

(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].

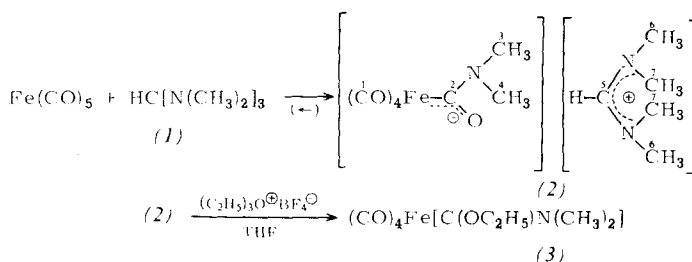
Eingegangen am 1. April 1975 [Z 230]

- [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. Anschutz, 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 Carbamoyltetracarbonylisen-Anionkomplexes^[1] [**]

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

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



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 ($^3J_{\text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{C}^2} = 3.3 \text{ Hz}$) in ein Heptuplett aufgespalten; damit ist die Bindung der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -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).

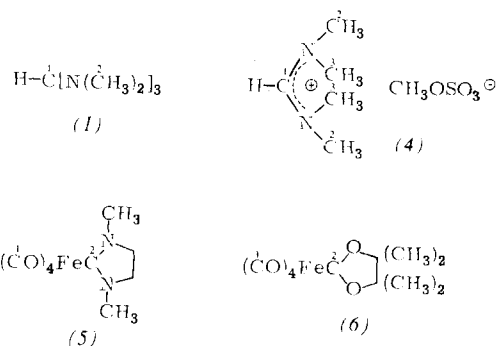


Tabelle 1. ^{13}C -NMR- und IR-spektroskopische Daten der Carbonylisen-Komplexe (2), (5) und (6) sowie der Verbindungen (1), (4) und $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

	(1)	(4)	(2)	(5)	(6)	$(\text{C}^1\text{O})_5\text{Fe}$
^{13}C -NMR [δ , ppm] [a]			C-1 221.10 C-2 206.01 C-3,4 ≈ 38 C-5 156.98 C-6,7 $\left\{ \begin{array}{l} 39.08 \\ 45.79 \end{array} \right.$	C-1 217.4 [8] C-2 213.2	C-1 215.33 [1] C-2 251.19	C-1 209.6 (in Substanz)
	C-1 101.66 C-2 41.46	C-1 157.65 C-2,3 $\left\{ \begin{array}{l} 39.43 \\ 46.17 \end{array} \right.$				
IR [cm^{-1}]			$\text{v}_{\text{C}=\text{O}}$ 2020 (THF) 1947 1928 1890	$\text{v}_{\text{C}=\text{O}}$ 2044 [9] (Hexan) 1963 1938	$\text{v}_{\text{C}=\text{O}}$ 2060 (KBr, 1979 Hochdruck) 1956 1937	$\text{v}_{\text{C}=\text{O}}$ 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 Amidodonor gefunden, der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen auf Carbonylübergangsmetall-Verbindungen zu übertragen vermag.

Die Umsetzung von (1) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Molverhältnis 1:10 bei Raumtemperatur liefert ein rotes, in apolaren Solventien schwerlösliches Öl der Elementarzusammensetzung $[\text{C}_7\text{H}_6\text{FeNO}_5][\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_2]$ in 94% Ausbeute. Seine Struktur (2) wird durch die Alkylierung zum bekannten Carbenkomplex (3)^[5] und durch die spektroskopischen Daten bewiesen.

[*] Dipl.-Chem. J. Schmetzer 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.

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

	-20°C	+40°C	T_c [°C]	ΔG_c^\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 (9 H)			
6-H	2.70 (6 H)	2.70 (12 H)	≈ 40	15.3
7-H	2.33			

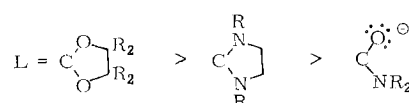
[a] 100 MHz, in CD_3CN .

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 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ /(1) gefordert werden. Wie die klar aufgelöste ^3J -Kopplung zwischen $\text{N}-\text{C}^3, ^4\text{H}_3$ -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 $\text{C}^2\text{—N}$ - bzw. $\text{C}^5\text{—N}$ -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 Carbonylisen-Komplexe $(\text{CO})_4\text{FeL}$ die klar abgestufte Acceptorstärke der Liganden:



z.B. $\text{R} = \text{CH}_3$

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

[1] J. Daub u. J. Kappler, J. Organometal. Chem. 80, C5 (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).

Tabelle 1. Tetraäthynyläthylene (2).

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C]	^1H -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. Betz u. J. Daub, Chem. Ber. 107, 2095 (1974).

[7] Siehe auch G. M. Bodner u. L. J. Todd, Inorg. Chem. 13, 1335 (1974).

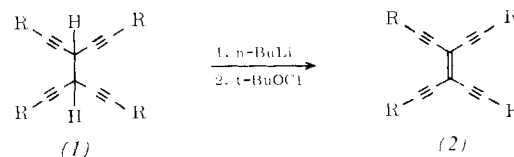
[8] D. J. Cardin, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, M. F. Lappert, E. W. Randall u. E. Rosenberg, J. C. S. Dalton 1973, 1982.

[9] B. Çetinkaya, P. Dixneuf u. M. F. Lappert, J. C. S. Dalton 1974, 1827.

Tetraäthynyläthylene

Von Hagen Hauptmann^[*]

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



(1a), (2a); $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; (1b), (2b); $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$,

(1c), (2c); $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$; (1d), (2d); $\text{R} = \text{CH}_3$

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

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

Die Tetraäthynyläthylene (2) sind gute Beispiele gekreuzt konjugierter Verbindungen mit ebener Anordnung des π -Elektronengerüsts^[6]. So zeigen die Absorptionsmaxima von 5,6-

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

[*] Dr. H. Hauptmann

Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31