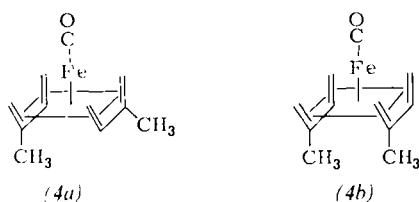


CO und zwei Butadien-Einheiten herrühren. Im IR-Spektrum findet man erwartungsgemäß nur eine CO-Valenzschwingung bei 1984.5 cm^{-1} (in n-Hexan).

Aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 1,3-Cyclohexadien läßt sich photochemisch unter den für (2) erprobten Bedingungen mit 40% Ausbeute Bis(1,3-cyclohexadien)monocarbonylisen (3) ebenfalls als orangefarbene Kristalle erhalten ($F_p = 134\text{--}136^\circ\text{C}$, Zers.; $\nu_{\text{CO}} = 1964.5\text{ cm}^{-1}$). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist Kopplungskonstanten auf, die wiederum denjenigen von 1,3-Cyclohexadien-tricarbonylisen entsprechen^[9]. Die Röntgen-Strukturanalyse^[7] bestätigt die symmetrische Anordnung der Liganden und zeigt, daß die $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -Gruppen der Cyclohexadiene der Carbonylgruppe zugewandt sind. Demnach ist auch für (2) die Anordnung (2a) zutreffend.



Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Isopren ergibt Bis(isopren)monocarbonylisen (4) ($F_p = 99\text{--}104^\circ\text{C}$, Zers.; $\nu_{\text{CO}} = 1980\text{ cm}^{-1}$). Die beiden CH_3 -Gruppen in (4) sind nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum^[10] chemisch äquivalent. Von den beiden Isomeren (4a) und (4b) liegt offensichtlich nur eines vor; Modellbetrachtungen machen (4a) mit geringerer Wechselwirkung der beiden Isopren-Einheiten wahrscheinlicher.

Die Dien-Eisen-Bindung z. B. in (2) läßt sich photochemisch auch wieder spalten; in Gegenwart von 1,3-Cyclohexadien entsteht durch Ligandenaustausch (3).

Bis(dien)monocarbonylisen-Verbindungen sind isoster mit den Ausgangsstoffen – wie z. B. Bis(1,5-cyclooctadien)-nickel(o) von Nickel-Katalysatoren, mit denen Butadien oligomerisiert werden kann^[11]. Eisen wird durch Koordination von CO formal isoelektronisch mit Nickel(o); Bis(dien)monocarbonylisen-Komplexe sind daher ebenfalls Katalysatoren für die Butadien-Oligomerisation. In Gegenwart von n-Donoren wie Phosphanen läßt sich Butadien bei Temperaturen um 100°C mit katalytischen Mengen z. B. von (2) oder (3) zu Gemischen von 4-Vinyl-1-cyclohexen und 1,5-Cyclooctadien dimerisieren. Ohne Phosphan beobachtet man Trimerisierung zu 1,5,9-Cyclododecatrien und weiteren Butadien-Trimeren^[12]. Auch die Bis(dien)-Komplexe anderer Übergangsmetalle entsprechender Struktur und Elektronenkonfiguration sollten die Voraussetzungen für eine katalytische Wirksamkeit erfüllen.

Arbeitsvorschrift für die Darstellung von (2):

0.05 mol $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 1 mol Butadien in 300 ml Pentan werden bei -35°C unter Argon in einer Tauchlampenapparatur mit Innen- und Außenkühlung 48 Std. mit einem Quecksilberhochdruckbrenner, Philips HPK 125 W, bestrahlt. Die Kühlsole wird zuerst durch den äußeren und dann durch den inneren Kühlmantel geleitet. Durch das Temperaturgefälle scheidet sich (2) an der äußeren Wand des Reaktionsgefäßes kristallin ab. Nach der Belichtung läßt man die Lösung Raumtemperatur annehmen; dabei löst sich (2) und kann durch inverse Filtration von einem geringen Anteil brauner Zersetzungsprodukte befreit werden. Beim erneuten Abkühlen des Filtrats auf -78°C kristallisiert reines (2) in 85–90% Ausbeute.

Eingegangen am 9. November 1970 [Z 349a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] H. D. Murdoch u. E. Weiss, *Helv. Chim. Acta* **45**, 1156 (1962).
- [2] R. B. King, *Organometal. Syn. I*, 128 (1965).
- [3] E. Koerner von Gustorf u. F.-W. Grevels, *Fortschr. Chem. Forsch.* **13**, 366 (1969).
- [4] E. Koerner von Gustorf, Z. Pjaifer u. F.-W. Grevels, *Z. Naturforsch.* **26b**, 66 (1971).
- [5] R. E. Davis, G. L. Cupper u. H. D. Simpson, *Amer. Crystallogr. Assoc. Summer Meeting*, August 1970 Ottawa, Abstr. N4, geben einen Hinweis auf eine Röntgen-Strukturanalyse von (2), das anscheinend auch an der University of Texas, Austin (USA) aufgefunden worden ist. – Anm. bei der Korrektur (17. März 1971): In der Zwischenzeit wurde (2) auch auf anderem Wege durch Umsetzung von Butadien mit Eisen(III)-chlorid in Diäthyläther bei -78°C in Gegenwart von Isopropylmagnesiumchlorid und Sättigung der Reaktionsmischung mit Kohlenmonoxid erhalten. Diese Verfahrensweise eignet sich anscheinend nur zur Darstellung kleiner Mengen. Die Ausbeute beträgt etwa 30% (A. Carbonaro u. A. Greco, *J. Organometal. Chem.* **25**, 477 (1970)).
- [6] Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (1) und (2) in C_6D_6 zeigen Multipletts bei $\tau = 5.25$ (2H), 8.6 (2H) und 10.06 (2H) bzw. 5.73 (2H), 9.0 (2H) und 10.35 (2H). M. L. Maddox, S. L. Stafford u. H. D. Kaesz, *Advan. Organometal. Chem.* **3**, 1 (1965), geben eine Analyse der Kopplungskonstanten für (1).
- [7] C. Krüger u. Yi-H. Tsay, *Angew. Chem.* **83**, 250 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, Nr. 4 (1971).
- [8] O. S. Mills u. G. Robinson, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1960**, 421.
- [9] Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1,3-Cyclohexadien-tricarbonylisen und (3) in C_6D_6 zeigen Multipletts bei $\tau = 5.3$ (2H), 7.2 (2H) und 8.6 (4H) bzw. 5.66 (2H), 7.46 (2H), 8.05 (2H) und 8.95 (2H). – R. Burton, L. Pratt u. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 594, geben eine Analyse der Kopplungskonstanten des Tricarbonyl-Komplexes.
- [10] Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Isopren-tricarbonylisen und (4) in C_6D_6 zeigen Multipletts (m) und Singulets (s) bei $\tau = 5.1$ (1H; m), 8.17 (3H; s), 8.53 (2H; m) und 10.1 (2H; m) bzw. 6.1 (1H; m), 8.32 (3H; s), 8.93 (2H; m) und 10.4 (2H; m).
- [11] P. Heimbach, P. W. Jolly u. G. Wilke, *Advan. Organometal. Chem.* **8**, 29 (1970).
- [12] Eine detaillierte Diskussion folgt in anderem Zusammenhang.

Molekül- und Kristallstruktur von Bis(1,3-cyclohexadien)monocarbonylisen

Von Carl Krüger und Yi-Hung Tsay^[*]

Bis(1,3-cyclohexadien)monocarbonylisen (1)^[1], eine wegen ihrer Isosterie mit Ausgangsstoffen hochaktiver Nickel-Katalysatoren interessierende Verbindung, kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ entlang {001} mit $a = 17.089 \pm 0.0005$, $b = 8.495 \pm 0.0004$, $c = 7.545 \pm 0.0004\text{ Å}$; $Z = 4$; $d(\text{ber.}) = 1.48\text{ g cm}^{-3}$.

Die Molekülstruktur wurde nach der Schweratom-Methode aus 1697 Diffraktometerdaten erhalten und einschließlich der eindeutig gefundenen Wasserstoffatome bis zum R-Faktor 3.3% anisotrop verfeinert.

Abweichend von der durch die Raumgruppe $P\bar{4}_21$ geforderten C_2 -Symmetrie von Bis(1,3-butadien)monocarbonylisen^[2] ($a = 7.76$, $c = 7.33\text{ Å}$) ist (1) chiral mit nur angenäherter m -Symmetrie. Die C_6 -Ringe sind trotz relativ enger Kontakte zur Carbonyl-Gruppe in der in Abbildung 1 wiedergegebenen Weise angeordnet; Abbildung 2 vermittelt einen perspektivischen Blick entlang der Fe—CO-Achse.

[*] Dr. C. Krüger und Dr. Yi-H. Tsay
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Lembkestraße 5

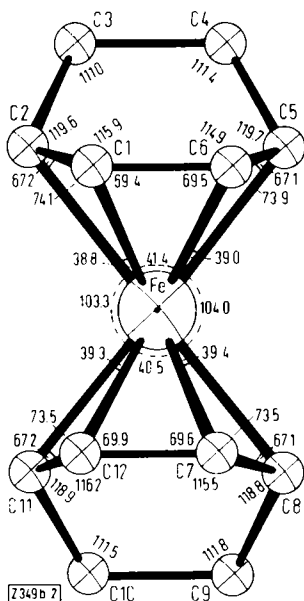
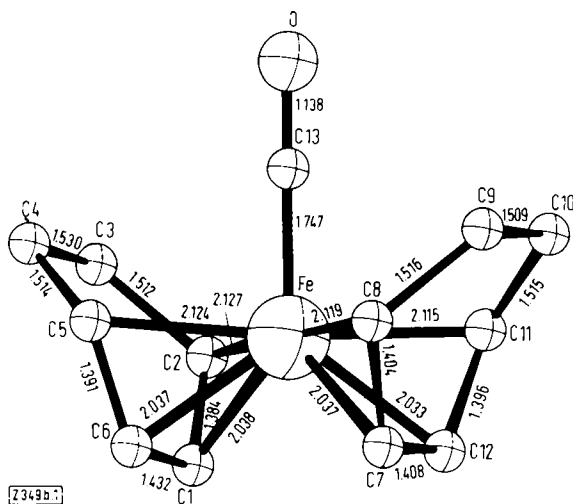
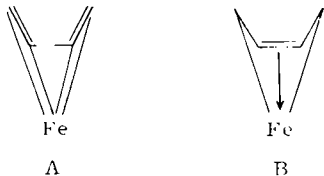


Abb. 1 (oben) und 2 (unten). Fehler: Abstände max. $\pm 0.006 \text{ \AA}$, Winkel max. $+0.5^\circ$.

Beide Ringe zeigen untereinander – außerhalb der Fehlergrenzen – sowohl in ihrer Konformation als auch in ihrer Bindung an das Eisen Unterschiede. Hierbei mag im Ring 1 (C1—C6) die angenommene Grenzstruktur A und im Ring 2 (C7—C12) die Form B geringfügig überwiegen. Beide Bindungsarten werden für analoge Dien-Komplexe diskutiert^[3]. Die beobachtete Verzerrung könnte allerdings durch die Asymmetrie des Kristallfeldes induziert



[1] E. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfaffer u. F.-W. Grevels, *Angew. Chem.* 83, 249 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, Nr. 4 (1971).

[2] Siehe auch: R. E. Davis, G. L. Cupper u. H. D. Simpson, Amer. Crystallogr. Assoc. Summer Meeting, August 1970 Ottawa, Abstr. N4.

[3] O. S. Mills u. G. Robinson, *Acta Crystallogr.* 16, 758 (1963); M. R. Churchill u. R. Mason, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 301, 433 (1967); R. Eiss, *Inorg. Chem.* 9, 1650 (1970).

werden. Das Zentralatom befindet sich 0.1 Å über der aus den Atomen C2, C5 sowie C8, C11 gebildeten besten Ebene. Die Verbindungslinie der Atome C2—C5 bzw. C8—C11 ist um 1° verdreht.

Eingegangen am 9. November 1970 [349b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Ein neuer Zugang zu Bicyclo[2.1.1]hexen- und Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivaten

Von Wolfgang Kirmse und Friedrich Scheidl^[1]

Im Rahmen unserer Arbeiten über Bicycloalkyldiazoniumionen^[1] haben wir die Zersetzung von *N*-Nitroso-*N*-exobicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-yl-harnstoff (1) untersucht. (1) wurde analog der gesättigten Verbindung^[1] aus Cyclopentadien und Diazoessigester dargestellt. Die alkalische Spaltung von (1) ergab bereits bei Verwendung von 2 Äquiv. Natriumcarbonat als Base ausschließlich Benzol. Benzol ist das erwartete Produkt einer Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung zum Cyclohexadienylkation (5), das zu Benzol deprotoniert wird. Allerdings kann das *exo*-Diazoniumion (2) nicht nach einem Synchronmechanismus (Disrotation nach außen!) in (5) übergehen. Wir nehmen daher an, daß der Benzolbildung eine basenkatalysierte Isomerisierung des *exo*-Diazoniumions (2) zum *endo*-Diazoniumion (3) vorausgeht. Dies wird durch Deuterium-Einbau in deuterierten Lösungsmitteln bestätigt.

Unter schwächer alkalischen Bedingungen entstanden neben Benzol Substitutionsprodukte (Tabelle). In Methanol bildeten sich *exo*-6-Methoxy-bicyclo[3.1.0]hex-2-en (7), identifiziert durch Vergleich mit einem aus Methoxycarbenoid und Cyclopentadien dargestellten Präparat^[2], und 3-Methoxytricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (9). Der Strukturbeweis für (9) beruht neben den spektroskopischen Daten [NMR: 60 MHz, ppm gegen TMS: 3.87 (1H/dd); 3.13 (3H/s); 2.45 (2H/m); 2.32 (1H/m); 2.1 (1H/m); 1.75 (2H/m)] auf der Öffnung der C-2—C-6-Bindung mit Lithium in Äthylamin^[3] zu 2-Methoxybicyclo[2.1.1]hexan (13). (13) wurde zum Vergleich aus dem bekannten Bicyclo[2.1.1]hexan-2-ol^[4] dargestellt.

Tabelle. Umsetzungen mit (I).

Lösungsmittel	Base (Äquiv.)	T (°C)	Produkte (Ausb.)
Methanol	keine	40	(7) (23%)
	NaOCHO (2)	20	(7) (2-3%), (9) (35%), Benzol (43%)
	NaHCO ₃ (2)	20	(9) (18%), Benzol (72%)
	Na ₂ CO ₃ (2)	20	Benzol (90%)
Wasser/Dioxan (10:8)	NaOCHO (1.2)	20	(11) (20%), Benzol (7%)
	NaHCO ₃ (1.2)	0	(10) (14%), Benzol (5%)
	NaHCO ₃ (1.2)	20	Benzol (55%)
Wasser/THF (1:1)	NaOCHO (1.3)	20	(10) (5%), (11) (23%), Benzol (14%)

[*] Prof. Dr. W. Kirmse und Dr. F. Scheidt
Abteilung für Chemie der Universität Bochum
463 Bochum-Querenburg, Postfach 2148