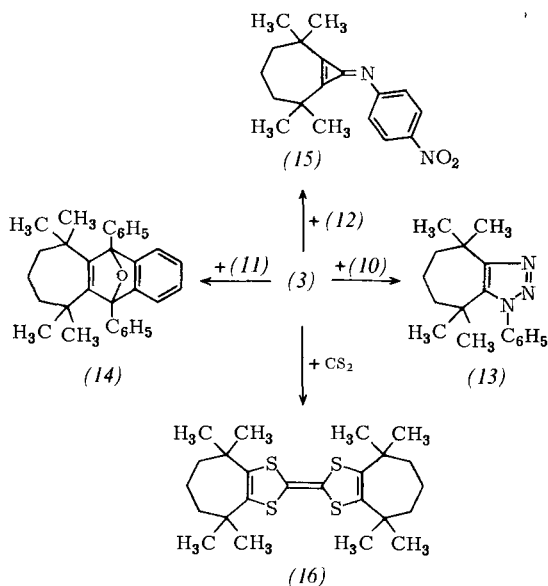


m, überlagert von drei s (je 6 H) bei 1.20, 1.12 und 1.07 ppm, insgesamt 33 H, aliphatische H); IR: Film: 3073 ( $=\text{CH}_2$ ), 1652 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 883  $\text{cm}^{-1}$  ( $=\text{CH}_2$ ); UV ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 230 \text{ nm}$  (11 300)].

Einen weiteren Vergleich der Reaktivität von (1) und (3) erlaubt die Addition von (12): Die Verbindung (3) addiert (12) etwa 20-mal schneller als (1)<sup>[5]</sup>.



Diese Resultate zeigen:

1. Der Ersatz des S-Ringgliedes durch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe [(1)  $\rightarrow$  (3)] bewirkt eine erhebliche Erhöhung der Reaktivität des Siebenring-Alkins.
2. Die Einführung der vier  $\text{CH}_3$ -Gruppen [(2)  $\rightarrow$  (3)] führt zu einer drastischen Erhöhung der kinetischen Stabilität des Cycloheptin-Systems; (3) dimerisiert  $10^7$ - bis  $10^8$ -mal langsamer als (2), was einer um 9–10 kcal/mol höheren Freien Enthalpie der Aktivierung für diese Reaktion entspricht.

Eingegangen am 20. April 1971 [Z 423]

[1] Untersuchungen über gespannte cyclische Acetylene, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung siehe [5].

[2] A. Krebs u. H. Kimling, Tetrahedron Lett. 1970, 761.

[3] G. Wittig u. J. Meske-Schüller, Liebigs Ann. Chem. 711, 65 (1968); siehe auch F. G. Willey, Angew. Chem. 76, 144 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 138 (1964).

[4] N. J. Leonard u. P. M. Mader, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5388 (1950).

[5] A. Krebs u. H. Kimling, Angew. Chem. 83, 401 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 409 (1971).

## Kristall- und Molekülstruktur von Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0)<sup>[\*\*]</sup>

Von Gottfried Huttner und Bernhard Krieg<sup>[\*]</sup>

Die Strukturuntersuchung von Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexen heterocyclischer  $\pi$ -Liganden läßt Einsichten in die Bindungsverhältnisse in  $\pi$ -Komplexen erwarten, vor allem durch Vergleich mit analogen Komplexen carbocyclischer Systeme. Der Ersatz eines Kohlenstoffatoms durch ein

[\*] Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. B. Krieg  
Anorganisch Chemisches Laboratorium der  
Technischen Universität  
8 München, Arcisstraße 21

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachmittel, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für Rechenzeit.

Heteroatom bedeutet in erster Näherung eine Veränderung der Elektronendichteverteilung im Liganden. Strukturuntersuchungen erlauben, den Einfluß solcher Veränderungen systematisch zu studieren<sup>[7]</sup>.

Die erste Strukturbestimmung, über die wir in diesem Zusammenhang berichten, ist die Röntgenbeugungsanalyse von Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0), einer zum Tricarbonyl(hexaäthylbenzol)chrom(0) isosteren Verbindung. Der Komplex, der wegen seiner sperrigen Äthylgruppen nicht der ideale Vertreter der Borazin-Metall- $\pi$ -Komplexe ist, wurde zur Untersuchung ausgewählt, da sich von ihm als einzigem der bislang dargestellten Borazinkomplexe brauchbare Einkristalle erhalten ließen.

Die Verbindung,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{B}_3\text{N}_3]\text{Cr}(\text{CO})_3$ , kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$  mit  $a = 12.05$ ,  $b = 17.88$ ,  $c = 14.79 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 138.6^\circ$ ;  $d_{\text{ber}} = 1.214$ ,  $d_{\text{gem}} = 1.218 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $Z = 4$ . Der zur Strukturaufklärung verwendete Kristall hatte eine Abmessung von  $0.2 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}^3$ ; mit ihm konnten auf einem Zweikreisdiffraktometer ( $\text{MoK}\alpha$ :  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) insgesamt 918 unabhängige Reflexintensitäten gemessen werden. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst und durch Anpassungsrechnungen bis zu einem Übereinstimmungsfaktor von 0.070 verfeinert, sämtliche Wasserstoffatome wurden lokalisiert.

Die Geometrie des Molekülgerüsts (Abb. 1) entspricht der des Tricarbonylbenzolchroms, was von Werner et al. vorausgesagt worden war<sup>[1]</sup>. Allerdings weist die Struktur einige Besonderheiten auf. Die idealisierte dreizählige Achse

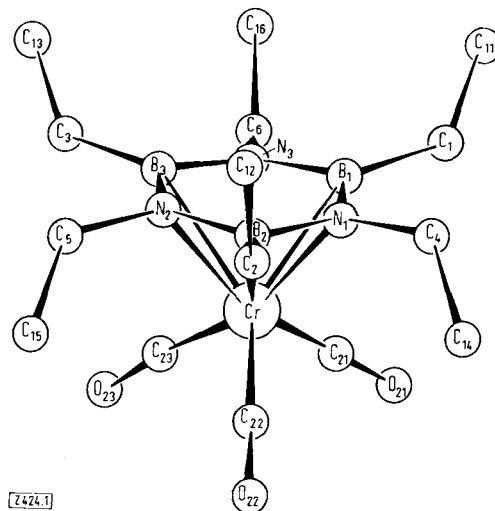


Abb. 1. Molekülstruktur von Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0).

der Tricarbonylchrom-Gruppe steht senkrecht auf dem Borazinsring. Die Stickstoffatome des Rings stehen mit den Carbonylgruppen auf Lücke, die Bindungen  $\text{N}-\text{Cr}$  weisen in die Richtung der Bindungen  $\text{Cr}-(\text{CO})$ . Ähnlich steht bei den Tricarbonylchrom-Derivaten von *N*-Methylpyrrol und 1,4-Dimethyl-1,2-dihydropyridin der Stickstoff als das Ringatom mit der höchsten Elektronendichte in *trans*-Stellung zu einer Carbonylgruppe<sup>[2]</sup>. Die  $\text{Cr}-\text{N}$ -Abstände betragen im Mittel 2.22 Å. Sie sind damit wesentlich kürzer als die  $\text{Cr}-\text{B}$ -Abstände (Mittelwert 2.31 Å, Tabelle 1). Der Unterschied in den Bindungslängen entspricht etwa dem Unterschied der kovalenten Radien von Bor und Stickstoff<sup>[3]</sup>, es kann also nicht gefolgert werden, die Boratome seien schwächer an das Metall gebunden als die Stickstoffatome.

Die unterschiedlichen Bindungslängen  $\text{Cr}-\text{B}$  und  $\text{Cr}-\text{N}$  führen zu einer Wellung des Borazingerüsts. Anders als

beim freien Hexaäthylborazin, das innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit eben ist<sup>[4]</sup>, liegt hier die von den drei Boratomen gebildete Ebene in einem Abstand von 0.07 Å parallel über der Ebene der Stickstoffatome. Der sechs-

Tabelle 1. Atomabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel im Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0).

| Abstände (Å)          |             |                     |             |
|-----------------------|-------------|---------------------|-------------|
| Cr—B(1)               | 2.30 ± 0.02 | Cr—N(1)             | 2.23 ± 0.01 |
| Cr—B(2)               | 2.33 ± 0.02 | Cr—N(2)             | 2.24 ± 0.01 |
| Cr—B(3)               | 2.31 ± 0.02 | Cr—N(3)             | 2.18 ± 0.01 |
| B(1)—N(1)             | 1.46 ± 0.02 | N(1)—B(2)           | 1.36 ± 0.02 |
| B(2)—N(2)             | 1.45 ± 0.02 | N(2)—B(3)           | 1.44 ± 0.02 |
| B(3)—N(3)             | 1.47 ± 0.02 | N(3)—B(1)           | 1.46 ± 0.02 |
| Bindungswinkel (grad) |             |                     |             |
| N(1)—B(1)—N(3)        | 113 ± 1     | B(1)—N(1)—B(2)      | 127 ± 2     |
| N(2)—B(2)—N(1)        | 116 ± 1     | B(2)—N(2)—B(3)      | 123 ± 2     |
| N(3)—B(3)—N(2)        | 115 ± 1     | B(3)—N(3)—B(1)      | 123 ± 1     |
| Torsionswinkel (grad) |             |                     |             |
| B(1)—N(1)—B(2)—N(2)   | 6           | N(1)—B(2)—N(2)—B(3) | — 8         |
| B(2)—N(2)—B(3)—N(3)   | 12          | N(2)—B(3)—N(3)—B(1) | — 14        |
| B(3)—N(3)—B(1)—N(1)   | 12          | N(3)—B(1)—N(1)—B(2) | — 8         |
| B(1)—N(1)—B(2)—C(2)   | — 169       | N(1)—B(2)—N(2)—C(5) | 179         |
| B(2)—N(2)—B(3)—C(3)   | — 169       | N(2)—B(3)—N(3)—C(6) | 168         |
| B(3)—N(3)—B(1)—C(1)   | — 161       | N(3)—B(1)—N(1)—C(4) | 177         |

gliedrige Ring nimmt daher eine schwach ausgeprägte Sesselkonformation ein (Tabelle 1, Torsionswinkel), die sich auf die Stellung der Äthylgruppen auswirkt: Während im freien Hexaäthylborazin<sup>[4]</sup> die Äthylgruppen abwechselnd nach oben und unten aus der Ringebene herausstehen, unterbricht im Komplex die Äthylgruppe C(6)—C(16) diese Alternanz. Dies wird möglich, weil durch die Wellung des Rings die Methylenkohlenstoffatome C(3) und C(1) einerseits und C(6) andererseits so auseinanderdrücken, daß sich die an sie gebundenen Wasserstoffatome sterisch nicht mehr stark behindern.

Wie im freien Borazin<sup>[5]</sup> sind die Bindungswinkel N—B—N (Mittelwert 115°) kleiner als die Winkel B—N—B (Mittelwert 124°), der Mittelwert der B—N-Abstände unterscheidet sich mit 1.44 Å nicht von dem im freien Borazin (1.435 ± 0.002 Å)<sup>[5]</sup>. Allerdings weicht einer der B—N-Abstände (Tabelle 1) mit 1.36 Å wesentlich von diesem Mittelwert ab. Eine ähnlich starke Schwankung der Ringabstände innerhalb eines  $\pi$ -gebundenen Rings wurde bei Tricarbonyl(hexamethylbenzol)chrom(0) festgestellt<sup>[6]</sup>, bei dem sich die C—C-Abstände um bis zu 9/100 Å unterscheiden; in beiden Fällen gibt es keine sofort einsichtige Erklärung für diese Beobachtungen. Die Cr—C<sub>(CO)</sub>-Abstände sind mit 1.80 Å innerhalb der Fehlergrenzen ebenso groß wie im Tricarbonyl(hexamethylbenzol)chrom(0) (1.80 Å) und weisen auf ein ähnliches Donor/Acceptorverhalten von Benzol und Borazol hin.

Eingegangen am 22. April 1971 [Z 424]

[1] H. Werner, R. Prinz u. E. Deckelmann, Chem. Ber. 102, 95 (1969).

[2] G. Huttner u. O. S. Mills, unveröffentlicht.

[3] L. Pauling: Die Natur der Chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1962.

[4] M. A. Viswamitra u. S. N. Vaidya, Z. Krist. 121, 472 (1965).

[5] W. Harshbarger, G. Lee, R. F. Porter u. S. H. Bauer, Inorg. Chem. 8, 1683 (1969).

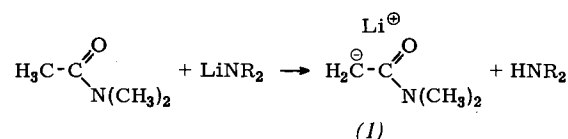
[6] M. F. Bailey u. L. F. Dahl, Inorg. Chem. 4, 1298 (1965).

[7] H. Werner, persönliche Mitteilung.

## Michael-Addition von metallierten Carbonsäureamiden an Nitrostyrole. — Ein vereinfachter Zugang zu Tryptaminen<sup>[\*\*]</sup>

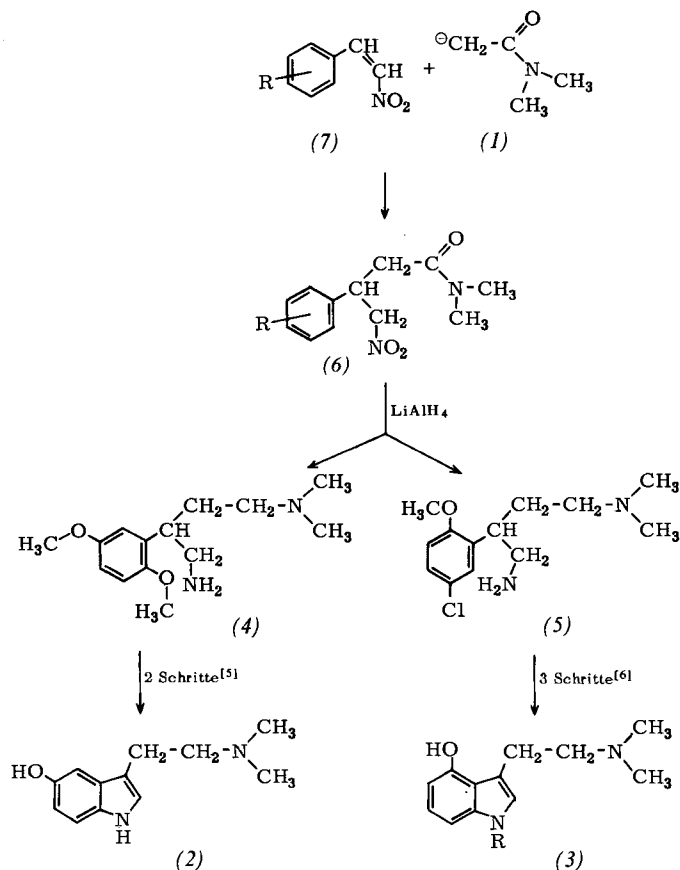
Von Dieter Seebach und Herbert F. Leitz<sup>[\*]</sup>

Die Herstellung von Lösungen von reinem Lithium-*N,N*-dimethylacetamid (1) gelingt durch Metallierung mit 1,3,5-Trithian-2-ylolithium in Tetrahydrofuran (THF)<sup>[1]</sup>. Es zeigt sich, daß man das Enolat (1), „verunreinigt“ durch ein Äquivalent Dialkylamin<sup>[2]</sup>, auch nach der Gleichung



erhalten kann<sup>[3]</sup>. Das Amin stört bei vielen Umsetzungen von (1) nicht, über dessen Verwendung zum Aufbau von Indolalkaloiden hier berichtet wird.

Die als Psychotomimetica<sup>[4]</sup> für die Psychiatrie interessanten Halluzinogene Bufotenin (2) und Psilocin sowie dessen Derivate (3) können aus den Vorläufern (4) (durch oxidativen Ringschluß<sup>[5]</sup>) bzw. (5) (durch Arinringschluß<sup>[6, 7a]</sup>) synthetisiert werden; die Herstellung von (4) und (5) ist beschwerlich<sup>[5, 6, 7b]</sup>; auch andere Methoden (nach Fischer-Bischler, Reissert oder Speeter-Anthony) zur Herstellung von (2) und besonders (3) und ähnlichen in 4-Stellung substituierten Tryptaminen erfordern viele Stufen<sup>[4-6, 7b]</sup>.



[\*] Doz. Dr. D. Seebach und Dipl. Chem. H. F. Leitz  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe 1, Richard-Willstätter-Allee

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.