

Zur Frage eines Wolfram-Carbonyl-Carben-Komplexes

Von Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. A. Maasböl
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Setzt man $W(CO)_6$ unter Stickstoff in Äther mit LiC_6H_5 um, so erhält man ohne Eliminierung von CO-Liganden durch nucleophile Addition ein orangefarbenes, wasserlösliches, diamagnetisches Anion, das sich als Tetramethylammoniumsalz fällen läßt. Das orangefarbene, feinkristalline Produkt hat die Zusammensetzung $[N(CH_3)_4][W(CO)_5COC_6H_5]$ Fp = $102,5^\circ C$ (Zers.). Das Anion ist mit Säuren protonierbar. Bei Versuchen, das beim Ansäuern entstehende, in Äther aufgenommene, freie „Hydrid“ zu isolieren, wurde nach Abziehen des Lösungsmittels nur $W(CO)_6$ und Benzaldehyd beobachtet. Das in verdünnter Lösung stabile, protonierte Produkt läßt sich in guten Ausbeuten mit Diazomethan methylieren. Nach Chromatographie und Sublimation im Hochvakuum bei $45-50^\circ C$ isoliert man orangefarbene, diamagnetische, in organischen Medien gut lösliche Kristalle vom Fp = $59^\circ C$. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung belegen die Zusammensetzung $W(CO)_5(COC_6H_5)(CH_3)$.

In analoger Weise erhält man durch Addition von $LiCH_3$ an $W(CO)_6$ in Äther und durch Fällung als $[N(CH_3)_4]$ -Salz aus wäßriger Lösung gelbes, diamagnetisches $[N(CH_3)_4][W(CO)_5COCH_3]$ Fp = $143^\circ C$. Sein Anion reagiert bei der Protonierung und anschließenden Methylierung mit CH_2N_2 zu gelbem, diamagnetischem, flüchtigem $W(CO)_5(COCH_3)(CH_3)$ vom Fp = $52^\circ C$.

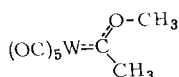
Die Frage der Bindung der mit CH_2N_2 in den Komplex eingeführten CH_3 -Gruppe konnte IR-spektroskopisch vorerst nicht sicher entschieden werden. Das Spektrum des bereits eingehender untersuchten $W(CO)_5(COCH_3)(CH_3)$ weist bei 1252 und 1167 cm^{-1} (Nujol/Hostaffon) zwei starke, etwas verbreiterte Banden auf. Während die Bande bei 1252 cm^{-1} plausibel einer C–O-Einfachbindung zuzuordnen ist, könnte die bei 1167 cm^{-1} sowohl von einer solchen als auch von einer CH_3 -W-Gruppierung herrühren, wie ein Vergleich mit $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ [1] zeigt, dessen $\delta(CH_3-W)$ -Schwingung bei 1179 cm^{-1} erscheint [2].

Eindeutigere Hinweise auf die Struktur wurden aus einem Vergleich der NMR-Spektren [3] von $W(CO)_5(COCH_3)(CH_3)$, $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ und $C_5H_5W(CO)_3COCH_3$ [4] erhalten.

Verbindung	Chemische Verschiebung in τ bezogen auf C_6H_6 relativ zu TMS bei $\tau = 2,88$. [] = relative Intensitäten. Konz.: 1 mMol/ml C_6H_6	
(1) $W(CO)_5(COCH_3)(CH_3)$	6,17 [3]	7,69 [3]
(2) $C_5H_5W(CO)_3COCH_3$	5,23 [5]	7,50 [3]
(3) $C_5H_5W(CO)_3CH_3$	5,45 [5]	9,55 [3]

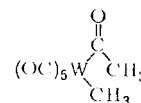
Wir ordnen für (1) das Signal bei $\tau = 7,69$ der durch die $LiCH_3$ -Addition eingeführten CH_3 -Gruppe zu, die als W–COCH₃-Gruppierung vorliegend mit dem Signal für eine an Wolfram gebundene Acetyl-Gruppe in (2) bei $\tau = 7,50$ gut übereinstimmt. Das noch verbleibende CH_3 -Protonensignal in Verbindung (1) bei $\tau = 6,17$ und das im Vergleich dazu erst bei viel höheren Feldern erscheinende einer direkt an Wolfram gebundenen CH_3 -Gruppe bei $\tau = 9,55$ in (3) führen zu der Auffassung, daß eine W–CH₃-Gruppierung bei (1) auszuschließen sein dürfte.

Wir glauben daher für $W(CO)_5(COCH_3)(CH_3)$ eine Struktur folgender Art annehmen zu dürfen.



Diese entspräche einem an den $W(CO)_5$ -Rest gebundenen „Methoxymethylcarben“ und damit dem ersten Übergangsmetallkomplex von Carbenen.

Im Gang befindliche röntgenographische Untersuchungen sollen zeigen, daß die Alternativstruktur



endgültig auszuschließen ist. Wir folgern dies auch bereits aus dem Fehlen charakteristischer C=O-Valenzschwingungen im Gebiet zwischen 1500 und 1800 cm^{-1} .

Eingegangen am 6. April 1964 [Z 745]

[1] E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 47 (1955); T. S. Piper u. G. Wilkinson, J. inorg. nucl. Chem. 3, 104 (1956).

[2] Herrn Doz. Dr. H. P. Fritz sei für zahlreiche Diskussionen dankt.

[3] Herrn Dipl.-Chem. C. G. Kreiter sei für Aufnahmen und viele Diskussionen gedankt.

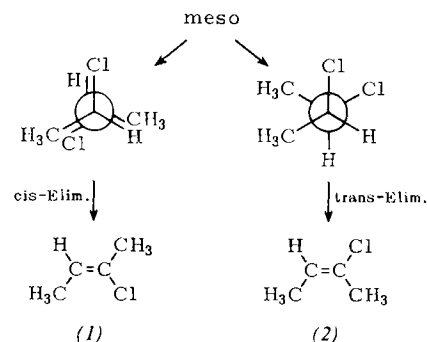
[4] K. Fichtel, Dissertation, Universität München, 1961.

HCl-Eliminierung aus gasförmigem 2,3-Dichlorbutan an $CaCl_2$, CaO und Al_2O_3 [1,2]

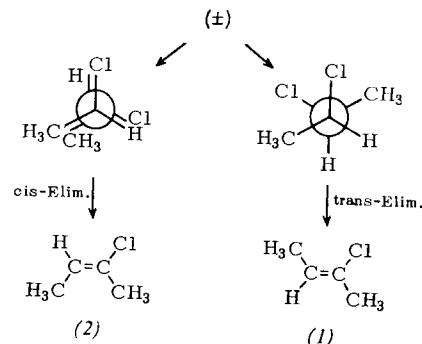
Priv.-Doz. Dr. H. Noller, Dipl.-Phys. H. Hantsche und Dr. P. Andréu

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Verbindungen mit zwei asymmetrischen C-Atomen bieten eine Möglichkeit zur Entscheidung der Frage, ob bei Eliminierungen die abgespaltenen Atome aus der cis- oder trans-Stellung entfernt werden. Die meso-Form muß bei einer cis-Eliminierung trans-2-Chlor-2-buten (1) liefern, bei einer trans-Eliminierung cis-2-Chlor-2-buten (2).



Bei der (±)-Form – man verwendet das Racemat – liefert dagegen cis-Eliminierung das cis-Olefin (2), trans-Eliminierung das trans-Olefin (1).



Durch Variation der Verweilzeit am Katalysator ließ sich zeigen, daß die genannten Olefine Primärprodukte sind und daß sie unter den Versuchsbedingungen nicht isomerisieren. Überraschenderweise ergeben die meso- und die (±)-Form sowohl an CaCl_2 als auch an CaO das gleiche Verhältnis trans-Olefin: cis-Olefin (siehe Tabelle).

Katalysator	trans-2-Chlor-2-buten: cis-2-Chlor-2-buten bei der		Temp. [°C]
	meso-Form	(±)-Form	
CaCl_2	4,4	4,4	188
CaO	1,95	2,0	217
Al_2O_3 basisch	1,2	3,3	216
Al_2O_3 sauer	0,52	21	177

Diese Übereinstimmung zwischen meso- und (±)-Form bleibt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich (170 bis 350 °C) erhalten. Mit steigender Temperatur wird lediglich die Bevorzugung des trans-Olefins geringer.

Die Befunde lassen sich deuten, wenn man einen zweistufigen Reaktionsverlauf annimmt. Das intermediär entstehende Carbonium-Ion ist frei drehbar, was freilich kaum vorauszu-sehen war. Offenbar ist seine Lebensdauer größer als die Dauer einiger Umdrehungen.

An Al_2O_3 verläuft die Eliminierung dagegen zum Teil stereo-spezifisch (Tabelle), und zwar – überraschenderweise – unter Bevorzugung der trans-Eliminierung. Die Lebensdauer des Carbonium-Ions relativ zur Dauer einer Umdrehung ist auf Al_2O_3 also kleiner als auf CaO und CaCl_2 , offenbar gerade etwa von der Größenordnung einer Umdrehung, so daß sich die Ausgangskonfiguration teilweise noch auf die Pro- dukte auswirkt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Stereospezifität ab.

Eingegangen am 1. Juni 1964 [Z 748]

[1] VII. Mitteilung zum Mechanismus von Kontakteliminierungen. – VI. Mitteilung: P. Andréu, M. Heunisch, E. Schmitz u. H. Noller, Z. Naturforsch. Teil b, im Druck.

[2] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie mit Geräten und Geldmitteln unterstützt.

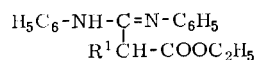
Neue Synthese von Dibenzo[b.g]1.8-naphthyridinen

Von Dr. A. K. Mallams [*]

Department of Chemistry, University of the Witwatersrand, Johannesburg (Südafrika)

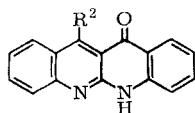
Dziewoński und Dymek [1] isolierten Dibenzo[b.g]1.8-naphthyridine (4) aus der Mischung der Verbindungen, die beim Erhitzen von Acetanilid mit Diphenylharnstoff entstehen. Unsere neue Synthese aus den Amidinen (1) und Polyphosphorsäure liefert die Verbindungen in ausgezeichneten Ausbeuten und frei von Nebenprodukten.

Aus 2 g 2-(N,N'-Diphenylguanyl)-acetessigester (1) [2] bildete sich beim 1-stündigen Erhitzen mit 20 g Polyphosphorsäure in 94-proz. Ausbeute 11-Methyldibenzo[b.g]1.8-



(1): $\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{CO}$

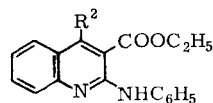
(2): $\text{R}^1 = \text{COOC}_2\text{H}_5$



(3): $\text{R}^2 = \text{CH}_3$

(4): $\text{R}^2 = \text{OH}$

(7): $\text{R}^2 = \text{Cl}$



(5): $\text{R}^2 = \text{OH}$

(6): $\text{R}^2 = \text{Cl}$

naphthyrid-12-on (3), gelbe Nadeln aus verdünnter Essigsäure, $\text{Fp} = 304\text{--}308^\circ\text{C}$. Geringere Mengen Polyphosphorsäure erniedrigen die Ausbeute. (3) ist unlöslich in heißen verdünnten Alkalien und löslich in heißen Mineralsäuren. Äthanolische Lösungen fluoreszieren gelbgrün.

2 g des Amidins (2) [2,3] setzten sich beim 1-stündigen Erhitzen mit 20 g Polyphosphorsäure auf 140°C zu 11-Hydroxydibenzo[b.g]1.8-naphthyrid-12-on (4) um, gelbe Nadeln aus Essigsäure, $\text{Fp} > 400^\circ\text{C}$, Ausbeute 100 %. Geringere Mengen Polyphosphorsäure (10 g) erniedrigen die Ausbeute. Wenn die Reaktion nach 20 min durch Eingießen in 80 ml kaltes Wasser abgebrochen wird, erhält man in 20-proz. Ausbeute kristallines (4). Aus dem sauren Filtrat läßt sich nach dem Neutralisieren das Zwischenprodukt 4-Hydroxy-2-phenylaminochinolin-3-carbonsäure-äthylester (5) in 35-proz. Ausbeute abfangen, schwach gelbe Nadeln aus verdünntem Äthanol, $\text{Fp} = 185\text{--}187^\circ\text{C}$. 0,2 g (5) ergaben beim Erhitzen mit 2 g Polyphosphorsäure auf 140°C in 1 Std. (4) in quantitativer Ausbeute.

Die 4-Chlor-Verbindung (6) wurde in 94-proz. Ausbeute beim Kochen von 0,1 g (5) am Rückfluß mit 2 ml bidestilliertem POCl_3 in 10 min erhalten, farblose Nadeln aus verdünntem Äthanol, $\text{Fp} = 62\text{--}63^\circ\text{C}$. Analog konnte aus 0,1 g (4) die 11-Chlor-Verbindung (7) durch 3-stündiges Kochen mit 6 ml bidestilliertem POCl_3 in 65-proz. Ausbeute dargestellt werden, schwach gelbe Nadeln aus Äthanol, $\text{Fp} > 400^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 25. Mai 1964 [Z 752]

[*] Jetzige Anschrift: Organic Research Division, African Explosives and Chemical Industries, Modderfontein, Transvaal, Südafrika.

[1] K. Dziewoński u. W. Dymek, Roczniki Chem. 20, 38 (1946).

[2] W. Traube u. A. Eyme, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 3176 (1899).

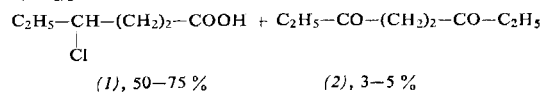
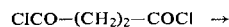
[3] W. E. Tischtschenko u. N. W. Koschin, J. allg. Chem. (russ.) 4, 1021 (1934).

Umsetzung von Bernsteinsäure-dichlorid zu γ -Chlorcapronsäure

Von Dr. H. Reinheckel

Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

HöhereDicarbonsäure-dichloride werden durch $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ analog den Dicarbonsäure-halbesterechloriden oder normalen Säurechloriden alkyliert und ergeben Diketone [1]. Ein davon abweichendes Verhalten zeigt Succinylchlorid, das nur Spuren von Octan-3.6-dion (2) ergibt und in der Hauptsache in γ -Chlorcapronsäure (1) übergeht. Diese Substanz ist durch einen Alkylierungs- und einen Reduktionsschritt

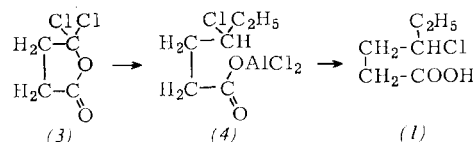


(1), 50–75 %

(2), 3–5 %

an einer Carboxylfunktion entstanden, während die zweite Carboxylgruppe erhalten bleibt. Die Ausbeute an (1) hängt sehr von den Reaktionsbedingungen ab. Als Nebenprodukt entweicht Äthan; Äthylen wird nur in geringer Menge freigesetzt.

Die Reaktion muß an der unsymmetrischen, cyclischen Form des Bernsteinsäure-dichlorids, dem γ,γ -Dichlor- γ -butyrolacton (3), einsetzen. Eine der beiden Carboxylgruppen geht in ein Aluminiumsalz (4) über, so daß sie selbst durch großen



(3)

(4)

(1)