

Tabelle 1. Elektronenbindungsenergien E_B [a] für die Komplexe (1)–(5).

	Cr2p _{1/2} [eV]	Cr2p _{3/2} [eV]	Linienbreite Cr2p _{3/2} [eV]	Cr3s [eV]	$\Delta E_{Cr3s/Cr3d}$ [eV]	Cr3p [eV]
(1a)	586.7	577.7	2.5	79.0		46.6
				76.8	2.2	
(1b) [b]						
(2b)	586.2	577.1	1.7	79.5		46.5
				77.2	2.3	
(2a)	586.8	577.3				
(3)	585.5	576.3	1.8	76.9	1	45.4
(4)	584.8	575.7	1.7	76.7	—	45.4
(5)	585.3	576.0	1.5	77.1	..	45.7
Cr-Metall	—	—	—	—	—	44.8 [10]

[a] Bezogen auf E_B (C1s)=286.6 eV [3].

[b] Zersetzung während der Messung (Bindungsenergien und Multiplettaufspaltung identisch mit CrF₃ [8]).

(Cr3d→C_nH_n, π*) der Liganden übertrifft ihren Donorcharakter (Cr3d, 4s←C_nH_n, π). Zum gleichen Ergebnis kommen neuere semiempirische^[11] und ab-initio^[12]-MO-Rechnungen. Betrachtet man die beiden isoelektronischen Komplexe (4) und (5), so weisen die größeren E_B (Cr)-Werte von (5) auf stärkere π*-Acceptoreigenschaften der unsymmetrischen Liganden-Kombination π-C₅H₅|π-C₇H₇ im Vergleich zur symmetrischen Kombination π-C₆H₆|π-C₆H₆ hin.

Dic Cr-Bindungsenergien (2p_{1/2}, 2p_{3/2}, 3s, 3p) lassen ferner erkennen, daß (3), obwohl formal als Cr^I(d⁵)-Komplex beschreibbar, bezüglich der intramolekularen Ladungsverteilung eindeutig der Gruppe der Cr⁰-Komplexe angehört.

Die Entfernung eines 3s-Elektrons aus einem paramagnetischen Molekül führt zu Zuständen verschiedener Spin-Multipizität, die sich aufgrund verschiedener Werte für das Austausch-Integral in ihrer Energie unterscheiden (Multiplett-Aufspaltung).

In Tabelle 2 sind den ESCA-Multiplettaufspaltungen $\Delta E(Cr3s-3d)$ die entsprechenden ESR-Hyperfeinkopp-

[3] R. Gleiter, R. Seeger, H. Binder, E. Fluck u. M. Cais, Angew. Chem. 84, 1107 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1028 (1972).

[4] G. S. Olah, G. D. Mateescu, L. A. Wilson u. M. H. Gross, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7231 (1970).

[5] E. O. Fischer u. S. Breitschaft, Angew. Chem. 75, 94 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 44 (1963).

[6] R. D. Fischer, Z. Naturforsch. 18a, 1373 (1963).

[7] C. S. Fadley in D. A. Shirley: Electron Spectroscopy. North Holland, Amsterdam 1972, S. 781.

[8] J. C. Carver, G. K. Schweitzer u. T. A. Carlson, J. Chem. Phys. 57, 973 (1972).

[9] R. Prins u. F. J. Reinders, Chem. Phys. Lett. 3, 45 (1969).

[10] D. N. Hendrickson, J. M. Hollander u. W. L. Jolly, Inorg. Chem. 9, 612 (1970).

[11] S. E. Anderson u. R. S. Drago, Inorg. Chem. 11, 1564 (1972).

[12] M. M. Coutière, J. Demuinck u. A. Veillard, Theor. Chim. Acta 27, 281 (1972).

[13] Ch. Elschenbroich u. F. Gerson, J. Organometal. Chem. 49, 445 (1973).

Tabelle 2. Vergleich von ESR- und ESCA-Daten für die Komplexe (1)–(3).

	(2)	(1)	(3)
$a(^{53}Cr)$ [G]	19.0	18.1	14.7
$\Delta E(Cr3s-3d)$ [eV]	2.3	2.2	<1
$E_B(Cr2p_{1/2})$ [eV]	586.8	586.7	585.5

lungskonstanten^[13] $a(^{53}Cr)$ sowie die Bindungsenergien $E_B(Cr2p_{1/2})$ gegenübergestellt. Mit abnehmender Ladung am Zentralmetall, entsprechend zunehmender Delokalisierung des ungepaarten Cr3d₂-Elektrons, verringern sich sowohl die ESR-Kopplungskonstanten als auch die ESCA-Multiplettaufspaltungen. Eine derartige Korrelation zwischen $\Delta E(Cr3s-3d)$ und $a(^{53}Cr)$ erscheint plausibel, wenn man berücksichtigt, daß auch die isotrope Hyperfeinwechselwirkung des ungepaarten Elektrons in (1)–(3), welches überwiegend Cr3d₂-Charakter besitzt^[9], von der Größe des Austauschintegrals zwischen 3d₂ und 3s abhängt, da Spindichte aus einem d-Orbital auf den Cr-Kernort nur durch Polarisierung innerer s-Schalen übertragen werden kann.

Eingegangen am 13. April 1973 [Z 845]

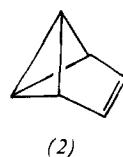
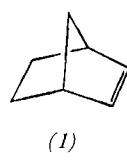
[1] S. Evans, J. C. Green u. S. E. Jackson, J. C. S. Faraday II 1972, 249.

[2] C. Nordling, Angew. Chem. 84, 144 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 83 (1972).

Cycloaddition an Benzvalen

Von Manfred Christl^[1]

Olefine mit gespannter Doppelbindung zeichnen sich in vielen Cycloadditionen durch eine hohe Reaktionsbereitschaft aus. Als Beispiele seien nur die Diels-Alder-Additionen^[1, 2] und 1,3-dipolaren Cycloadditionen^[3] des Norbornens (1) erwähnt. Ähnliche sterische Verhältnisse wie in (1) bei vermutlich noch größerer Spannung liegen im Benzvalen (2)^[4] vor, so daß es eine vergleichbar gute dipolarophile und dicnophile Aktivität aufweisen sollte. Die Frage ist: Wie verhält sich das Bicyclobutansystem?



Auflösen des stabilen 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxids^[5] in ätherischer (2)-Lösung erbrachte nach 15 h bei Raumtemperatur 98 % farbloses (3a), $F_p = 101\text{--}103^\circ\text{C}$ ^[6]. Über die Struktur gibt das ¹H-NMR-Spektrum Auskunft (Tabelle I), das neben den Absorptionen des Mesitylrests die charak-

[*] Dr. M. Christl
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

teristischen Signale der dem 2-Isoxazolinsystem^[7] angehörenden Protonen in 1- und 6-Position sowie ein 4-Protonen-Multiplett aufweist. Die Abwesenheit von Signalen olefinischer Protonen legt nahe, daß das Bicyclobutansystem unangetastet blieb.

Aus 3,4-Dihydroisochinolin-N-oxid und (2) bildete sich in einer Rohausbeute von 95% (7) [Fp=143–145°C (Zers.). NMR (CDCl_3): $\delta=7.15\text{--}7.60$ (m, 4 aromat. H), 5.05 (br. d, 3-H), $J_{3,8}=7.6\text{ Hz}$; 4.35 (br. d, 9-H), $J_{8,9}=6.3\text{ Hz}$; 2.75–3.60 (m, 5 H), 2.00–2.75 (m, 4 H)].

Tabelle 1. NMR-Signale der Verbindungen (3a), (3b), (4), (5), (6), (8) und (9); δ -Werte [ppm], TMS intern, Kopplungskonstanten in Hz.

Verb. Lösungs- mittel	1-H	6-H	$J_{1,6}$	2-H	5-H	$J_{2,5}$	3-H	4-H	$J_{3,4}$	andere Protonen
(3a) CCl_4	3.64 br. d	4.94 br. d	8.5		2.0	bis m	2.6			Mesityl: 6.78 (2 H) br. s 2.27 (3 CH_3) s
(3b) CCl_4	3.79 br. d	4.98 br. d	7.9		2.48 br. s		2.05 u. 2.20 br. AB-System	≈ 9		C_6H_5 : 7.1–7.9 m
(4) [a] CDCl_3	3.89 m	4.56 m	9.2	2.58 u. 2.74 m	4.75		1.93 u. 2.19 m	9.1	2 C_6H_5 : 6.6–8.0 m	
(5) [b] CDCl_3	4.13 m	5.00 m	9.1	2.67 u. 2.80 m	4.75		1.95 u. 2.13 m	8.9	C_6H_5 : 6.8–7.4 m	
(6) CCl_4	[c]	5.00		[c]			[c]			9- H_2 : 3.5–4.3 m
(8) CDCl_3		3.14 br. s		2.85 m		2.03 u. 2.47 AB-System	9.5	2 OCH_3 : 4.05 s		
(9) [d] C_6H_6		1.86 m		2.02 m		2.52 m	2.27 m	8.0		

[a] $J_{2,3} \approx J_{2,4} \approx J_{3,5} \approx J_{4,5} \approx 1.8\text{ Hz}$. Alle weiteren Kopplungskonstanten sind <1.5 Hz.

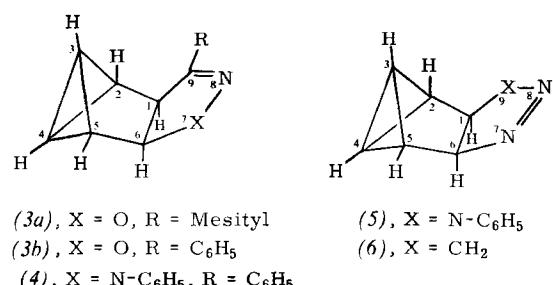
[b] $J_{2,3} \approx J_{2,4} \approx J_{3,5} \approx J_{4,5} \approx 1.9\text{ Hz}$.

[c] Von 1-H bis 5-H stammen ein Multiplett zwischen 1.5 und 2.3 (4 H) und ein Multiplett bei 2.66 (1 H).

[d] $J_{2,3} = J_{3,5} = 1.05\text{ Hz}$; $J_{2,4} = J_{4,5} = 2.4\text{ Hz}$.

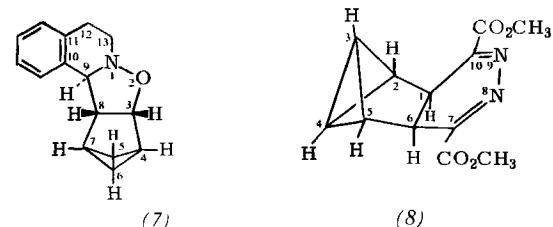
Benzonitriloxid ergab nach der in-situ-Arbeitsweise^[8] mit (2) 88% (3b) ($\text{Fp}=106\text{--}108^\circ\text{C}$). NMR s. Tabelle 1).

Diphenylnitrilimin^[9] nahm (2) in quantitativer Rohausbeute unter Bildung des gelblichen (4), $\text{Fp}=171\text{--}173^\circ\text{C}$, auf. Im NMR-Spektrum (Tabelle 1) erscheinen die Signale von 1-H und 6-H in einem Bereich, der für 2-Pyrazolinprotonen^[7] typisch ist. Die Kopplungskonstanten der Protonen am Bicyclobutangerüst stimmen qualitativ gut mit jenen überein, die am Bicyclobutan selbst gefunden worden sind^[10].

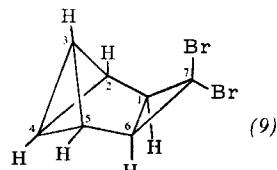


Aus Phenylazid und (2) resultierte in guter Ausbeute das farblose (5), $\text{Fp}=116^\circ\text{C}$ (NMR s. Tabelle 1).

Diazomethan ergab mit (2) zu 32% das farblose, flüssige (6) [$\text{Kp}=55\text{--}60^\circ\text{C}$ (Bad)/0.1 Torr; UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max}=330\text{ nm}$ ($\epsilon=280$); NMR s. Tabelle 1].



3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin lieferte mit (2) unter heftiger Stickstoffentwicklung 65% orangefarbenes (8), $\text{Fp}=104\text{--}108^\circ\text{C}$. Im NMR-Spektrum (s. Tabelle 1) drückt sich die erwartete c_s -Symmetrie aus.



Dibromcarben^[11] addierte sich zu 19% an (2) zum flüssigen Quadricyclus (9), $\text{Kp}=55\text{--}60^\circ\text{C}$ (Bad)/0.1 Torr. Aus dem NMR-Spektrum (s. Tabelle 1) läßt sich die c_s -Symmetrie herleiten. Die Zuordnung stützt sich auf eine 0.4-Hz-Fernkopplung von 4-H zu 1-H und 6-H (M-Mechanismus^[12]), die 3-H wegen der ungünstigeren sterischen Anordnung der Bindungen nicht aufweist.

Die Einfachheit obiger Reaktionen macht ein breites Spektrum quadricyclischer Verbindungen zugänglich. Das hochgespannte Bicyclobutansystem sollte ihnen interessante Eigenschaften hinsichtlich ihrer Reaktivität verleihen, die gegenwärtig untersucht werden.

Eingegangen am 7. Mai 1973 [Z 846]

[1] K. Alder, Experientia Suppl. II, 86 (1965).

[2] W. Dittmar, G. Heinrichs, A. Steigel, T. Troll u. J. Sauer, Tetrahedron Lett. 1970, 1623.

[3] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

[4] T. J. Katz, E. J. Wang u. N. Acton, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3782 (1971).

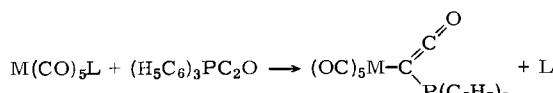
[5] C. Grundmann u. J. M. Dean, J. Org. Chem. 30, 2809 (1965).

- [6] Alle Cycloaddukte ergaben korrekte Elementaranalysenwerte und nach der osmotometrischen Methode bestimmte Molmassen.
 - [7] R. Sustmann, R. Huisgen u. H. Huber, Chem. Ber. 100, 1802 (1967).
 - [8] R. Huisgen u. W. Mack, Chem. Ber. 105, 2805 (1972).
 - [9] R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich u. H. Knupfer, Tetrahedron 17, 3 (1960).
 - [10] K. Wüthrich, S. Meiboom u. L. C. Snyder, J. Chem. Phys. 52, 230 (1970).
 - [11] P. S. Skell u. A. Y. Garner, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5430 (1956).
 - [12] Vgl. A. Dieffenbacher u. W. v. Philipsborn, Helv. Chim. Acta 49, 897 (1966).

Phosphorylid-Komplexe von Metallen der VI. Nebengruppe als Quelle für Carbonylmethylen^[]**

Von Heinz Berke und Ekkehard Lindner^[*]

Phosphorylid-Komplexe^[1-5] sind wegen ihrer Labilität zu interessanten Umlagerungsreaktionen befähigt. Wir haben beobachtet, daß bei Einwirkung von Carbonylmethyltriphenylphosphoran^[6] auf die Hexacarbonyl-Komplexe der Metalle der VI. Nebengruppe – offenbar aufgrund zu geringer Basizität des resonanzstabilisierten Ylids – keine wittig-analogen Reaktionen^[2,4] stattfinden, sondern unter CO-Substitution Ylid-Komplexe gebildet werden. Im Falle von Chrom oder Wolfram geht man präparativ am besten von den photochemisch erzeugten Komplexen $M(CO)_5CH_2CN$ ^[7] aus:



M = Cr, W; L = CH₃CN
 M = Mo; L = CO

M	Cr	Mo	W
Fp (Zers.) [°C]	(1)	(2)	(3)

Zusammensetzung und Struktur der gelben, zum Teil schon in unpolaren Solventien löslichen neuen Ylid-Komplexe

Tabelle 1. Charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) der Ylid-Komplexe (1)–(3).

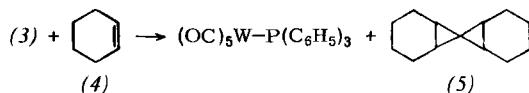
Verbindung	$\nu(\text{CO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$	$\nu_s(\text{C}_2\text{O})$	Phase
(H ₅ C ₆) ₃ PC ₂ O		2104 sst 2104 sst	1312 m	fest/KBr Lsg./CCl ₄
(1)	2051 st(A ₁) 1977 ss(B ₁) 1932 sst(E) 1904 st(A ₁)	2083 st		
(2)	2061 m-st(A ₁) 1985 s(B ₁) 1938 sst(E) 1906 st(A ₁)	2084 m-st	1310 m	fest/KBr Lsg./CCl ₄
(3)	2058 m-st(A ₁) 1953 Sch(B ₁) 1928 sst(E) 1903 st(A ₁)	2084 m-st	1314 m	fest/KBr Lsg./CCl ₄
			1311 s	fest/KBr

[*] Prof. Dr. E. Lindner und Dipl.-Chem. H. Berke
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität
74 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

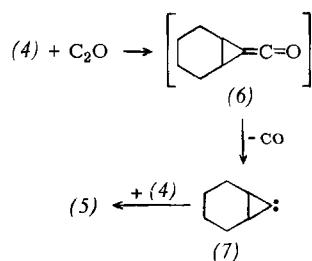
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(1)–(3) ergeben sich aus Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung sowie den IR- und Massenspektren. Die C₂O-Gruppe im Carbonylmethylentriphenylphosphoran ist vor allem durch die asymmetrische und symmetrische C₂O-Valenzschwingung charakterisiert (vgl. Tabelle 1). Bei Koordination des Liganden an Chrom, Molybdän oder Wolfram wird $\nu_{as}(C_2O)$ um ca. 20 cm⁻¹ nach niedrigen Frequenzen verschoben. Die langwellige Lage der CO-Valenzschwingungen der M(CO)₅-Gruppierung von (1)–(3) weist darauf hin, daß dem Ylid-Liganden erwartungsgemäß nur geringer π -Acceptorcharakter zukommt. Darauf ist auch seine leichte Austauschbarkeit durch Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid zurückzuführen, wie aus zeitabhängigen IR-Untersuchungen hervorgeht. In weniger polaren Solventien, wie CCl₄, bilden sich aus (1) und (2) Cr(CO)₆ bzw. Mo(CO)₆ sowie noch nicht identifizierte Produkte. Beim stabileren Wolfram-Komplex (3) beobachtet man den analogen Effekt erst oberhalb 50°C. Auch die durch Thermolysereaktionen charakterisierten Massenspektren weisen auf solche Umlagerungsreaktionen hin.

Als besonders hervorzuhebende Thermolyseprodukte treten $M(CO)_5P(C_6H_5)_3$ ($M = Cr, Mo, W$) und C_2O auf. Erwärmst man den Wolfram-Komplex (3) mit einem Carben-Fänger, z. B. Cyclohexen (4), einige Stunden auf 110°C, so lässt sich $W(CO)_5P(C_6H_5)_3$ analysenrein isolieren ($\nu(CO)$: 2073 m, 1985 s, 1945 sst cm^{-1} ; Lsg. in CCl_4); dünnenschichtchromatographisch wurde daneben 7,7'-Spirobinorcaran (5)^[8] erhalten.



Für die Bildung von (5) spricht insbesondere das Massenspektrum: Molekül-Ion bei $m/e = 176$. Im IR-Spektrum treten keine olefinischen $\nu(C-H)$ - und $\nu(C=C)$ -Absorptionen, sondern nur mehr aliphatische $C-H$ - und $C-C$ -Valenzschwingungen auf. (5) entsteht wahrscheinlich aus dem Carben C_2O und (4)^[9] über ein instabiles Cyclohexanylenketen (6), das sich unter spontaner CO-Abspaltung in das Carben (7) umwandelt und so mit überschüssigem (4) weiterreagiert.



Arbeitsvorschrift:

3 mmol $M(CO)_5CH_3CN$ ($M = Cr, W$) werden mit 906 mg (3 mmol) $(C_6H_5)_3PC_2O$ in 50 ml siedendem Diäthyläther 3–4 Std. unter N_2 erhitzt. Man filtriert und extrahiert den Rückstand mit Äther. Nach Abziehen des Äthers aus der Lösung ergibt Chromatographie in Benzol unter N_2 an einer Al_2O_3 -Säule (Akt. III) ein Eluat, das bei verminder-tem Druck eingeengt wird. Mit Petroläther im Überschuß bilden sich bei $-30^{\circ}C$ nadelförmige Kristalle der Ylid-Komplexe (1) oder (3), die nach der Isolierung im Vaku-um getrocknet werden (Ausbeute 20–30%). Zur Dar-