenionisationsdetektor (FID), Integrator: Spectraphysics Minigrator. Trägergas 30 ml N_2 /min, Glaskapillare 2.30 m lang, \varnothing 2 mm. Stationäre Phase OV 25/5% auf Gaschrom Q. Temperaturprogramm 16 °C/min, 100 – 300 °C. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Geräte A 60, T 60 und EM 360 der Firma Varian, WP 80, HX 90 und WH 400 der Firma Bruker. δ (ppm), bezogen auf TMS als int. Standard in CDCl_3 . – GC/MS: Gaschromatograph: Carlo-Erba Fractovap 2151 Ac Special der Firma Brechbühler AG, Urdorf. Massenspektrometer: Finnigan 4023 mit Incos-Datensystem 2300. Trennkapillare 22 m, Phase SE 25, Elektroenergie 110 eV, Bedingungen CI (Methan, Isobutan, Ammoniak), EI (120 eV, Quelle 200 °C). – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Registrierphotometer 221 und 700 E.

Alle beschriebenen Umsetzungen wurden unter Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre durchgeführt.

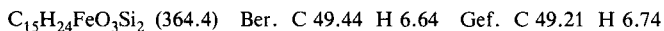
cis/trans-3,6-Bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadien (**1a/1b**): In einen mit Argon gefüllten 2-l-Dreihalskolben werden 24.3 g (3.5 mol) Lithium bandförmig eingepreßt und 1.4 l Tetrahydrofuran sowie 482.4 g (4.4 mol) Chlortrimethylsilan zugefügt. Unter einem während der gesamten Reaktion benötigten schwachen Argonstrom werden nach Abkühlen auf 0 °C unter kräftigem Rühren 92.2 g (1.18 mol) Benzol zugetropft, anschließend wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionsmischung noch 8 h gerührt, wobei Erwärmung auf Raumtemp. erfolgt. Nach Abfiltrieren des restlichen Lithiums und des gebildeten Lithiumchlorids über eine Vakuumfritte gibt man zum Filtrat 1 l tiefsiedenden Petrolether, engt nach Filtrieren im Rotationsverdampfer bei 30 °C ein, versetzt nochmals mit 500 ml Petrolether, filtriert, engt ein und entfernt i. Hochvak. das restliche Lösungsmittel. Ausb. 249.0 g Kristallbrei (ca. 94%) reines Isomerengemisch **1a/1b** (1:3) (nach GC und $^1\text{H-NMR}$).

trans-3,6-Bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadien (**1b**): 50.0 g (222.8 mmol) des vorstehend beschriebenen *cis/trans*-Gemisches **1a/1b** werden in 240 ml Ethanol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach 24 h wird das auskristallisierte **1b** über eine vorgekühlte Vakuumfritte abgesaugt, mit wenig eiskaltem Ethanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 7.15 g isomerenreines **1b**, Schmp. 51 °C (Lit.⁶ Schmp. 50 – 51 °C). Einengen der Mutterlauge bis zur Sättigung liefert weitere 11.9 g **1b** (Anteil von **1a** unter 1%) und als dritte Kristallfraktion 4.5 g **1b**, verunreinigt mit ca. 4% **1a**.

Umsetzungen von 1b bzw. 1a/1b (1:3) mit Pentacarbonyleisen zu isomeren [Bis(trimethylsilyl)cyclohexadien]tricarbonyleisen-Komplexen 2

Allgemeines: **1b** bzw. **1a/1b** (1:3) wird mit Pentacarbonyleisen in Di-*n*-butylether bei 150 °C unter Rückfluß umgesetzt, die abgekühlte Reaktionsmischung durch eine Celit-Schicht abgesaugt und das Filtrat weitgehend eingengt. Zur Zurückgewinnung von **1b** wurde bei den Ansätzen bis

5 g Dien der Rückstand bei 50°C/0.1 Torr sublimiert, größere Ansätze wurden bei 100°C/10 Torr destilliert. Anschließend wurde das Produkt **2b** oder Produktgemisch **2a/2b/2c** bei Sdp. 100°C/10⁻² Torr destilliert. – IR (flüss. kap.): 2035, 1955 cm⁻¹ (C≡O). – MS: *m/e* = 364 (2%), 336 (19%), 308 (11%), 306 (31%), 278 (100%).



Tab. 2. Umsetzungen von **1b** bzw. **1a/1b** mit Pentacarbonylisen zu isomeren [Bis(trimethylsilyl)cyclohexadien]tricarbonylisen-Komplexen **2b** bzw. **2a/2b/2c**

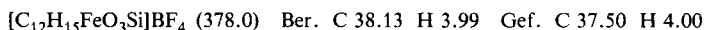
Dien	g (mmol)	Fe(CO) ₅ g (mmol)	Bu ₂ O ml	Reakt.- Zeit h	1b ^{a)} g (mmol)	Produkt ^{b)}	Ausb. g (%)	Umsatz- ausb. %
1b	5.0 (22.3)	8.7 (44.4)	20	20	3.42 (15.2)	2b	2.03 (25)	78
1b	1.32 (5.9)	2.0 (10.2)	20	72	0.62 (2.8)	2b	0.008 (0.4)	0.7
1a/1b	4.5 (20.0)	7.8 (39.8)	50	20	2.31 ^{c)} (10.3)	2a/2b/2c (7:9:1)	2.35 (33)	66
1a/1b	35.5 (158.2)	63.7 (352.2)	150	50	nicht bestimmt	2a/2b/2c (8:4:1)	16.4 (28)	nicht bestimmt
1a/1b	259.1 (115.4)	450.6 (2300)	1000	50	nicht bestimmt	2a/2b/2c (8:4:1)	95.5 (23)	nicht bestimmt

a) Durch Sublimation zurückgewonnen. – b) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. – c) Nicht abtrennbar von mitsublimierten 0.12 g (0.54 mmol) Bis(trimethylsilyl)benzol (aus GC-Verhältnis).

Umsetzungen des Isomerengemisches **2a/2b/2c** (8:4:1)

A) Mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat: a) Man tropft die Lösung von 6.0 g (16.0 mmol) **2a/2b/2c** in 10 ml Dichlormethan unter Rühren bei Raumtemp. zu 5.3 g (16.0 mmol) Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in 50 ml Dichlormethan und fängt unter Durchleiten eines kräftigen Stickstoffstromes in einer nachgeschalteten mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle Fluortrimethylsilan und Dichlormethan (¹H-NMR-spektroskopisch zugeordnet) auf. Nach 1 h gibt man zum Reaktionsgemisch 360 ml Diethylether, saugt vom ausgefallenen Triphenylmethyl-tetrafluoroborat (nach IR) ab, engt das klare Filtrat ein und fraktioniert den öligen Rückstand. 1. Fraktion: 0.5 g (21%) Trimethylphenylsilan (**6**) (nach GC und ¹H-NMR), Sdp. 53°C/15 Torr (Lit.²¹) 65°C/20 Torr). 2. Fraktion (nach Kugelrohrdestillation bei Sdp. 110°C/10⁻² Torr): Gelbes Öl, das über Kieselgel mit Petrolether chromatographiert wird. Ausb. 1.3 g (22%) reines **2a** (nach GC und ¹H-NMR). 3. Fraktion (nach Kugelrohrdestillation bei Sdp. 160°C/10⁻² Torr): Ausb. 1.1 g (28%) Triphenylmethan, Schmp. 94°C (Lit.²²) 94°C).

b) Aus 9.1 g (24.9 mmol) **2a/2b/2c** in 10 ml Dichlormethan und 9.8 g (30.6 mmol) Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in 70 ml Dichlormethan wie vorstehend. Nach 70 h Rühren bei 25°C und 20 h Rühren bei 40°C gibt man die 4fache Menge Diethylether zu und filtriert den gelben Niederschlag ab. Nach 2- bis 4maligem Lösen des Niederschlags in der geringstmöglichen Menge Acetonitril und Zugeben der 4fachen Menge Diethylether erhält man 1.7 g (18%) eines Isomerengemisches aus Tricarbonyl[1-(trimethylsilyl)cyclohexadienyl]- (**7**) und Tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)cyclohexadienyl]eisen-tetrafluoroborat (**8**), dessen Zusammensetzung ¹H-NMR-spektroskopisch mit 4:1 bestimmt wurde. Nach mehrfachem Aufnehmen des Isomerengemisches **7/8** mit wenig Acetonitril, Abfiltrieren vom Unlöslichen und Zugeben von Ether zu den vereinigten Filtraten fällt reines **7**, Schmp. 175–182°C (Zers. unter Gasentwicklung), als gelber Feststoff aus.



7: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 7.19$ (t, $^3J = 6$ Hz; 3-H), 5.92 (t, $^3J = 6$ Hz; 4-H), 5.80 (d, $^3J = 6$ Hz; 2-H), 4.22 (t, $^3J = 6$ Hz; 5-H), 2.90 (dd, $^2J = 15$ Hz, $^3J = 6$ Hz; 6-H_{endo}), 2.05–1.80 (zusammen mit CH_3CN -Signal, 6-H_{exo}) und 0.23 (s; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$). – IR (CH_3CN): 2110, 2060 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{O}$).

8: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 6.93$ (d, $^3J = 6$ Hz; 3-H), 5.77 (t, $^3J = 6$ Hz; 4-H), 4.40 (t, $^3J = 6$ Hz; 5-H), 4.03 (d, $^3J = 6$ Hz; 1-H), 2.93 (dt, $^2J = 15$ Hz, $^3J = 6$ Hz; 6-H_{endo}), 2.05–1.80 (zusammen mit CH_3CN -Signal, 6-H_{exo}) und 0.32 (s; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

c) 0.10 g (0.27 mmol) reines **2a** (s. unter a)) und 0.11 g (0.34 mmol) Triphenylmethyl-tetrafluoroborat werden in 1.2 ml Dichlormethan 24 h bei Raumtemp. gerührt und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Nach zweimaligem Umfällen erhält man 51 mg (52%) eines Isomerengemisches **7/8** (2:1) (nach $^1\text{H-NMR}$).

B) Mit Chlorwasserstoff: Durch die Lösung von 3.64 g (10.0 mmol) **2a/2b/2c** in 70 ml Tetrachlorkohlenstoff leitet man 4 h lang bei Raumtemp. einen trockenen Chlorwasserstoffstrom, zieht anschließend das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand im Kugelrohr. Ausb. 3.43 g (94%) gelbes Öl aus **2a/2b** (2:1) (nach $^1\text{H-NMR}$, Sdp. 100°C/10⁻² Torr).

C) Mit Trifluoressigsäure: a) Zu der Lösung von 0.364 g (1.0 mmol) **2a/2b/2c** in 2 ml Dichlormethan läßt man die Lösung von 1.14 g (10.0 mmol) Trifluoressigsäure in 5 ml Dichlormethan bei Raumtemp. innerhalb 1 min unter Rühren zutropfen. Nach bestimmten Zeiten werden jeweils 0.2 ml entnommen, sofort im Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand gaschromatographisch untersucht (s. Tab 3).

Tab. 3. Gaschromatographisch bestimmte Produktverteilung^{a)} bei der Umsetzung von **2a/2b/2c** (8:4:1) mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan bei Raumtemp.

Reakt.- Zeit	Menge $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ molar	2a/2b/2c		10a		12	
		Anteil	%	Anteil	%	Anteil	%
10 min	10:1	1	48	1	48	0.1	4
20 min	10:1	0.5	29	1	59	0.2	12
30 min	10:1	0.1	7	1	72	0.3	22
40 min	10:1	–	–	1	71	0.4	29
240 min	10:1	–	–	1	59	0.7	41
1 d	10:1	–	–	1	6	17	94
2 d	10:1	–	–	–	–	–	100
1 h	2:1	3	73	1	25	0.1	2
2 h	2:1	2	65	1	32	0.1	3
20 h	2:1	0.8	38	1	48	0.3	14
100 h	2:1	0.3	14	1	45	0.9	41

^{a)} Integrierter Flächenwert von **10a** = 1 Anteil (daraus wurden Anteile **2a/2b/2c** und **12** berechnet).

b) Wie vorstehend, jedoch mit 0.364 g (1.0 mmol) **2a/2b/2c**, 0.23 g (2.0 mmol) Trifluoressigsäure und 3 ml Dichlormethan.

Präparative Darstellung von Tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]isen (**10a**)

a) **Mit Trifluoressigsäure:** Zur besseren Kontrolle der Reaktion wurden zwei gleiche Ansätze wie folgt durchgeführt: Zu der Lösung von jeweils 21.86 g (60.0 mmol) **2a/2b/2c** (8:4:1) in 120 ml Dichlormethan gibt man innerhalb 5 min unter Rühren die Lösung von 68.24 g (0.6 mol) Trifluoressigsäure in 240 ml Dichlormethan, rührt noch 20 min und dampft im Rotationsverdampfer i. Vak. ein (Badtemp. 70°C). Die orangen öligen Rückstände beider Ansätze werden vereinigt und über eine

Spaltrohrkolonne fraktioniert. Ausb. 4.03 g (15%) **12**, orange Flüssigkeit, Sdp. 43 °C/0.1 Torr (identifiziert nach GC und ¹H-NMR) sowie 25.4 g (72%) **10a** als orange Flüssigkeit, Sdp. 78 °C/0.1 Torr, Schmp. ca. 25 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.07 (d, ³J = 6 Hz; 3-H), 3.38 (dt, ³J = 6, 2 Hz; 4-H), 3.19 (t, ³J = 1.5 Hz; 1-H), 2.0–1.2 (m; 5-H, 6-H) und 0.23 (s; (CH₃)₃Si). – IR (flüss. kap.): 2040, 1955 cm⁻¹ (C≡O). – MS: m/e = 202 (3%), 264 (18%), 236 (7%), 234 (22%), 206 (100%).

C₁₂H₁₆FeO₃Si (292.2) Ber. C 49.32 H 5.52 Gef. C 49.53 H 5.26

b) Mit *Trichloressigsäure*: Zu 120.4 g (330.5 mmol) **2a/2b/2c** (8:4:1) in 380 ml Dichlormethan läßt man unter kräftigem Rühren und Rückflußkochen (Badtemp. ca. 70 °C) 531.34 g (3.3 mol) Trichloressigsäure in 680 ml Dichlormethan innerhalb 15 min zutropfen, rührt weitere 70 min und kühlt dann sofort im Eis/Wasserbad ab. Nach vorsichtigem Eingießen des Reaktionsgemisches in eine wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung (278 g in 4.3 l Wasser) wird die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, eingengt und das entstandene gelbe Öl fraktioniert. Ausb. 34.3 g (35%) **10a**, Sdp. 80 °C/0.1 Torr, Schmp. 25–26 °C.

c) Mit *Deuteriotrifluoressigsäure*: Man rührt 0.364 g (1.0 mmol) **2a/2b/2c** (8:4:1) mit 1.0 g (8.7 mmol) Deuteriotrifluoressigsäure in 8 ml Dichlormethan 3 h bei Raumtemp., engt im Rotationsverdampfer ein und destilliert den Rückstand im Kugelrohr. Ausb. 0.2 g eines Gemisches aus [D₁₋₃]-**10a** und [D₁₋₄]-**12** (3:1) (nach ¹H-NMR).

1) M. Keil, Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart 1980.

2) D. Häbich und F. Effenberger, *Synthesis* **1979**, 841, dort weitere Literaturhinweise.

3) 3a) A. J. Birch, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **333**, 107 (1980), dort weitere Literaturhinweise. –

3b) A. J. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **13**, 463 (1980).

4) 4a) R. E. Ireland, G. G. Brown jr., R. H. Stanford jr. und T. C. McKenzie, *J. Org. Chem.* **39**, 51 (1974). – 4b) A. J. Birch, A. J. Liepa und G. R. Stephenson, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3565. – 4c) L. F. Kelly, A. S. Narula und A. J. Birch, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 2455.

5) F. Effenberger und M. Keil, *Chem. Ber.* **115**, 1113 (1982), nachstehend.

6) 6a) D. R. Weyenberg und L. H. Toporcer, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2843 (1962). – 6b) M. Laguerre, J. Dunogues, R. Calas und N. Duffaut, *J. Organomet. Chem.* **112**, 49 (1976).

7) Y. Shvo und E. Hazum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 829.

8) H. Alper, P. C. LePort und S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7553 (1969).

9) T. H. Whitesides und J. P. Neilan, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 63 (1976).

10) V. N. Piottukh-Peletskii, R. N. Berezina, A. I. Rezvukhin und V. G. Shubin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1973**, 2083 [*Chem. Abstr.* **80**, 15038u (1974)].

11) 11a) C. Eaborn, R. A. Jackson und R. Pearce, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 470. – 11b) R. T. Taylor, C. R. Degenhardt, W. P. Melega und L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 159.

12) 12a) T. H. Whitesides und R. W. Arhart, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5296 (1971). – 12b) M. Brookhart, T. H. Whitesides und J. M. Crockett, *Inorg. Chem.* **15**, 1550 (1976).

13) A. J. Birch, in *Further Perspectives in Organic Chemistry*, CIBA Foundation Symposium 53, S. 194–202, Elsevier-Excerpta, Medica North Holland, Amsterdam, Oxford, New York 1978.

14) 14a) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 113, Thieme-Verlag, Stuttgart 1973. – 14b) M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959). – 14c) H. Conroy, *Adv. Org. Chem.* **2**, 265 (1960).

15) In der von H. Günther^{14a)} angegebenen Karplus-Conroy-Beziehung [³J = 4.22 – 0.5 cos Φ + 4.5 cos 2 Φ] haben wir den Basistern mit den beiden J-Kopplungen zwischen 1-H und 6-H bzw. 6-H' für **2a** optimiert; alle weiteren Torsionswinkel-Abhängigkeiten wurden mit der modifizierten Gleichung berechnet: ³J = 5.35 – 0.5 cos Φ + 4.5 cos 2 Φ.

16) M. Barfield und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1899 (1963).

17) S. Sternhell, *Quart. Rev.* **23**, 236 (1969).

18) Lit.^{14a)}, S. 113–114.

19) A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White und S. B. Wild, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 332.

20) A. J. Birch und D. H. Williamson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 1892.

21) F. Effenberger und D. Häbich, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 842.

22) R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, C-375, 57. Ed. CRC-Press, Cleveland, Ohio 1976–1977.