

[3b] Wir danken Herrn Dipl.-Phys. S. Hechtfischer, München, für die Unterstützung bei der Anwendung seiner Programme zur Tripelproduktmethode [5].

[3c] Eigene Programm-Modifikationen nach der Methode von Sim [6].

[4] Ch. Scheringer, Acta crystallogr., im Druck.

[5] S. Hechtfischer, Dissertation, TH München, voraussichtlich 1968.

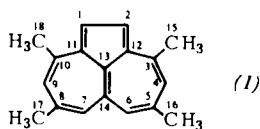
[6] G. A. Sim, Acta crystallogr. 13, 511 (1960).

[7] I. Yosioka, T. Nishimura, A. Matsuda, K. Imai u. I. Kitagawa, Tetrahedron Letters 1967, 637.

Kristall- und Molekülstruktur von 3,5,8,10-Tetramethyl-aceptylen

Von E. Carstensen-Oeser und G. Habermehl[*][**]

3,5,8,10-Tetramethyl-aceptylen, $C_{18}H_{18}$ (1), ein Kohlenwasserstoff mit einem 14- π -Elektronensystem, konnte von Hafner et al.^[1] dargestellt werden. Die Verbindung war bereits Gegenstand quantenchemischer Untersuchungen^[2]. Zur Überprüfung der auf quantenchemischem Wege gewonnenen Ergebnisse bezüglich der Molekülgeometrie haben wir eine röntgenographische Kristallstrukturanalyse durchgeführt.



3,5,8,10-Tetramethyl-aceptylen kristallisiert aus Benzol monoklin, aus Petroläther dagegen orthorhombisch. Die Gitterkonstanten der monoklinen Modifikation sind $a = 8,43 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 13,24 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 12,44 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\beta = 107,7 \pm 0,1^\circ$. Die Raumgruppe ist $P 2_1/c$; die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Die orthorhombische Form besitzt die folgenden kristallographischen Daten: $a = 17,27 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 10,98 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 7,00 \pm 0,03 \text{ \AA}$; Raumgruppe $Pna2_1$, mit vier Molekülen je Elementarzelle.

Wir haben zunächst nur die orthorhombische Struktur bestimmt. Eine Analyse der monoklinen Modifikation ist im Gange.

Die Messung der Intensitäten von 865 symmetrieunabhängigen Reflexen der Schichten $hk0$ bis $hk4$ führten wir auf einem automatischen, lochstreifengesteuerten Weissenbergdiffraktometer, System Stoe-Güttinger, durch. Mit Hilfe der Methode von Sayre, Cochran und Zachariasen^[3] konnten wir die Vorzeichen von 66 Reflexen ermitteln. Eine Fourier-Synthese, deren Koeffizienten die E-Werte dieser 66 Reflexe waren, ließ sich eindeutig interpretieren. Die Verfeinerung wurde mit Hilfe weiterer Fourier- und Differenzfourier-Synthesen sowie nach der Methode der kleinsten Quadrate

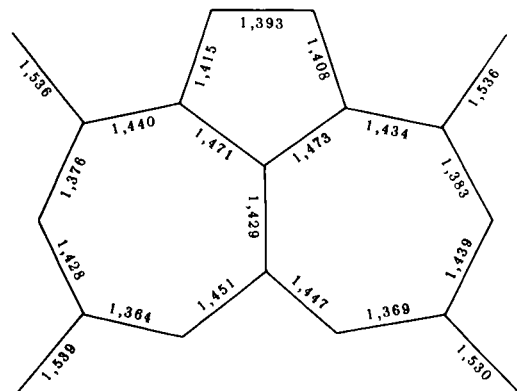


Abb. 1. Bindungsabstände im 3,5,8,10-Tetramethyl-aceptylen; maximaler Fehler: $\pm 0,008 \text{ \AA}$.

durchgeführt. Schließlich erhielten wir einen R-Faktor von 7,6%. Dabei wurden auch anisotrope Temperaturschwingungen für die Kohlenstoffatome mit berücksichtigt.

Das Molekül ist, wie die Rechnungen ergaben, bis auf die Wasserstoffatome der Methylgruppen völlig eben gebaut. Bindungsabstände und -winkel sind aus den Abbildungen 1 und 2 zu entnehmen. Die Werte stimmen mit den von Ali und

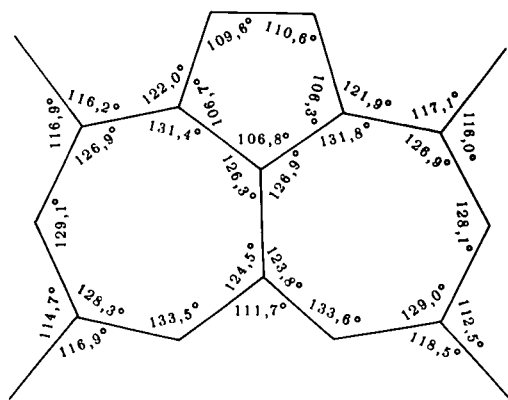


Abb. 2. Bindungswinkel im 3,5,8,10-Tetramethyl-aceptylen; maximaler Fehler: $\pm 1^\circ$.

Coulson^[2] nach der MO-Methode und von DasGupta und Ali^[2] aus der Pople-SCF-Berechnung für den Grundkörper Aceptylen vorausgesagten Bindungslängen gut überein. Zur Umrechnung der Bindungsordnungen auf Bindungslängen verwendeten wir in beiden Fällen die Beziehung von Coulson^[4].

Eingegangen am 28. Mai 1968 [Z 792]

[*] Dipl.-Ing. E. Carstensen-Oeser und Priv.-Doz. Dr. G. Habermehl
Institut für Organische Chemie und E. Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstr. 2

[**] Herrn Dipl.-Ing. O. Ermer, Organisch-chemisches Laboratorium der ETH Zürich, danken wir für ein Rechenprogramm zur Berechnung der E-Werte, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit.

[1] K. Hafner u. G. Hafner-Schneider, unveröffentlicht.

[2] M. A. Ali u. C. A. Coulson, Molecular Physics 4, 65 (1961); N. K. DasGupta u. M. A. Ali, Theoret. chim. Acta 4, 101 (1966); U. Müller-Westerhoff, unveröffentlicht.

[3] D. Sayre, Acta crystallogr. 5, 60 (1952); W. Cochran, ibid. 5, 65 (1952); W. H. Zachariasen, ibid. 5, 68 (1952).

[4] C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 169, 413 (1939).

Ein Zweikernkomplex des Chroms mit Dioxan als Brückenliganden

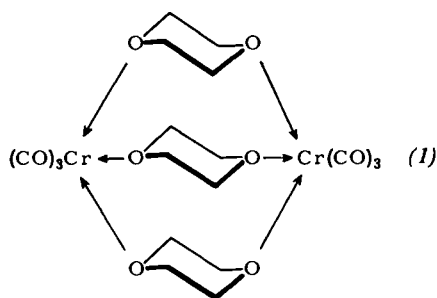
Von H. Werner und E. Deckelmann[*]

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese von Hexaalkylborazol-tricarbonylchrom-Verbindungen, der ersten Vertreter von Borazol-Übergangsmetall-Komplexen, die am vorteilhaftesten ausgehend von $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ oder analogen Verbindungen des Typs $cis-A_3Cr(CO)_3$ ($A = \text{Amin}$) zugänglich sind^[1,2]. Bei dieser Darstellungsmethode kommt der Wahl des Lösungsmittels entscheidende Bedeutung zu; Dioxan hat sich bisher als am besten geeignet erwiesen. Absorptionsmessungen im sichtbaren Bereich deuteten bereits darauf hin, daß das Dioxan bei der Reaktion von Tris(amin)-tricarbonylchrom-Verbindungen mit Hexaalkylborazolen offensichtlich nicht nur als Solvens, sondern intermediär auch als Koordinationspartner fungiert.

Die Bestätigung dieser Vermutung gelang uns jetzt mit der Isolierung eines Zweikernkomplexes $(C_4H_8O_2)_3Cr_2(CO)_6$ (1).

Die orangefarbene, diamagnetische Substanz, die extrem luftempfindlich ist und schon bei Zutritt von Spuren Sauerstoff verglimmt, erweist sich erwartungsgemäß als nicht sublimierbar und zersetzt sich schon langsam bei Raumtemperatur. Bei raschem Erhitzen unter Stickstoff im geschlossenen Röhrchen wird ab 90 °C Dunkelfärbung beobachtet. Das IR-Spektrum (in KBr) zeigt im Bereich der CO-Valenzschwingungen zwei starke Banden bei 1919 und 1763 cm⁻¹, die im Intensitätsverhältnis von 1:2 auftreten und damit das Vorliegen einer Cr(CO)₃-Gruppierung bestätigen. Den koordinativ gebundenen Dioxan-Molekülen sind die Absorptionen bei 1455, 1370, 1289, 1252, 1119, 1103, 1047, 879 und 866 cm⁻¹ zuzuordnen (vgl. freies Dioxan^[3]: 1451, 1366, 1292, 1255, 1124, 1085, 1049 und 879 cm⁻¹). Das Vorhandensein von C₄H₈O₂-Liganden wird auch durch das Massenspektrum^[4] belegt.

Im NMR-Spektrum von (I) (in Deuterioaceton) erscheint ein scharfes Signal bei $\tau = 6,45$ (bezogen auf TMS als internen Standard), das gegenüber demjenigen von freiem Dioxan bei



$\tau = 6,44$ praktisch nicht verschoben ist. Es kann hierbei jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß in der Lösung ein sehr rascher Austausch der Dioxanliganden gegen Solvensmoleküle erfolgt. Dies würde erklären, warum es bisher nicht gelang, den Dioxan-Komplex aus Aceton oder Deuterioaceton zurückzugewinnen. Bei Zugabe von Acetonitril zu (I) tritt ebenfalls ein extrem schneller Ligandenaustausch unter quantitativer Bildung von (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ ein.

Aufgrund dieser Befunde nehmen wir für den durch Elementaranalyse und Molgewichtsbestimmung gesicherten Zweikernkomplex eine Struktur gemäß (I) mit drei Dioxan-Molekülen als brückenbildenden Liganden an. Der nur schwach ausgeprägte Donatorcharakter der Äther-Sauerstoffatome dürfte wohl in erster Linie für die geringe Stabilität der Verbindung verantwortlich sein. Ihre außerordentliche Reaktivität läßt sie andererseits – wie die Synthese der Hexaalkylborazol-tricarbonylchrom-Verbindungen beweist – als Ausgangssubstanz für die Darstellung anderer Cr(CO)₃-Komplexe geradezu prädestiniert erscheinen. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß in jüngster Zeit ein Tris(dimethylamino)boran-tricarbonylwolfram durch Umsetzung von (CH₃CN)₃W(CO)₃ mit B[N(CH₃)₂]₃ in Dioxan erhalten wurde^[5]. Es ist anzunehmen, daß auch hierbei intermediär ein Dioxan-carbonylwolfram-Komplex analog zu (I) entsteht, der dann sehr schnell unter Ligandenaustausch mit dem Tris(dimethylamino)boran reagiert.

Arbeitsvorschrift:

1 g (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ wird unter Reinststickstoff in einem Zweihalskolben nacheinander zweimal mit je 50 ml Dioxan versetzt und die Lösung bei einer Badtemperatur von ca. 15 °C im Vakuum jeweils bis fast zur Trockne gebracht. Der entstehende Kristallbrei wird mit wenig Dioxan aufgeschlämmt und schnell über eine G3-Fritte filtriert. Der orangefarbene Filtrerrückstand wird mehrmals mit einigen ml

[*] Prof. Dr. H. Werner und Dipl.-Chem. E. Deckelmann
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der
Technischen Hochschule München
Neue Anschrift:
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

kaltem Dioxan und danach mit Äther gewaschen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 75%.

Eingegangen am 31. Mai 1968 [Z 795]

[1] R. Prinz u. H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 91 (1967).

[2] H. Werner, R. Prinz u. E. Deckelmann, Chem. Ber. 101 (1968), im Druck.

[3] O. D. Shreve, M. R. Heether, H. B. Knight u. D. Swern, Analytic. Chem. 23, 277 (1951).

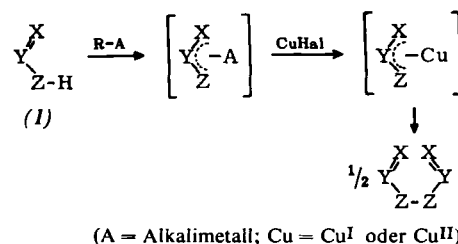
[4] Aufgenommen mit einem Atlas-Massenspektrometer CH 4; Herrn Dr. J. Müller, TH München, danken wir für die Messung.

[5] G. Schmid, H. Nöth u. J. Deberitz, Angew. Chem. 80, 282 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 293 (1968).

Dimerisierung von Oxallyl-, Azallyl-, Oxaphosphallyl- und Oxathiallyl-Gruppen über Organokupfer-Verbindungen^[1]

Von Th. Kauffmann, G. Beißner, H. Berg, E. Köppelmann, J. Legler und M. Schönfelder^[*]

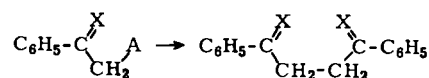
Verbindungen des Typs (I), die sich formal von Allylverbindungen durch Ersatz von Allyl-C-Atomen durch Heteroatome ableiten und deshalb als Heteroallyl-Verbindungen bezeichnet werden können, ließen sich in mehreren Fällen nach folgendem Schema dehydrodimerisieren^[2, 3]:



Ein Sonderfall dieses Reaktionsprinzips ist die Dehydrodimerisierung heteroarylierter Alkane^[4].

Bei der Fortführung dieser Untersuchungen beobachteten wir jetzt die Dimerisierung der 1-Oxallyl-Gruppe bei der Umsetzung von (2)^[5, 6] mit einem Moläquivalent CuCl (bei 35 °C in Äther). Die Ausbeute von nur 11% an Dimerisierungsprodukt (3) erhöhte sich auf 42%, als von der 1-Azallyl-Verbindung (4) ausgegangen und nach der Dimerisierung (Umsetzung mit CuJ bei 35 °C in Äther) mit 2 N HCl hydrolysiert wurde^[7]; (4) entstand bei der Einwirkung von NaNH₂ auf Acetophenonanil in Äther bei 35 °C.

Noch besser waren die Ausbeuten [52% an (7), 84% an (9)] bei der analogen Reaktion (Umsetzung mit CuCl bei -60 bis 20 °C, anschließend mit O₂ bei 20–65 °C; Lösungsmittel Tetrahydrofuran) mit (6) und (8), die aus den entsprechenden Ketazinen durch Einwirkung von Lithium-diisopropylamid (bei -10 °C in Tetrahydrofuran) erhalten wurden. Die hiermit gefundene Dehydrodimerisierung von Ketazinen eröffnet möglicherweise einen bequemen Weg zur Synthese langkettiger Azapolyene.



(2), X = O; A = Na

(3), X = O

(4), X = N-C₆H₅; A = Na

(5), X = N-C₆H₅

(6), X = N-N=C(C₆H₅)CH₃;
A = Li

(7), X = N-N=C(C₆H₅)CH₃

(9), X = N-N=C(C₆H₅)₂

(8), X = N-N=C(C₆H₅)₂;
A = Li