

(Kontaktzeit ca. 1 s) eine Mischung von zehn Komponenten; die Hauptbestandteile (1-Vinyl-1,3-cyclohexadien, 2,3-Homotropiliden, 1,3,5- und 1,3,6-Cyclooctatrien, Benzol etc.) stimmen gut mit den Pyrolyseprodukten der isomeren C_8H_{10} -Verbindung Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien überein^[3].

Eingegangen am 1. April 1975 [Z 230]

- [1] D. L. Dalrymple u. S. P. B. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 93, 7098 (1971); E. Vogel, H.-J. Altenbach u. C.-D. Sommerfeld, Angew. Chem. 84, 986 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 939 (1972); H. Prinzbach u. R. Schwesinger, Angew. Chem. 84, 988 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 940 (1972); E. Vogel, H.-J. Altenbach u. E. Schmidbauer, Angew. Chem. 85, 862 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 838 (1973); P. Binger, G. Schroth u. J. McMeeking, Angew. Chem. 86, 518 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 465 (1974).
- [2] Andere Derivate dieses Ringsystems siehe [1] und M. Regitz, H. Scherer u. W. Anschütz, Tetrahedron Lett. 1970, 753; H.-J. Altenbach u. E. Vogel, Angew. Chem. 84, 985 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 937 (1972).
- [3] W. Roth u. B. Peltzer, Angew. Chem. 76, 378 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 440 (1964); Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965); J. Zirner u. S. Winstein, Proc. Chem. Soc. 1964, 235.
- [4] M. Engelhard u. W. Lüttke, Angew. Chem. 84, 346 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 310 (1972).
- [5] E. C. Friedrich, J. Org. Chem. 34, 528 (1968).
- [6] W. D. Kumler, R. Boikess, P. Bruck u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3126 (1964).
- [7] L. A. Paquette, G. Zon u. R. T. Taylor, J. Org. Chem. 39, 2677 (1974), und dort zit. Lit.
- [8] W. von E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

Konstitutions- und Konfigurationsstabilität eines Carbamoyltetracarbonyleisen-Anionkomplexes^[1]^[**]

Von Johannes Schmetzter, Jörg Daub und Peter Fischer^[*]

Acylübergangsmetall-Verbindungen können aus Carbonylmethall- mit Organoalkalimetall-Verbindungen^[2] sowie mit

Tabelle 1. ^{13}C -NMR- und IR-spektroskopische Daten der Carbonyleisen-Komplexe (2), (5) und (6) sowie der Verbindungen (1), (4) und $Fe(CO)_5$.

(1)		(4)		(2)		(5)		(6)		$(C^1O)_5Fe$	
^{13}C -NMR [δ , ppm] [a]				C-1	221.10	C-1	217.4 [8]	C-1	215.33 [1]	C-1	209.6
				C-2	206.01	C-2	213.2	C-2	251.19	(in Sub- stanz)	
				C-3,4	≈ 38						
C-1	101.66	C-1	157.65	C-5	156.98						
C-2	41.46	C-2,3	{ 39.43	C-6,7	{ 39.08						
			{ 46.17		{ 45.79						
IR [cm^{-1}]				$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ (THF)	2020 1947 1928 1890	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ (Hexan)	2044 [9] 1963 1928 1938	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ (KBr, Hoch- druck)	2060 1979 1956 1937	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$	2022 2000

[a] Relativ zu TMS als int. Standard, 30°C, in CD_3CN .

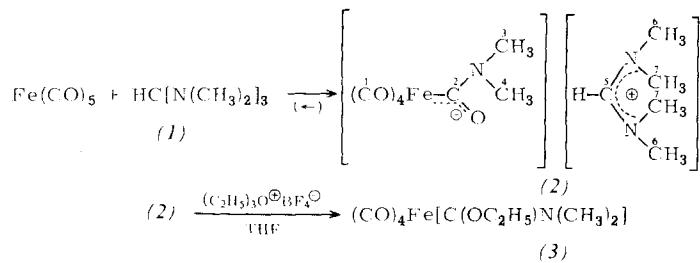
Aluminium- und Titanamiden^[3] synthetisiert werden^[4]. In Hexamethylmethantriamin (1) haben wir nun einen weiteren Amiddonor gefunden, der $N(CH_3)_2$ -Gruppen auf Carbonyl-übergangsmetall-Verbindungen zu übertragen vermag.

Die Umsetzung von (1) mit $Fe(CO)_5$ im Molverhältnis 1:10 bei Raumtemperatur liefert ein rotes, in apolaren Solventien schwerlösliches Öl der Elementarzusammensetzung $[C_7H_6FeNO_5][C_5H_{13}N_2]$ in 94% Ausbeute. Seine Struktur (2) wird durch die Alkylierung zum bekannten Carbenkomplex (3)^[5] und durch die spektroskopischen Daten bewiesen.

[*] Dipl.-Chem. J. Schmetzter und Prof. Dr. J. Daub
Chemisches Institut der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

Dr. P. Fischer
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

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



Die ^{13}C -NMR-Signale des Amidiniumteils von (2) stimmen hinsichtlich Lage und Kopplungskonstanten nahezu mit denen von Tetramethylformamidinium-methylsulfat (4) überein (Tabelle 1). Die Resonanz des Carbamoylkohlenstoffs C^2 in (2) wird durch Fernkopplung zu den sechs N -Methylprotonen ($^3J_{H_3C-N-C^2} = 3.3$ Hz) in ein Heptuplett aufgespalten; damit ist die Bindung der $N(CH_3)_2$ -Gruppe an eine Carbonylfunktion auch direkt bewiesen. Das 1H -NMR-Spektrum weist bei 40°C zwei $N-CH_3$ -Signale im Verhältnis 6:12 auf, die beim Abkühlen nacheinander aufspalten (Tabelle 2).

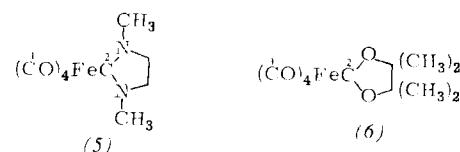
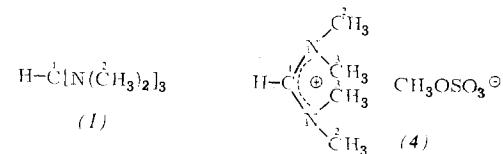


Tabelle 2. 1H -NMR-Daten [δ , ppm] [a] des Komplexes (2).

	-20°C		+40°C		T_c [°C]	ΔG^\ddagger [kcal/mol]
5-H	6.39	(1 H)	6.56	(1 H)		
3-H	3.25	(3 H)	2.99	(6 H)	+7	13.7
4-H	2.74					
6-H	2.70	{ (9 H)				
7-H	2.33	{ (6 H)	2.70	(12 H)	≈ 40	15.3

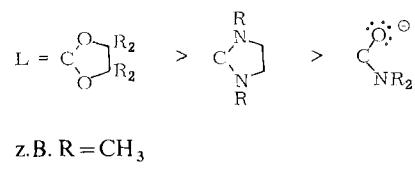
[a] 100 MHz, in CD_3CN .

Die ionische Struktur (2) ist hiermit eindeutig gesichert. Da sich jedoch aus dem Öl (2) mit Benzol Hexamethylmethantriamin (1) extrahieren läßt, muß zugleich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Carbamoylverbindung (2) und $Fe(CO)_5/(1)$ gefordert werden. Wie die klar aufgelöste 3J -Kopplung zwischen $N-C^3,4H_3$ -Protonen und C^2 zeigt, stellt sich dieses Gleichgewicht bei Raumtemperatur nur langsam ein. Es muß zudem weit auf der Seite des Komplexes (2) liegen

(K > 99 : 1), da weder im ^1H - noch im ^{13}C -NMR-Spektrum Signale von (1) (s. Tabelle 1) zu entdecken sind. Diese – im Vergleich zum System $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Amin}$ ^[4] extreme – Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des Acylkomplexes ist bedingt durch die hohe Stabilität des Amidinium-Kations^[6].

Für die Koaleszenz der Dimethylaminosignale im Amidinium- und Carbamoylteil von (2) werden unterschiedliche, für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum aber jeweils vergleichbare Aktivierungsbarrieren bestimmt (Tabelle 2). Dies zeigt, daß bei den hier angeregten Prozessen die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen um die C^2-N - bzw. C^5-N -Achse rotieren, denn ein Amidaustausch im Sinne des oben formulierten Gleichgewichts würde zur Äquilibrierung aller N -Methylprotonen führen.

Die CO-Valenzschwingungen werden in der Reihe (6) → (5) → (2), entsprechend einem verringerten Dreifachbindungscharakter, zunehmend zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (Tabelle 1); parallel dazu wandert das Carbonyl- ^{13}C -NMR-Signal stetig zu tieferem Feld^[7]. Hieraus ergibt sich für die Reihe der Carbonyleisen-Komplexe $(\text{CO})_4\text{FeL}$ die klar abgestufte Acceptorstärke der Liganden:



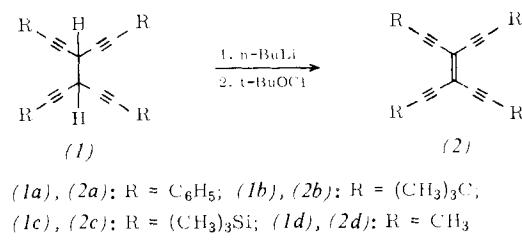
Eingegangen am 8. April 1975,
in gekürzter Form am 21. April 1975 [Z 232]

- [1] J. Daub u. J. Kappler, J. Organometal. Chem. 80, C 5 (1974).
 [2] E. O. Fischer, Angew. Chem. 86, 651 (1974).
 [3] a) W. Petz u. G. Schmid, Angew. Chem. 84, 997 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 934 (1972); b) W. Petz, J. Organometal. Chem. 72, 369 (1974).

Tetraäthinylläthylen

Von Hagen Hauptmann^[*]

Als erstes Tetraäthinylläthylen-Derivat (2) ist 1,6-Diphenyl-3,4-bis(phenyläthinyll)-3-hexen-1,5-diin (2a) durch Dimerisierung von 1,4-Pentadiin-Einheiten dargestellt worden^[1]. Nach einem ähnlichen Syntheseprinzip – Dimerisierung von Diäthinyllcarbenen – konnten inzwischen auch das tert.-Butyl- und das Trimethylsilyl-Derivat (2b) und (2c) erhalten werden.



den^[2]. Ein Nachteil dieser Methoden ist die Bildung von Isomerengemischen, in denen die Tetraäthinylläthylen (2) nur in geringer Ausbeute anfallen. Zudem lassen sich auf diesem Wege einfache alkylsubstituierte Derivate, z. B. (2d), nicht synthetisieren.

Ausgehend von den Tetraäthinylläthanen (1)^[3], den Dihydro-Derivaten von (2), sind durch Dehydrierung sowohl phenyl- als auch alkylsubstituierte Tetraäthinylläthylen (2) leicht zugänglich^[4] (siehe Arbeitsvorschrift). Zur Darstellung von (2b) kann auch Quecksilber (vgl. ^[5]) als Oxidationsmittel angewendet werden (36% Ausb.).

Die Tetraäthinylläthylen (2) sind gute Beispiele gekreuzt konjugierter Verbindungen mit ebener Anordnung des π -Elektronengerüsts^[6]. So zeigen die Absorptionsmaxima von 5.6-

Tabelle 1. Tetraäthinylläthylen (2).

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C]	$^1\text{H-NMR}$ [δ]	UV λ_{max} (log ε) (in Äthanol)	MS [m/e] (rel. Int.) 70 eV
(2a) [a]	45	146–147	7.1–7.7 (m)	404 (4.40), 363 Sch (4.21), 302 (4.53), 292 (4.49), 253 (4.61), 242 (4.64)	
(2b)	42	226–228	1.27 (s)	331 (4.53), 318 (4.17), 309 (4.37), 299 Sch (4.18), 265 (3.93), 252 (4.04), 238 Sch (3.93)	348, M ⁺ (100 %)
(2c)	43	203–205	0.23 (s)	349 (4.55), 334 (4.43), 325 (4.34), 312 Sch (4.11), 283 (3.91), 268 (3.95), 259 Sch (3.81), 223 (4.23), 213 (4.11)	412, M ⁺ (100 %)
(2d)	36	[b]	2.50 (s)	324 (4.39), 311 (4.35), 303 Sch (4.27), 263 (3.82), 249 (3.88), 243 Sch (3.84)	180, M ⁻ (100 %)

[a] Vgl. [1].

[b] Polymerisiert bei 150 °C.

- [4] R. J. Angelici, Accounts Chem. Res. 5, 335 (1972).
 [5] E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller u. E. Winkler, Chem. Ber. 105, 162 (1972).
 [6] W. Petz u. J. Daub, Chem. Ber. 107, 2095 (1974).
 [7] Siehe auch G. M. Bodner u. L. J. Todd, Inorg. Chem. 13, 1335 (1974).
 [8] D. J. Cardin, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, M. F. Lappert, E. W. Randall u. E. Rosenberg, J. C. S. Dalton 1973, 1982.
 [9] B. Çetinkaya, P. Dixneuf u. M. F. Lappert, J. C. S. Dalton 1974, 1827.

Bis(3,3-dimethyl-1-butinyl)-2,2,9,9-tetramethyl-5-decen-3,7-dien (2b) ($\lambda_{\text{max}} = 331$ nm) und der Siliciumverbindung (2c) ($\lambda_{\text{max}} = 349$ nm) gegenüber vergleichbaren linearen Systemen wie (3) ($\lambda_{\text{max}} = 345$ nm) und (4) ($\lambda_{\text{max}} = 367$ nm) nur eine relativ

[*] Dr. H. Hauptmann

Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31