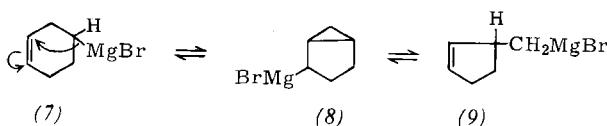


Metall [(2), R = C₆H₅] konnte (1) im Gleichgewicht ausgeschlossen werden^[2]. Auch die höheren Homologen der Allylcarbinyl-Grignardverbindung (2), R = H, befinden sich nur mit dem kleineren Ring, d. h. zum Beispiel (5) nur mit (6), im Gleichgewicht^[3], obwohl (4) eine um etwa 20 kcal/mol geringere Ringspannung erwarten lässt.

Wird die Doppelbindung in einen sechsgliedrigen Ring eingebaut (7), so muß bei einer Umlagerung sowohl der kleinere Ring als auch gleichzeitig der größere Ring gebildet werden (8).



Die Lösung von 3-Cyclohexenylmagnesiumbromid (7) in Diäthyläther oder THF ist bei Raumtemperatur tagelang stabil. Erhitzt man die Lösung einige Stunden auf 80 °C, so bildet sich (NMR-spektroskopisch anhand des α -Protонendoublets jenseits von TMS nachgewiesen) das 2-Cyclopentenylmethylmagnesiumbromid (9), das nur über die Bicyclo[3.1.0]hexan-Zwischenstufe (8) entstehen kann, die sich aber im Gleichgewicht NMR-spektroskopisch nicht nachweisen lässt. Der Versuch, (8) auf unabhängigem Weg in Diäthyläther zu synthetisieren, führte zu (9) und (7) im Verhältnis 5:1.

Die Gleichgewichtskonstante des Gleichgewichts (7) \rightleftharpoons (9) wurde NMR-spektroskopisch und durch Carboxylierung der Produkte ermittelt. Sie ist von der Konzentration und dem Lösungsmittel abhängig und liegt z.B. in einer 1.3 (0.7) M ätherischen Lösung bei 8.08 ± 0.12 (9.26 ± 0.11). Aus ihr lässt sich der Energieunterschied ΔG der beiden Grignardverbindungen berechnen. Danach ist (9) um 1.46 (1.55) kcal/mol stabiler als (7) — trotz der höheren Ringspannung^[4]. Die treibende Kraft für die Ringverengung

dürfte im Energiegewinn beim Übergang des sekundären Carbanions in das primäre Carbanion zu suchen sein.

Mit Hilfe des Gleichgewichtes (7) \rightleftharpoons (9)¹⁵ läßt sich daher der Stabilitätsunterschied zwischen primären und sekundären Grignardverbindungen abschätzen. Da die Gleichgewichtskonstante zwischen 80 und 120 °C von der Temperatur unabhängig gefunden wurde, dürfte dieser Stabilitätsunterschied gerade in der Größenordnung der Ringspannungsendifferenz liegen, so daß für die Reaktion $\Delta H = 0$ wird.

Eingegangen am 11. September 1970 [Z 289]

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Maercker und Dipl.-Chem. R. Geuß
Institut für Organische Chemie der Universität
852 Erlangen, Henkestraße 42

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] M. E. H. Howden, A. Maercker, J. Burdon u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 88, 1732 (1966); Übersicht in D. J. Cram: Fundamentals of Carbanion Chemistry. Academic Press, New York 1965, Kapitel 6.

[2] A. Maercker u. K. Weber, Angew. Chem. 81, 931 (1969);
Angew. Chem. internat. Edit. 8, 912 (1969).

[3] a) *E. A. Hill, H. G. Richey, Jr. u. T. C. Rees*, J. org. Chemistry 28, 2161 (1963); b) *H. G. Richey, Jr. u. T. C. Rees*, Tetrahedron Letters 1966, 4297.

[4] Für Cyclohexen und 3-Methylcyclopenten ergibt sich aus den Verbrennungswärmern eine Ringspannungsdifferenz von 3.6 kcal/mol: A. Labbauf u. F. D. Rossini, J. physic. Chem. 65, 476 (1961).

[5] Normalerweise liegen die Gleichgewichte zwischen primären und sekundären Carbanionen wegen der relativ großen Energiedifferenz so extrem auf einer Seite, daß die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten Schwierigkeiten bereitet [3a]; vgl. auch D. E. Applequist u. D. F. O'Brien, J. Amer. chem. Soc. 85, 743 (1963); R. E. Dessa, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen u. T. Chivers, ibid. 88, 460 (1966).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Ergebnisse von Allelektronen-Rechnungen an Lithiumcyanid und Formamid

Von Børge Bak [*]

Allelektronen-Rechnungen sind für Lithiumcyanid (LiCN), Lithiumisocyanid (LiNC) und Formamid (HCONH_2) unter Verwendung linearer Kombinationen von Atomorbitalen (LCAO) vom Gauß-Typ ausgeführt worden. $(l,m,n)(q)$ bedeutet: l Gauß-Funktionen (G.F.) mit s-Symmetrie (Kugelsymmetrie), m G.F. mit p-Symmetrie ($\equiv m$ vom p_x , m vom p_y und m vom p_z -Typ), n G.F. mit d-Symmetrie für jedes „schwere“ Atom, und q G.F. mit s-Symmetrie für jedes H-Atom.

Für LiCN und LiNC wurden die Basissätze (7,3,0) und (11,7,0) sukzessive benutzt. Da von diesen Spezies noch keine Daten für die Dampfphase vorliegen, sind die berechneten Eigenschaften als Voraussagen künftiger experimenteller Befunde zu werten.

Unabhängig vom Basissatz lassen sich für LiCN und LiNC die Dipolmomente zu 3.7 „atomaren Einheiten“ (a.E.) (≈ 9 D) bzw. 3.4 a.E. vorhersagen. Bei beiden Spezies beträgt der berechnete C≡N-Abstand 2.19 a.E. (1.15 Å). Der Li—C-Abstand (in LiCN) ergibt sich zu 3.63 a.E. (1.91 Å), der Li—N-Abstand (in LiNC) zu 3.33 a.E. (1.75 Å). Gasförmiges LiNC soll um 0.014 a.E. (10 kcal/mol) stabiler sein als LiCN im hypothetischen schwingungslosen Zustand. Die errechnete Nullpunktsenergiendifferenz liegt in der Größenordnung von 0.3 kcal/mol zugunsten von LiCN. Die vorausgesagten Normalschwingungsfrequenzen v_3 (C≡N-Streckschwingung), v_2 (Knickschwungung) und v_1 betragen

(für Li = ${}^6\text{Li}$): 2375 bzw. 2367, nicht berechnet bzw. 250, 670 bzw. 785 cm^{-1} für LiCN bzw. LiNC^[11].

Die Basissätze (11,7,0)(5) und (11,7,6)(5) wurden sukzessive für Formamid^[2] benutzt, um die experimentell festgestellten Eigenschaften a–d wiederzugeben:

- ten Eigenschaften zu wiederzugeben.

 - Die Amid-Wasserstoffatome liegen etwas außerhalb der HCON-Ebene.
 - das gemessene Dipolmoment beträgt 3.6 D.
 - Bei der inneren Rotation um die C≡N-Bindung ist eine Energieschwelle von 20 kcal/mol zu überwinden.
 - Die gemessenen Quadrupol-Kopplungskonstanten für den Stickstoff, χ_a , χ_b und χ_c , betragen 1.9, 1.7 bzw. -3.6 MHz.

Nach der qualitativen Valenztheorie würde man erwarten, daß

- e) die C=N-Bindung ihren „Doppelbindungscharakter“ verlieren muß, wenn die NH₂-Gruppe um 90° aus ihrer Position im Grundzustand herausgedreht wird, was sich als Verlängerung der verdrillten Bindung bemerkbar macht.

Der (11,7,0)(5)-Basisatz gab die Eigenschaften b–e befriedigend wieder, nicht aber a. Mit dem (11,7,6)(5)-Satz fanden wir, daß nicht-planares Formamid ungefähr 0.1 kcal/mol stabiler ist als planares. Der gemessene Wert be-

[*] Prof. Dr. Børge Bak
Institut für Physikalische Chemie der Universität

23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

[1] B. Bak, J. Chem. Phys., im Druck.
 [2] B. Bak, D. Christensen u. R. Kortzeborn, J. Chem. Phys., im Druck.

trägt 1 kcal/mol. Das Dipolmoment ließ sich zu 4.07 D berechnen, die Barriere für die innere Rotation zu 20.1 kcal/mol. Für χ_a , χ_b und χ_c resultiert (unter Annahme eines Kernquadrupolmoments für den Stickstoff von $1.60 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$) 1.98, 1.94 bzw. -3.92 MHz. Beim Verdrillen um 90° verlängert sich die C—N-Bindung um 0.05 Å.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 5. Mai 1970] [VB 257]

Zweikernige Organometallverbindungen

Von Michael F. Lappert^[*]

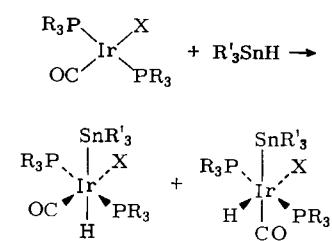
Zweikernige Organometallverbindungen mit einer Bindung zwischen einem Übergangsmetall (M) und einem Hauptgruppenmetall (M') werden vorzugsweise durch Amin-Eliminierung dargestellt:



Als Übergangsmetall M wurden besonders Chrom, Molybdän und Wolfram sowie Titan, Zirconium und Hafnium in Betracht gezogen, aber auch Kobalt, Rhodium und Platin. Die Hauptgruppenmetalle M' waren Silicium, Germanium und Zinn.

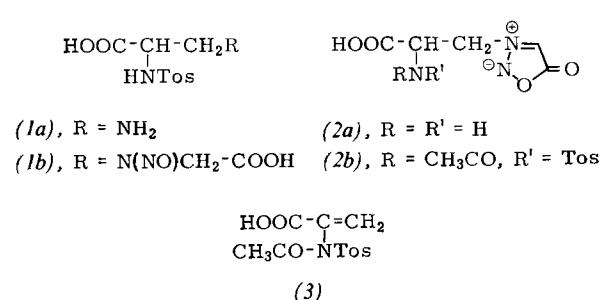
In einigen Fällen ergeben sich bei der Synthese Komplikationen; ein Beispiel ist die Dehydrochlorierung, die eintreten kann, wenn die Hydride chlorhaltige Liganden haben.

Beispiele für Redox-Reaktionen zur Knüpfung von M—M'-Bindungen sind in den folgenden Gleichungen angegeben:

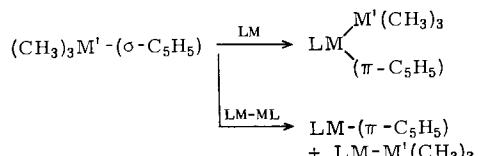


RUNDSCHAU

Die Fragmentierung eines Sydrons durch Eliminierung beobachteten L. J. Fiedner jr. und I. Moyer Hunsberger. Beim Versuch der Darstellung des sydnon-substituierten Alanins (2a) aus (1a), das zunächst in mehreren Stufen in die N-Nitrosoverbindung (1b) umgewandelt wurde, entstanden

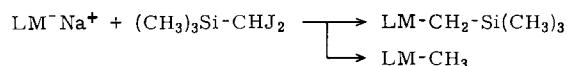


bei der Cyclodehydrerung mit Acetanhydrid statt (2a) die Acetyltosylverbindung und/oder das Fragmentierungsprodukt (3), in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. (3) konnte auch aus (2b) durch Erhitzen mit Acetanhydrid dargestellt werden. Das Schicksal des abgespaltenen Restes ist noch nicht bekannt. / J. Org. Chemistry 35, 2447 (1970) / -Ee. [Rd 249]



Die physikalischen Eigenschaften dieser Komplexe wurden besonders unter dem Gesichtspunkt der Stärke der M'-M-Bindung geprüft. Bei der Verbindungsklasse $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3-\text{M}'(\text{CH}_3)_3$ nimmt die Dissoziationsenergie der M—M'-Bindung (massenspektroskopisch bestimmt) in der Reihenfolge Cr < Mo < W und Si < Ge < Sn zu. Die Schwingungsspektren (IR und Raman) gestatten die Identifizierung von v(M—M'). Bei den Bindungen M—Si fällt besonders die außergewöhnliche Länge der Zr—Si-Bindung in $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}(\text{SiPh}_3)$ von 2.81 Å auf; dieser Abstand ist mithin mindestens 0.3 Å größer als andere M—Si-Abstände. Dies läßt sich vielleicht damit deuten, daß in einem d⁰-Komplex keine π -Bindung möglich ist.

Eine neue Verbindungsreihe, in der M und M' nicht direkt, sondern über ein Kohlenstoffatom verbunden sind, wird durch den Typ LM—CH₂—Si(CH₃)₃ repräsentiert. Als besonders unerwartetes Charakteristikum erscheint die folgende Reaktion:

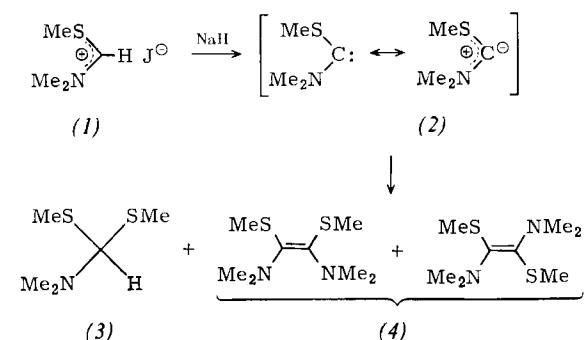


Ein Deuterium-Markierungsexperiment mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CHD}_2$ führte zum Postulat, daß ein Übergangsmetall-Carbenkomplex $[\text{LM}=\text{CH}_2]^-$ als Zwischenstufe auftritt.

[GDCh-Ortsverband Ruhr, am 19. März 1970 in Mülheim/Ruhr] [VB 252]

[*] Prof. Dr. M. F. Lappert
University of Sussex
The Chemical Laboratory
Falmer, Brighton BN1 9QJ (England)

α -Dimethylamino- α -methylthiocarbonen (2) entsteht nach T. Nakai und M. Okawara bei der Deprotonierung von *N,N*-Dimethyl-S-methyl-thioformimidäurejodid (1) mit Natriumhydrid bei 0–5 °C in THF und gibt sich durch Bildung des Thioacetals (3) und der beiden isomeren Olefine



(4) zu erkennen. Bemerkenswert ist die Isomerisierung von Dimethylmaleat durch eine Mischung von (1) und NaH zu Dimethylfumarat. Weder (1) noch NaH sind für sich dazu imstande. Nicht das Carben, sondern das Produkt (4) bewirkt die Isomerisierung, wie Kontrollversuche zeigten. / Chem. Commun. 1970, 907 / -Ee. [Rd 250]