[4 + 2]-Photocycloaddition eines Organoeisendienophils mit 1,3-Dienen

[4 + 2]-Photocycloaddition of an Organoiron Dienophile with 1,3-Dienes

R. Battaglia, C. C. Frazier III und H. Kisch*

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

C. Krüger**

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Herrn Professor G. O. Schenck zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **38b**, 648–654 (1983); eingegangen am 21. Dezember 1982

Photocycloaddition, Intramolecular Metal Catalysis, X-Ray

A tricyclic 1,1,1-tricarbonyl-2,3,1-diazaferrole derivative (**1**) reacts photochemically with 1,3-dienes with formation of [4 + 2]-cycloadducts. Introduction of substituents in the 1- or 1,4-positions of the diene or of electron releasing groups in the dienophile results in an inhibition of the cycloaddition. The reaction proceeds stepwise *via* photodissociation of carbon monoxide, coordination of the diene to iron, intramolecular photocycloaddition, and re-uptake of carbon monoxide. No cycloaddition occurs if the complexed diene is allowed to react thermally. X-ray structural analyses of **1** and its cycloadduct with 2,3-dimethylbutadiene (**3d**) reveal the presence of a novel type of three electron metal-diazene bond for both compounds and delocalized bonding for the diazaferrole **1**.

Die Rolle des Übergangsmetalls in katalysierten Cycloadditionen konnte in den wenigsten Fällen erschöpfend geklärt werden und war daher häufig Gegenstand kontroverser Diskussionen [1]. In deren Mittelpunkt stand dabei die Frage, ob die Reaktion unter dem Einfluß des Katalysators noch konzertiert oder aber mehrstufig abläuft. Andere wichtige Aspekte, vor allem die Frage, ob die Woodward-Hoffmann-Regeln für thermisch bzw. photochemisch erlaubte Cycloadditionen in Gegenwart des Übergangsmetalls umgekehrt werden, blieben weitgehend unbeachtet. Es liegt in der Natur katalytischer Prozesse, daß wesentliche Informationen über ihren detaillierten Ablauf nur in sehr günstigen Fällen erhalten werden können. Die Katalysatoren werden meistens aus mehreren Komponenten *in situ* erzeugt und es ist nur selten bekannt, ob und in welcher sterischen Anordnung beide Reaktionspartner oder nur einer im eigentlichen Cycloadditionsschritt an das Metall gebunden sind. Die thermische [4 + 2]-Cycloaddition von zwei Butadienmolekülen in Gegenwart von Ni- [2a], Co- [2b], Pt [2c], Rh [2d] und Fe-Katalysatoren [3], sowie die eisenkatalysierte, thermische [4 + 2]-Cycloaddition von Butadienen mit Alkinen [4, 5], illustrieren diese Probleme recht gut.

Wir haben vor kurzem über eine photochemische [4 + 2]-Cycloaddition berichtet, in welcher Dienophil und Übergangsmetall Teile eines fünfgliedrigen Metallacyclus sind [6]. Dieser, im Vergleich zu den bisher bekannten Reaktionen, günstige Fall einer sterisch eindeutigen Anordnung (Abb. 1) von Übergangsmetall und einem Reaktionspartner, gestattete die weitgehende Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Das Metall spielt darin die Rolle eines intramolekularen Katalysators [7]. Ein Nachteil dieses Systems war die leichte Zersetzlichkeit des Cycloaddukts. Im folgenden berichten wir über die Cycloadditionen eines geringfügig modifizierten Dienophils, welches zu stabileren Produkten führt, sowie über deren Struktur und über die Beeinflussung des Reaktionsablaufs durch Variation der Substituenten im Dien und Dienophil [8].

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung der Diels-Alder-Addukte **3** gelingt durch Belichtung des Diazaferrols **1** in Gegen-

* Sonderdruckanforderungen an PD Dr. H. Kisch.

** Röntgenstrukturanalyse.

wart des betreffenden 1,3-Diens (Abb. 2). Thermische Umsetzung, selbst bei der Siedetemperatur des Diens ergibt kein Cycloaddukt. Der Fortschritt der Reaktion ist durch die zunehmende Rotfärbung der anfangs orange gefärbten Reaktionslösung optisch leicht verfolgbar, wird aber am besten IR-spektroskopisch durchgeführt. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden von **1** erscheinen in Toluol bei 2050 (s) und 1799 (vs, br) cm^{-1} , jene von z. B. **3a** bei 2041 (sh), 2035 (s), 1956 (vs, br). Die Belichtung wird beendet, wenn die Intensität der Produktbanden nicht mehr zunimmt. Bis zu diesem Zeitpunkt sind etwa 90% des Diazaferrols umgesetzt worden. Längeres Belichten führt zu Grünfärbung und teilweiser Zersetzung der Reaktionslösung. Als ein typisches Zersetzungsprodukt wurde Mellithsäurehexamethylester nachgewiesen, dessen Bildung über eine Spaltung der C-N-Bindung des Metallacyclus, nachfolgende Retro-Diels-Alder-Reaktion und Cyclotrimerisierung des entstandenen Acetylendicarbonsäureesters erklärt werden kann. Die grüne Farbe dürfte von einem photochemisch gebildeten Folgeprodukt des Diels-Alder-Addukts stammen, da dessen Belichtung (**3a**) in Gegenwart eines Diens (**2d**) zum Auftreten der gleichen Farbe führt. Belichtungsdauer und Reaktionsverlauf sind unabhängig davon, ob in Solidex- oder Quarzapparaturen belichtet wird. Die Isolierung der Produkte erfolgt durch Entfernung des Lösungsmittels und nachfolgende Kristallisation aus Ether/Hexan. Obwohl laut UV-VIS-, IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie keine Nebenprodukte gebildet werden, sind die Ausbeuten an kristallinem Material nicht größer als 21%. Dementsprechend sind in den Mutterlaugen, laut IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie, noch größere Mengen an Cycloaddukten vorhanden, welche bisher nicht in kristallinem Zustand isoliert werden konnten. Die schlechte Kristallisationsfähigkeit dürfte auf das

Vorliegen eines Gemisches von Stereoisomeren zurückzuführen sein. Im Falle einer *cis*-Addition sind für die symmetrischen Diene vier Isomere, für das nicht symmetrische Dien Isopren wegen der nun möglichen Regioisomeren, **2b, c**, prinzipiell acht Isomere zu erwarten. Zwei Fraktionen, offenbar aus einem oder mehreren Isomeren bestehend, lassen sich dünnstschichtchromatographisch mit Benzol/Hexan = 1/1 als Laufmittel nachweisen. Das Vorliegen von Isomeren wird auch durch die IR-Spektren der analysenreinen Produkte **3a-3d** in *n*-Hexan illustriert. Im Bereich von 2046–2032 cm^{-1} treten, neben einer Hauptbande stets zwei Vorbanden geringerer Intensität auf (siehe Exp. Teil). Die Tricarbonylgruppe eines isomerenfreien Produkts sollte dagegen, in Analogie zum Ausgangskomplex, in diesem Bereich nur eine $\nu(\text{CO})$ Bande besitzen. Die Vorbanden könnten auch von Rotameren stammen, welche durch verschiedene Orientierung der zum Eisen α -ständigen Estergruppe entstehen. Dies kann für **3a** und **3d** nicht ausgeschlossen werden, da im ^1H -NMR-Spektrum keine Hinweise auf Isomere vorhanden sind. Letztere findet man aber im ^1H -NMR-Spektrum von **3b, c**, dessen IR-Spektrum auch die intensivsten Vorbanden enthält. ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Bildung von **3b, c** zeigt, daß neben den zwei Regioisomeren noch zwei weitere Isomere entstehen. Für die Estergruppen treten, neben den vier Singulets, die auch im isolierten Produkt vorhanden sind (3,54; 3,51 und 3,29; 3,24 δ) (siehe Tab. I), noch zwei Singulets gleichen Habitus auf (3,48; 3,46; C_6D_6). Das andere dazu fehlende Singulettpaar dürfte laut Intensitätsverhältnissen mit dem Signalpaar bei 3,29 und 3,24 δ zusammenfallen.

Die Konstitution der Cycloaddukte folgt aus MS- und ^1H -NMR-Spektren, sowie aus chemischen Abbauversuchen. Alle Addukte **3a-3d** zeigen im Massenspektrum das Bruchstück M^+ und charakteristische Fragmente, die durch den Verlust von 1–3 CO, $[\text{Fe}(\text{CO})_2]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ entstehen. Die unsymmetrische Struktur der Addukte wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) von z. B. **3d** angezeigt (Tab. I). So erscheinen die Brückenkopfprotonen als zwei breite Singulets bei 3,84 und 4,0 δ und sind im Vergleich zu **1** (4,3 und 5,5 δ) etwas zu höherem Feld verschoben. Dies deutet darauf hin, daß kein Diazaferrolring, sondern der gesättigte Diazaferrocyclopentanring in **3** vorhanden ist [9]. Auch die Methylgruppen des Cyclohexenteils bzw.

Tab. I. ^1H -NMR-Daten^a der Cycloaddukte **3a–3d** in C_6D_6 .

	H [1, 2]	H [3, 9]	H [4, 7]	H [5, 6, 8]	H [10, 11]
3a	5,91 m 5,6 m	3,37 s ^b , 2,97 d ($J = 19$) 2,63 d, 2,32 d ($J = 16$)	4,1 s 3,9 s	1,89–0,87 m	3,58 s 3,35 s
3b, c	5,6 s 5,29 s 1,57 s 1,69 s	3,44 s ^b , 2,96 d 2,69 t, 2,35 q	4,11 s 3,98 s 3,87 s (2H)	1,9 –0,78 m	3,54 s 3,51 s 3,24 s 3,29 s
3d	1,55 s 1,66 s	3,29 d, 2,88 d ($J = 19$) 2,67 d, 2,30 d ($J = 18$)	4,0 s 3,84 s	1,8 –0,78	3,50 s 3,25 s

^a Relativ zu TMS ($\delta = 0$) als internem Standard, Kopplungskonstanten in [Hz];^b vermutlich Teil eines Dubletts, dessen eine Linie mit dem Signal von H [10, 11] zusammenfällt.

der Carbomethoxygruppen geben zu zwei Signalen, bei 1,55 und 1,66 δ bzw. 3,5 und 3,25 δ , Anlaß. Den beiden Methylengruppen des Cyclohexenteils entsprechen zwei AB-Spektren bei 3,29 und 2,88 δ ($J = 19$), sowie bei 2,67 und 2,30 δ ($J = 18$ Hz), was ebenfalls auf eine unsymmetrische Struktur schließen läßt. Die UV-VIS-Spektren der Addukte **3a–3d** sind nahezu identisch und zeigen ein Maximum bei 25,5 kK mit zwei deutlichen Schultern bei etwa 23,5 und 19,5 kK. Im Vergleich zu dem Ausgangskomplex **1** enthalten sie bei 21,7 kK keine intensive Absorptionsbande (Abb. 3). Da diese

Bande in **1** vermutlich einem „charge-transfer“-Übergang zwischen Zuständen entspricht, die im wesentlichen an der Tricarbonyleisengruppe und am ungesättigten Diazabutadienliganden lokalisiert sind [9], deutet ihr Fehlen in **3** ebenfalls auf das Vorliegen des gesättigten Diazaferrocyclopentanrings hin. Um eine endgültige Strukturzuordnung zu erhalten, wurde von **3d** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Die Ergebnisse der Analysen der Ausgangsverbindung **1** und des Cycloadduktes von Dimethylbutadien (**3d**) sind in Abb. 4 wiedergegeben. Im Gegensatz zu der von uns früher vorgeschlagenen

Tetracarbonylstruktur [6, 9], erwiesen sich beide Verbindungen als Tricarbonylkomplexe mit einer neuartigen Metall-Diazenbindung. Kristalldaten [10], wie auch Informationen zu den experimentellen Bedingungen finden sich in Tab. II–III. In beiden Verbindungen liegt das Zentralatom Eisen in einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Konfiguration vor, wobei die Carbonylgruppe C_2O_2 die apikale Position besetzt. Hierbei zeigen lediglich die Winkel N_1FeC_2 mit 135° sowie N_1FeC_3 mit $124,7^\circ$ deutliche Abweichungen von dem idealen Wert (90°). Zwei Koordinationsstellen am Eisen werden unter Ausbildung eines neuartigen Heterometal-Fünfring-systems von Stickstoff (N_1) und Kohlenstoff (C_4) besetzt.

Für **1** ergibt sich die Planarität ($\pm 0,01 \text{ \AA}$) des Diazaferrolsystems durch die Hybridisierung der Ringatome C_4 , C_5 , N_1 und N_2 , wobei die Abstände C_4-C_5 ($1,377(3) \text{ \AA}$) sowie der relativ kurze Abstand N_1-N_2 ($1,336(3) \text{ \AA}$) eine cyclische Delokalisation des π -Systems anzeigen. Eine geringfügige Abweichung von der Planarität zeigt lediglich der Torsionswin-

kel $Fe-C_4-C_5-N_2$ ($-2,06^\circ$) an. Beide Carbomethoxygruppen stehen mit ihren Ebenen, festgelegt durch sämtliche beteiligte Atome, im Winkel von $74,7^\circ$ (an C_4) bzw. $71,9^\circ$ (an C_5) zum Ring und sind somit für die Verlängerung der Bindung C_4-C_5 durch Konjugation nicht in Betracht zu ziehen.

Der über den Normalwert für $Fe-C(sp^2)$ ($1,92 \text{ \AA}$) hinaus verlängerte Abstand $Fe-C_4$ ($1,943(2)$) ist ein weiterer Hinweis auf die cyclische Delokalisation innerhalb des Ferrol-Ringes unter Einbeziehung des Eisens. Dieser Abstand verlängert sich im Cycloadditionsprodukt **3d** drastisch auf $2,137(6) \text{ \AA}$ und liegt dann innerhalb der Erwartungswerte für $Fe-C(sp^3)$ -Bindungen. Gleichzeitig verlängert sich in **3d** die Bindung C_4-C_5 auf $1,527(8) \text{ \AA}$, und zusätzlich wird erwartungsgemäß die Planarität des Ferrol-Ringsystems aufgehoben. Hierin stehen N_2 $0,27 \text{ \AA}$ und C_5 $0,755 \text{ \AA}$ unter einer durch die Atome Fe , N_1 und C_4 gelegten Ebene. Bei gleichbleibender $N-N$ -Bindung ($1,336(3)$ in **1**, $1,336(7)$ in **3d**) verkürzt sich der Abstand $Fe-N_1$ um $0,042 \text{ \AA}$ auf $1,822(5)$. Dies zeigt an, daß sich in **3d** die Bindungs-

Tab. II. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **1**.

Bindungsabstände [$\text{\AA}$]		Bindungswinkel [$^\circ$]			
Fe–C1	1,817(3)	O1–C1–Fe	179,3(2)	N2–C5–C51	117,9(2)
Fe–C2	1,791(2)	O2–C2–Fe	179,3(2)	C5–C51–O51	125,2(2)
Fe–C3	1,780(2)	O3–C3–Fe	179,9(2)	C5–C51–O52	110,7(2)
Fe–C4	1,943(2)	C1–Fe–C2	93,5(1)	C51–O52–C52	117,3(2)
C1–O1	1,131(3)	C1–Fe–C3	95,1(1)	O51–C51–O52	124,1(2)
C2–O2	1,134(3)	C2–Fe–C3	98,5(1)	Fe–N1–N2	118,3(1)
C3–O3	1,142(3)	C1–Fe–C4	172,6(1)	Fe–N1–C9	136,5(2)
Fe–N1	1,864(2)	C1–Fe–N1	92,5(1)	N1–N2–C5	114,3(2)
N1–N2	1,336(3)	C2–Fe–C4	90,4(1)	N1–N2–C6	109,9(2)
N2–C5	1,383(3)	C2–Fe–N1	135,6(1)	N1–C9–C8	106,2(2)
C5–C4	1,377(3)	C3–Fe–C4	90,6(1)	N1–C9–C10	101,1(2)
C4–C41	1,488(3)	C3–Fe–N1	124,7(1)	C9–C8–C7	103,0(2)
C41–O41	1,197(3)	C4–Fe–N1	80,3(1)	C8–C7–C6	102,3(2)
C41–O42	1,343(3)	Fe–C4–C41	123,6(1)	C7–C6–N2	105,3(2)
C42–O42	1,453(3)	Fe–C4–C5	114,8(2)	C7–C6–C10	102,7(2)
N1–C9	1,489(3)	C4–C41–O41	124,8(2)	C10–C6–N2	97,9(2)
C9–C8	1,531(4)	C4–C41–O42	111,2(2)	C6–C10–C9	93,3(2)
C8–C7	1,539(4)	C41–O42–C42	115,7(2)	C10–C9–C8	101,9(2)
C7–C6	1,531(4)	O41–C41–O42	123,6(2)	C6–N2–C5	134,4(2)
C6–C10	1,517(4)	C4–C5–N2	112,3(2)	N2–N1–C9	104,1(2)
C10–C9	1,520(4)	C4–C5–C51	129,7(2)		
C6–N2	1,490(3)				
C5–C51	1,479(3)				
C51–O51	1,203(3)				
C51–O52	1,330(3)				
C52–O52	1,447(4)				

$a = 7,765(1) \text{ \AA}$; $b = 24,735(4)$; $c = 8,9041(8)$; $\beta = 107,074(9)^\circ$; $V = 1634,75 \text{ \AA}^3$; $d_c = 1,536 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 4$; $\mu = 9,56$; $R = 0,0368$; $R_w = 0,0357$; Raumgruppe: $P2_1/a$; Gesamtzahl der Reflexe: 3673; beobachtete Reflexe: 2729; Parameterzahl: 273.

Tab. III. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **3d**.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]			
Fe-C1	1,793(7)	O1-C1-Fe	176,9(6)	C19-O7-C20	115,7(6)
Fe-C2	1,812(7)	O2-C2-Fe	176,2(7)	C5-C6-C7	114,8(5)
Fe-C3	1,796(7)	O3-C3-Fe	175,3(7)	C19-C5-C6	107,1(5)
Fe-C4	2,137(6)	C1-Fe-C2	91,1(3)	C6-C7-C18	113,0(7)
Fe-N1	1,822(5)	C2-Fe-C3	100,3(3)	C6-C7-C8	122,3(6)
C1-O1	1,146(9)	C1-Fe-C3	89,6(3)	C18-C7-C8	124,6(7)
C2-O2	1,130(9)	C1-Fe-C4	174,2(3)	C7-C8-C17	126,2(8)
C3-O3	1,133(9)	C2-Fe-C4	93,5(3)	C7-C8-C9	123,9(6)
C4-C15	1,510(8)	C3-Fe-C4	93,2(3)	C17-C8-C9	109,9(8)
C15-O4	1,195(8)	C1-Fe-N1	95,0(3)	C8-C9-C4	115,0(5)
C15-O5	1,361(8)	C2-Fe-N1	126,4(3)	C9-C4-C5	112,9(5)
O5-C16	1,47(1)	C3-Fe-N1	132,9(3)	C9-C4-Fe	115,1(4)
C4-C5	1,527(8)	C4-Fe-N1	79,4(2)	C5-C4-Fe	103,8(4)
C5-C6	1,546(9)	C4-C15-O4	127,1(6)	C5-N2-N1	113,5(5)
C6-C7	1,48(1)	C4-C15-O5	110,7(5)	N2-N1-Fe	122,1(4)
C7-C18	1,51(1)	O4-C15-O5	122,2(5)	C13-N1-Fe	133,5(5)
C7-C8	1,316(9)	C15-O5-C16	113,6(6)	N2-N1-C13	104,2(5)
C8-C17	1,52(2)	C15-C4-C5	109,4(5)	N1-N2-C10	109,2(5)
C8-C9	1,51(1)	C4-C5-C19	115,6(5)	N2-C10-C11	108,8(6)
C9-C4	1,547(8)	C4-C5-C6	111,9(5)	C10-C11-C12	102,3(6)
C5-C19	1,529(9)	C4-C5-N2	104,9(4)	C11-C12-C13	102,0(7)
C19-O7	1,312(8)	N2-C5-C6	108,4(5)	C12-C13-N1	105,7(6)
O7-C20	1,44(1)	N2-C5-C19	108,7(5)	C14-C13-N1	102,1(6)
C19-O6	1,192(8)	C5-C19-O6	124,5(6)	C12-C13-C14	100,9(7)
C5-N2	1,472(8)	C5-C19-O7	112,5(5)	C13-C14-C10	92,7(6)
N1-N2	1,336(7)	O6-C19-O7	122,8(6)	C14-C10-N2	98,5(6)
N2-C10	1,494(9)			C14-C10-C11	102,3(6)
C10-C11	1,53(1)			C10-N2-C5	134,7(5)
C11-C12	1,54(1)				
C12-C13	1,59(1)				
C13-C14	1,52(1)				
C14-C10	1,52(1)				
N1-C13	1,50(1)				

$a = 33,184(7)$ Å; $b = 11,172(2)$; $c = 13,938(2)$; $\beta = 112,88(1)^\circ$; $V = 4760,79$ Å³; $d_c = 1,2814$ g cm⁻³; $Z = 8$; Raumgruppe: $C2/c$; $R = 0,056$; $R_w = 0,079$; Gesamtzahl der Reflexe: 4888; beobachtete Reflexe: 3021; Parameterzahl: 344.

ordnung dieses Dreielektronenliganden am Fe deutlich in Richtung Mehrfachbindung erhöht, wodurch der für das Zentralmetall an der Bindung Fe-C₄ erfolgte Verlust an cyclischer Konjugation kompensiert wird.

Die Cycloadditionen von **1** mit 1.3-Dienen ist stark substituentenabhängig. Ersetzt man im Dienophil **1** die Carbomethoxygruppen durch Methylgruppen, findet keine Cycloaddition statt. Dieser Effekt entspricht dem Substituenteneinfluss einer Diels-Alder-Reaktion mit „normalem“ Elektronenbedarf. Ist das Dien in 1- und/oder 4-Stellung substituiert, tritt ebenfalls keine Cycloadduktbildung ein. Weder mit *trans*-2.4-Pentadien, 9.10-Dimethylanthracen, noch mit einem der drei isomeren 2.4-Hexadiene findet die gewünschte Reaktion statt. Auch die *s-cis* fixierten Verbindungen 1.3-Cyclo-

hexadien und 1.3-Cyclooctadien ergeben keine Cycloaddition. Dies beruht auf dem Effekt der 1.4-Substitution, da das 2.3-substituierte, *s-cis* fixierte Dien 2.3-Dimethylnorbornan mit **1** zum Cycloaddukt reagiert. Der starke Effekt der 1.4-Substitution dürfte auf sterische Destabilisierung des intermediären η^2 -Dienkomplexes (Abb. 5) und des nachfolgenden Übergangszustandes der photochemischen Cycloaddition zurückzuführen sein. Heterosubstituierte 1.3-Diene, wie Methylvinylketon, ergeben keine analoge Reaktion.

Alle Versuche, durch oxidativen, reduktiven, thermischen oder photochemischen Abbau der Cycloaddukte **3**, auch in Gegenwart von Kohlenmonoxid, zu tricyclischen Heterocyclen zu gelangen, verliefen bisher erfolglos. Es wurde stets die Spaltung der C-N-Bindung des Metallacyclus und

die daraus resultierenden Produkte, wie z.B. 1.2-Bismethoxycarbonyl-4.5-Dimethyl-1.4-Cyclohexadien und 2.3-Diazanorbornen, beobachtet.

IR-Reaktionsspektroskopie der Photoreaktion von **1** mit Isopren in Toluol bei -30°C zeigt zunächst das Entstehen von zwei neuen, intensiven $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2072 und 2010 cm^{-1} und schwächerer Produktbanden bei 2036 , 2028 und 1950 cm^{-1} . Letztere nehmen in ihrer Intensität bei weiterem Belichten auf Kosten der ersteren zu, während beim Aufwärmen, ohne weitere Belichtung, nur das Verschwinden der ersteren beobachtet wird. Dies steht im Einklang mit dem früher für ein bicyclisches Diazaferrol vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus [9], und wir nehmen daher an, daß die beiden neuen $\nu(\text{CO})$ -Banden von einem intermediären η^2 -Isoprenkomplex stammen (Abb. 5). Dieser Komplex unterliegt dann in einem zweiten photochemischen Reaktionsschritt der eigentlichen Cycloaddition. Nachfolgende CO-Aufnahme ergibt das Endprodukt.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Diels-Alder-Reaktion des tricyclischen Organometalldienophils **1** eine mehrstufige Reaktion ist, in der zwei photochemische Schritte involviert sind. Während der erste, Dissoziation von Kohlenmonoxid, zum Standardreaktionstyp elektronisch angeregter Carbonylkomplexe gehört, ist der zweite, die intramolekulare Cycloaddition des koordinierten Diens, ein neuartiger Befund. Er deutet darauf hin, daß durch die Koordination des Diens an das Übergangsmetall die ansonsten thermisch begünstigte [4+2]-Cycloaddition jetzt nur mehr photochemisch ablaufen kann. Dies gilt nur unter der Annahme einer einstufigen, intramolekularen Cycloaddition des intermediären Dienkomplexes. Da Versuche zu seiner Isolierung bisher fehlschlagen, kann diese Annahme experimentell noch nicht gestützt werden. In blitzlichtphotolytischen Experimenten mit einem verwandten, bicyclischen Dienophil konnten keine Zwischenprodukte beobachtet werden [6]. Im Einklang mit einer möglichen Umkehr der Woodward-

Hoffmann-Regeln durch Komplexierung eines Addenden [11] stehen zwar die thermische [6+2]-Cycloaddition von Alkinen [12] und die photochemische [6+4]-Cycloaddition von 1.3-Dienen [13] mit Cycloheptatrienkomplexen, jedoch ist in diesen Systemen über den genauen Reaktionsablauf noch wenig bekannt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (Ar) durchgeführt. Die Lösungsmittel, außer Ether (LiAlH_4), wurden mit Na getrocknet und unter Ar destilliert. Die Diene außer 2.3-Dimethylenbornan [14], waren käufliche Produkte und wurden vor Gebrauch destilliert. Das Diazaferrol **1** wurde nach l.c. [9] synthetisiert. Alle Belichtungen wurden mit einer Philips HPK 125 W Lampe in einer Tauchlampenapparatur aus Solidexglas durchgeführt. Für die Messung der Spektren wurden folgende Geräte verwendet: Perkin-Elmer 580 (IR), SEM Brückl HRS 4001 C (UV-VIS), Bruker WH 270 (NMR) und MAT CH 5 (MS). Schmelzpunkte wurden im geschlossenen Röhrchen bestimmt. Die Mikroanalysen stammen von Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim a. d. Ruhr.

Darstellung von 3a: 0,2 g (0,5 mmol) des Diazaferrols **1** und 1 ml 1.3-Butadien werden bei Raumtemperatur in 150 ml Toluol belichtet. Nach 90 min ist laut IR-Spektrum kein **1** mehr vorhanden, und die anfangs gelborange Lösung ist tiefrot. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum (0,01 Torr) wird der ölige, rotbraune Rückstand aus Ether/Hexan = 1/2 umkristallisiert. Bei -30°C erhält man nach einigen Tagen 40 mg (17%) von **3a** in Form roter Kristalle, Schmp. = $113\text{--}115^\circ\text{C}$, Zers. IR (Hexan, cm^{-1}): 2046 m, 2041 s, 2034 s, 1976 vs, 1969 s, 1959 vs, 1740 w, 1730 w, 1690 w. UV-VIS (Benzol, kK, ϵ [$1\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$]): 19,8 sh (1092), 23,2 sh (2695), 25,6 (5098).

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{FeH}_{20}\text{N}_2\text{O}_7$:

Ber.	C 50,00	Fe 12,96	H 4,63	N 6,48,
Gef.	C 49,90	Fe 12,88	H 4,38	N 6,46.

Darstellung von 3b, c: 0,2 g (0,5 mmol) von **1** und 0,2 ml frisch destillierten Isoprens werden bei Raumtemperatur in 150 ml Toluol 75 min belichtet. Die Isolierung von **3b, c** erfolgt wie oben für **3a** be-

schrieben und ergibt 50 mg (21%) rote Kristalle, Schmp. = 110–115 °C, Zers. IR (Hexan): 2045 m, 2041 s, 2033 vs, 1975 m, 1968 s, 1957 vs, 1740 w, 1730 sh, 1690 w. UV-VIS (Benzol): 19,8 sh (807), 23,4 sh (2520), 25,5 (4920).

$C_{19}FeH_{22}N_2O_7$

Ber. C 51,12 Fe 12,55 H 4,93 N 6,27,
Gef. C 50,45 Fe 11,70 H 4,90 N 5,93.

Darstellung von 3d: 0,2 g (0,5 mmol) von **1** und 0,23 ml (2 mmol) frisch destillierten 2,3-Dimethylbutadiens werden bei Raumtemperatur in 150 ml Toluol 75 min belichtet. Aufarbeiten analog zur Isolierung von **3a** ergibt 45 mg (19%) von **3d** in Form roter Kristalle, Schmp. = 132–135 °C, Zers. IR (Hexan): 2044 w, 2040 m, 2032 vs, 1975 m,

1968 m, 1956 vs, 1740 w, 1730 sh, 1690 w. UV-VIS (Benzol): 19,8 (1092), 23,2 sh (2695), 25,6 (5098).

$C_{20}FeH_{24}N_2O_7$

Ber. C 52,17 Fe 12,17 H 5,22 N 6,08,
Gef. C 52,08 Fe 11,10 H 5,28 N 5,80.

Die Experimente mit den anderen Dienen wurden analog durchgeführt. Nur im Falle von 2,3-Dimethylenbornan konnte mittels Dünnschichtchromatographie (Benzol/Hexan = 1/1, Kieselgel) und IR (2046 vs, 2024 m, 1958 vs, 1922 m, Benzol) die Bildung eines Cycloaddukts nachgewiesen werden.

Dr. H. Gstach danken wir für experimentelle Mitarbeit.

- [1] Zusammenfassungen: R. G. Pearson, *Top. Curr. Chem.* **41**, 75 (1973); F. D. Mango, *Coord. Chem. Rev.* **15**, 109 (1975); R. Pettit, J. S. McKennis, W. Slegeir, W. H. Starnes, T. Devon, R. Case, J. C. Wagnon, L. Brener und J. Wristers, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **239**, 22 (1974); P. Heimbach, *Angew. Chem.* **85**, 1035 (1973).
- [2] a) G. Wilke, *Angew. Chem.* **75**, 10 (1963);
b) H. Bönemann, *ibid.* **85**, 1024 (1973);
c) J. F. Kohnle, L. H. Slaugh und K. L. Nakamaye, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5904 (1969);
d) P. S. Chekrii, M. L. Khidekel, I. V. Kalechits, O. N. Eremenko, G. I. Karyakina und A. S. Todozhokova, *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.* **21**, 1521 (1972).
- [3] I. Tkatchenko, *J. Organomet. Chem.* **124**, C 39 (1977).
- [4] A. Carbonaro, A. Greco und G. Dall'Asta, *J. Org. Chem.* **33**, 3948 (1968).
- [5] J. P. Genet und J. Ficini, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1499.
- [6] A. Albini und H. Kisch, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3869 (1976).
- [7] Zur Definition des Begriffs der intramolekularen Katalyse: B. Capon, *Quart. Rev.* **18**, 45 (1964); „The Investigation of Organic Reactions“, R. Stewart, Prentice-Hall 1966.
- [8] Auszugsweise vorgetragen auf der 18. GDCh-Hauptversammlung, 14. 9. 79, Berlin.
- [9] A. Albini und H. Kisch, *J. Organomet. Chem.* **101**, 231 (1975).
- [10] Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50320, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] Die Regeln sollten ebenfalls nicht umgekehrt werden, wenn beide Addenden im produktionsbestimmenden Schritt an das Metall gebunden sind und nicht degenerierte Grenzorbitale besitzen.
- [12] R. E. Davis, T. A. Dodds, T.-H. Hseu, J. C. Wagnon, T. Devon, J. Tancrede, J. S. McKennis und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7562 (1974).
- [13] S. Özkar, H. Kurz, D. Neugebauer und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **160**, 115 (1978).
- [14] D. N. Butler und R. A. Snow, *Can. J. Chem.* **50**, 795 (1972).