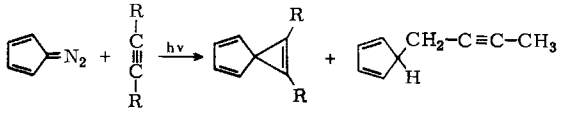
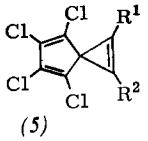
wurde[4]. Diese unterschiedlichen Resultate veranlaßten uns, die alkylsubstituierten [1.2]-Spirene *(3a)* und *(3b)* zu synthetisieren, um Substituenteneffekte weitgehend auszuschließen.



(1) *(2)* *(3)* *(4)*



(5)

(a), R = CH_3
(b), R = C_2H_5
(c), $R^1 = R^2 = C_2H_5$
(d), R^1 = H, $R^2 = CO_2CH_3$
(e), R^1 = , $R^2 = CO_2CH_3$

Zur Darstellung von *(3a)* und *(3b)* wurde Diazo-cyclopentadien *(1)* in 2-Butin *(2a)* bzw. 3-Hexin *(2b)* mit langwelligem UV-Licht ($\lambda > 360$ nm) bis zum Ende der Stickstoffentwicklung bestrahlt (vgl.[5]). *(3a)* und *(3b)* sind schwachgelbe Öle (Ausb. 47 bzw. 35%), die sich beim Versuch der gaschromatographischen Abtrennung zersetzten, jedoch durch Chromatographie und Mikrodestillation im Vakuum bei Raumtemperatur gereinigt werden konnten.

Die Konstitution ergab sich aus den Spektren. IR: *(3a)*: 1938, *(3b)*: 1925 cm^{-1} (Cyclopropenschwingung); NMR: *(3a)*: $\tau = 3.8$–4.0 (m) und 3.3–3.5 (m) (Cyclopentadien-H), 7.86 ppm (s) (CH_3) (2:2:6); *(3b)*: $\tau = 3.3$–3.5 (m) und 3.7–3.9 (m) (Cyclopentadien-H), 7.53 (q) ($^3J = 7.5$ Hz) (CH_2) und 8.95 ppm (t) (CH_3) (2:2:4:6); Massenspektrum: *(3b)*: m/e = 146 (M^+); UV siehe Tabelle 1. Einen weiteren Konstitutionsbeweis liefern die Diels-Alder-Addukte von *(3a)* und *(3b)* mit Tetracyanäthylen und mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (Cyclopropenbande bei 1860–1880 cm^{-1}).

(6) *(7)* *(8)*

Tabelle 1. UV-Daten der [1.2]-Spirene *(3a)* und *(3b)* sowie der 5,5-disubstituierten Cyclopentadiene *(6)*–*(8)*.

Verb.	Lösungsmittel	λ_{max} [nm]	ε
(3a)	Methanol	239	1300
(3b)	Methanol	241	2450
	Isooctan	242	2900
(6)	Äthanol	250	2880
(7)	Äthanol	257	2690
(8)	Äthanol	254	2750

Die Möglichkeit der Spiro-Konjugation wurde durch Vergleich der UV-Spektren von *(3a)* und *(3b)* mit denen von *(6)*–*(8)*, die nicht spiro-konjugiert sein können, überprüft. Die durch die Theorie vorausgesagte hypsochrome Verschiebung[2,3] der längstwelligen Absorptionsbande wird beim Vergleich von *(3a)* und *(3b)* mit *(8)* tatsächlich beobachtet. Sie beträgt 12–15 nm, d. h. 5–6 kcal/mol.

Während die UV-Spektren bei Spiro-tetraenen jedoch ohne weiteres mit denen der entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe verglichen werden können[6,7], ist diese Methode bei *(3a)*, *(3b)* und *(7)* problematisch. Die p-Orbitale (Walsh-Modell) der Cyclopropen-Einfachbindungen können über das sp^2-hybridisierte Spiro-C-Atom mit den π-Elektronen des fünfgliedrigen Ringes eine Pseudokonjugation eingehen[8]. In *(3a)* und *(3b)* ist 1. eine durch Spiro-Konjugation bedingte hypsochrome Verschiebung wirksam, 2. tritt durch die Pseudokonjugation eine bathochrome Verschiebung auf. Dieser Effekt dürfte – wie ein Vergleich von *(7)* mit *(8)* zeigt – eine bathochrome Verschiebung in der Größenordnung von 3 nm ergeben. Die wirkliche – durch Spiro-Konjugation hervorgerufene – Stabilisierung von *(3a)* und *(3b)* sollte daher größer als 5–6 kcal/mol sein. Die Spiro-Konjugation bei [1.2]-Spirenen kann damit als gesichert gelten. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen sind im Gange.

1,2-Diäthyl-spiro[2.4]hepta-1,4,6-trien (3b)

4.0 g (43.5 mmol) *(1)* wurden in 150 ml *(2b)* nach 15 min N_2-Spülung mit einer Philips-HPK-125-W-Lampe (GW_v-Filter) 4 h bei 0 °C belichtet. (Dabei wurden 60–70% der berechneten N_2-Menge frei.) Dann wurde restliches *(2b)* im Vakuum abgezogen und der schwarzbraune Rückstand an 150 g Kieselgel mit CH_2Cl_2 schnell chromatographiert. Eine zweite Chromatographie mit CCl_4 unter den gleichen Bedingungen ergab *(3b)* als schwach gelbliches Öl. Für die Spektroskopie wurde *(3b)* bei Raumtemperatur in einer Mikroapparatur destilliert.

Eingegangen am 12. April 1973, ergänzt am 7. Mai 1973 [Z 834]

[1] *M. J. Goldstein* u. *R. Hoffmann*, J. Amer. Chem. Soc. *93*, 6193 (1971).

[2] *H. E. Simmons* u. *T. Fukunaga*, J. Amer. Chem. Soc. *89*, 5208 (1967); *R. Hoffmann*, *A. Imamura* u. *G. D. Zeiss*, ibid. *89*, 5215 (1967).

[3] *A. Tajiri* u. *T. Nakajima*, Tetrahedron *27*, 6089 (1971).

[4] *H. Dürr* u. *B. Ruge*, Liebigs Ann. Chem. *1973*, 214.

[5] *H. Dürr* u. *B. Ruge*, Angew. Chem. *84*, 215 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. *11*, 225 (1972); und frühere Arbeiten.

[6] *R. Boschi*, *A. Dreiding* u. *E. Heilbronner*, J. Amer. Chem. Soc. *92*, 123 (1970).

[7] *M. F. Semmelhack*, *J. S. Foos* u. *S. Katz*, J. Amer. Chem. Soc. *94*, 8637 (1972).

[8] *W. A. Bernett*, J. Chem. Educ. *44*, 17 (1967).

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan(phenylmethoxy)-methylen-pentacarbonyl-chrom(0), ein neuartiger Stickstoffylid-Übergangsmetall-Komplex[1]

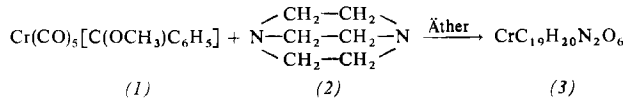
Von *Fritz R. Kreißl*, *Ernst Otto Fischer*, *Cornelius G. Kreiter* und *Karin Weiß*[*]

Primäre und sekundäre Amine substituieren in Alkoxycarben-Komplexen die Alkoxygruppe unter Bildung von Aminocarben-Komplexen. Kinetische Untersuchungen haben gezeigt, daß diese Reaktion nach einem Geschwindigkeitsgesetz vierter Ordnung abläuft[2]. Als Zwischenstufe der Aminolyse wurde ein Stickstoffylid-Komplex angenommen.

Die Reaktion von sekundären und tertiären Alkylphosphanen mit Alkoxy-, Thio- und Selenocarben-Komplexen des Chroms und Wolframs bei tiefen Temperaturen zu Phosphorylid-Komplexen[3–5] ließ es möglich erscheinen, daß geeignete tertiäre Amine unter ähnlichen Bedingungen isolierbare Stickstoffylid-Komplexe bilden. Diese können nach einer nucleophilen Addition am Carbenkohlenstoff nicht wie sekundäre und primäre Amine mit der Alkoxygruppe aminolytisch weiterreagieren. Die postulierte Ylid-Zwischenstufe sollte also faßbar sein.

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dr. F. R. Kreißl, Priv.-Doz. Dr. C. G. Kreiter und Dipl.-Chem. K. Weiß
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

Die Umsetzung von rotem Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) *(1)* mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan *(2)* in Diäthyläther führte zu einem gelben, diamagnetischen Kristallpulver, welches durch Totalanalyse als eine 1:1-Additionsverbindung von *(1)* und *(2)* mit der Summenformel $CrC_{19}H_{20}N_2O_6$ *(3)* charakterisiert wurde.



(1) *(2)* *(3)*

In wäßriger $KHSO_4$-Lösung wird *(2)* von *(3)* abgespalten, es bildet sich jedoch nicht *(1)* zurück, sondern statt dessen Phenylhydroxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)[6]. Dies deutet darauf hin, daß im 1:1-Addukt die ursprüngliche Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung von *(1)* erhalten bleibt, und unterstreicht die erhöhte Reaktivität der *O*-Methylgruppe im Ylid-Komplex.

Die Struktur von *(3)* wurde anhand von IR-, ^{1}H-NMR- sowie ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Das IR-Spektrum einer CH_2Cl_2-Lösung von *(3)* zeigt im νCO-Bereich zwei Absorptionen bei 2032 s und 1894 sst cm^{-1}, welche auf das Vorhandensein einer $Cr(CO)_5$-Gruppe hindeuten.

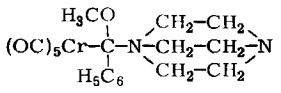
Im ^{1}H-NMR-Spektrum einer [D_6]-Aceton-Lösung von *(3)* treten vier Signale bei $\tau = 2.62$ (M,5), 6.49 (M,6), 6.61 (M,6) und 6.74 (S,3) auf. Das erste ist den Phenyl-, das letzte den *O*-Methylprotonen zuzuordnen. Die Signale bei $\tau = 6.49$ und 6.61 bilden ein charakteristisches AA'BB'-Spektrum, was in Einklang mit einem über ein N-Atom an das Carben-C-Atom von *(1)* addierten *(2)* ist. Wegen der relativ großen Linienbreite ließen sich die Kopplungskonstanten nicht genau ermitteln. Das asymmetrische C-Atom in *(3)* bewirkt keine sichtbare Signalaufspaltung der diastereotopen Methylenprotonen, was zu einem ABCD-System führen würde. Die OCH_3-Resonanz ist gegenüber der von *(1)* (*trans:* $\tau = 4.88$, *cis:* $\tau = 5.78$) beträchtlich nach höherem Feld verschoben. Die hieraus folgende Verringerung des Elektronenmangels am koordinierten Carbenkohlenstoff durch die Addition von *(2)* wird auch durch den Vergleich der ^{13}C-NMR-Spektren von *(1)* und *(3)* deutlich (Tabelle 1).

Tabelle 1. ^{13}C-NMR-Verschiebungen (in ppm) von $Cr(CO)_5$-[$C(OCH_3)C_6H_5$] *(1)* in [D_6]-Benzol und $Cr(CO)_5C[(OCH_3)(C_6H_5)$-$NC_6H_{12}N]$ *(3)* in [D_6]-Aceton; TMS als interner Standard.

	CO_{cis}	CO_{trans}	Cr-C	C_6H_5	OCH_3	$N_2C_6H_{12}$
(1)	216.67	224.57	351.42	153.82 130.26 128.38 122.89	66.62	
(3)	223.75	228.50		155.80 128.06 124.39	51.78	54.39 45.63

Neben dem Auftauchen von zwei neuen ^{13}C-Signalen, entsprechend dem angelagerten Diamin ist vor allem die Verschiebung des *O*-Methylkohlenstoff-Signals um 15 ppm nach höherem Feld charakteristisch. Der ehemalige Carbenkohlenstoff gibt kein sichtbares Signal, was vermutlich auf eine verlängerte Relaxationszeit oder Wechselwirkungen mit dem N-Atom zurückzuführen ist.

Unter Berücksichtigung aller Daten kann für *(3)* die Struktur eines Stickstoffylid-Komplexes als gesichert gelten.



Die Umsetzung von *(1)* mit Trimethylamin unter den gleichen Bedingungen wie mit *(2)* führt ebenfalls zu einem gelben Produkt, das noch untersucht wird.

Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von 1 g (3.2 mmol) $Cr(CO)_5$-[$C(OCH_3)C_6H_5$] in 20 ml Äther werden unter Stickstoff bei Raumtemperatur 0.56 g (5 mmol) $N(C_2H_4)_3N$ gegeben. Während 2–3 Std. Rühren fällt unter Aufhellung der Lösung ein gelber Niederschlag aus. Durch Zugabe von 30 ml Pentan wird die Fällung vervollständigt. Zur Reinigung wird das Produkt in wenig CH_2Cl_2 gelöst und mit Pentan umgefällt. Man nimmt es erneut in möglichst wenig CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur auf und läßt es bei −10 °C langsam kristallisieren. Isolierung auf einer Kühlfritte bei −60 °C und schließlich Trocknung (20 Std.) im Hochvakuum bei −30 °C ergibt ein gelbes Pulver, Fp = 101 °C. Ausbeute 0.88 g (65%, bez. auf *(1)*).

Eingegangen am 29. März 1973 [Z 821 a]

[1] 59. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. – 58. Mitteilung: *E. O. Fischer* u. *G. Kreis*, Chem. Ber., im Druck.

[2] *H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckl* u. *C. G. Kreiter*, J. Organometal. Chem. *28*, 367 (1971).

[3] *F. R. Kreißl, C. G. Kreiter* u. *E. O. Fischer*, Angew. Chem. *84*, 679 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. *11*, 643 (1972).

[4] *F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter* u. *H. Fischer*, Chem. Ber. *106*, 1262 (1973).

[5] *E. O. Fischer, F. R. Kreißl* u. *G. Kreis*, noch unveröffentlicht.

[6] *E. O. Fischer, G. Kreis* u. *F. R. Kreißl*, J. Organometal. Chem., im Druck.

trans-Halogeno-alkyl(aryl)carbin-tetracarbonyl-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram – Ein neuer Verbindungstyp mit Übergangsmetall-Kohlenstoff-Dreifachbindung[1]

Von *Ernst Otto Fischer, Gerhard Kreis, Cornelius G. Kreiter, Jörn Müller, Gottfried Huttner* und *Hans Lorenz*[*]

Methyl(phenyl)methoxycarben-pentacarbonyl-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram[2] reagieren mit Bortrihalogeniden (X = Cl, Br, J) in Alkanen unter Bildung gut kristallisierender, gelber bis farbloser, thermolabiler, diamagnetischer Verbindungen der Summenformel $XM(CO)_4CR$. Offensichtlich werden dabei die CH_3O-Gruppe sowie ein CO-Ligand abgespalten und gleichzeitig Halogen in den Komplex eingebaut.

Die neuen Komplexe zeigen im massenspektroskopischen Verhalten weitgehende Übereinstimmung. Neben dem Molekül-Ion $XM(CO)_4CR^+$ treten stets die Fragmentierungs-

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. G. Kreis, Priv.-Doz. Dr. C. G. Kreiter, Doz. Dr. J. Müller, Doz. Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. H. Lorenz
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21