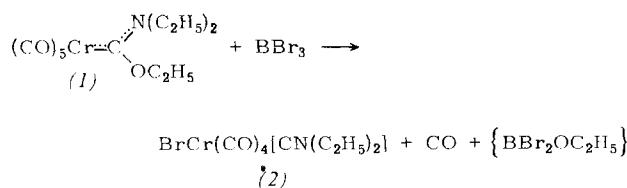


trans-Bromo-diäthylaminocarbin-tetracarbonylchrom^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Gottfried Huttner, Willi Kleine und Albin Frank^[2]

Zur Klärung des Einflusses eines Heteroatoms mit einsamem Elektronenpaar in α -Stellung zum Carbinkohlenstoffatom des CR-Liganden auf die Dreifachbindung Übergangsmetall-C_{Carbin} haben wir *trans*-Bromo-diäthylaminocarbin-tetracarbonylchrom (2) synthetisiert. Im Gegensatz zu *trans*-BrW(CO)₄[CN(C₂H₅)₂]^[2] führte die Umsetzung



erst in Methylenchlorid zum Erfolg. Totalanalyse, Massenspektrum [M⁺; m/e = 329, bez. auf ⁸¹Br und ⁵²Cr; Ionenquelle TO4, 50 eV] und IR- sowie NMR-Daten^[3] sichern die Zusammensetzung und Konfiguration des orangefarbenen Komplexes (2) (vier äquivalente CO-Liganden). Die – verglichen mit Alkyl- und Arylcarbinkomplexen des Chroms^[4] – langwellige Verschiebung der intensivsten ν_{CO} -Bande um 60 cm⁻¹ im IR-Spektrum und die Verschiebung des Signals des Carbindkohlenstoffs zu höherer Feldstärke im ¹³C-NMR-Spektrum von (2) weisen auf eine beträchtliche Erhöhung der Elektronendichte am Metall hin.

Die *trans*-Anordnung der Liganden CN(C₂H₅)₂ und Br im pseudooktaedrischen Chromkomplex (2) wurde röntgenographisch^[5] bestätigt (Abb. 1).

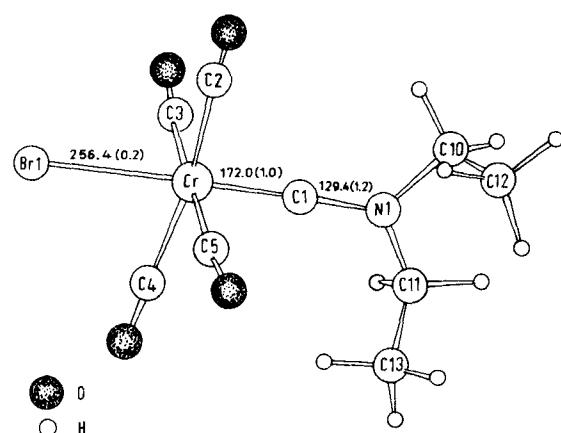
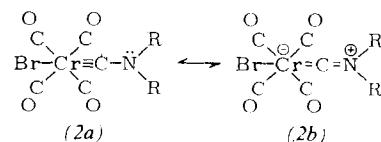


Abb. 1. Molekülstruktur von *trans*-Bromo-diäthylaminocarbin-tetracarbonylchrom (2).

Der Cr—C-Abstand im linearen Metall-Carbin-Fragment Cr—C(1)—N(1) ist mit 172 ± 1 pm nur unwesentlich größer als die entsprechenden Abstände in analogen Methyl- oder Phenylcarbinkomplexen^[4, 6]. Die Länge der Bindung vom Carbinkohlenstoffatom C(1) zum trigonal-planar koordinierten Stickstoffatom N(1) beträgt 129 ± 1 pm, kaum mehr als der C=N-Doppelbindungsabstand in Diacetyldioxim (127 ± 2 pm^[7]); dies deutet auf eine wesentliche Beteiligung der mesomeren Grenzform (2b) an der Elektronenverteilung hin,

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Doz. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. W. Kleine und Dipl.-Chem. A. Frank
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21



wie sie bereits früher aus spektroskopischen Befunden für die Wolframverbindung gefolgt worden war^[2]. Die für (2b) erwartete Dehnung des Cr—C(1)-Abstandes kann jedoch nicht beobachtet werden.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten wurden in wasser- und sauerstoff-freien Lösungsmitteln unter N₂ durchgeführt. Zu 1.6 g (5 mmol) (1)^[8] in 30 ml CH₂Cl₂ werden bei -15°C 1.3 g (5 mmol) BBr₃ unter Rühren zugetropft. Nach 30 min wird bei -20°C zur Trockne eingeengt und der rotbraune Rückstand in Pentan/Äther (4:1) auf einer kühlbaren Säule (l=25, $\varnothing=2.5$ cm) an Kieselgel bei -20°C chromatographiert. Nach einer vorauslaufenden gelben Zone, die (1) und Cr(CO)₆ enthält, eluiert man mit Methanol orangefarbene (2), bringt es zur Trockne, löst in Äther, filtriert, fällt mit Pentan aus und kristallisiert schließlich nochmals aus Äther/Pentan (-80°C) um. Fp = 47°C; Ausbeute: 1.3 g (ca. 80%).

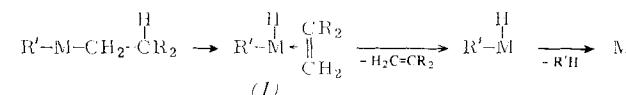
Eingegangen am 1. August 1975 [Z 302]

- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe. 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: E. O. Fischer u. K. Weiß, Chem. Ber., im Druck.
- [2] E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreifl, W. Kalbfus u. E. Winkler, J. Organometal. Chem. 65, C 53 (1974).
- [3] IR (in CH₂Cl₂; ν_{CO}): 2094 s (A₁), 1990 sst (E), 2020 m Sch (B₁) cm⁻¹. ¹H-NMR (in CD₂Cl₂; τ -Werte): 6.66 q NCH₂CH₃, 8.76 t NCH₂CH₃. ¹³C-NMR (in CD₂Cl₂; -20°C ; δ in ppm rel. TMS): 264.12 CrC, 211.24 CO, 46.71 NCH₂CH₃, 14.13 NCH₂CH₃.
- [4] E. O. Fischer u. U. Schubert, J. Organometal. Chem. 100, 59 (1975).
- [5] Daten: 1609 Strukturfaktoren, Syntex P21; Lösung: Syntex-XTL, R₁ = 0.047.
- [6] G. Huttner, H. Lorenz u. W. Gartzke, Angew. Chem. 86, 667 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 609 (1974).
- [7] L. Merritt u. E. Lanterman, Acta Crystallogr. 5, 811 (1952).
- [8] E. O. Fischer u. H. J. Kollmeier, Angew. Chem. 82, 325 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 309 (1970).

Tetraisopropylchrom^[**]

Von Jörn Müller und Walter Holzinger^[1]

σ -Organyl-Übergangsmetall-Verbindungen mit Wasserstoff am β -C-Atom gelten als extrem labil und zerfallen im allgemeinen bereits bei tiefen Temperaturen bevorzugt entsprechend dem Reaktionsschema^[1, 2]:



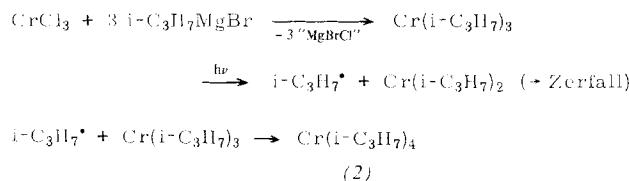
Bei Temperaturen um 0°C noch stabile Verbindungen des Typs MR_n sind deshalb bisher nur erhältlich, wenn entweder am β -C-Atom kein Wasserstoff vorhanden ist (R = CH₃, CH₂C₆H₅, CH₂C(CH₃)₃, CH₂Si(CH₃)₃ etc.^[2]) oder wenn die Bildung der π -Olefin-Metallhydrid-Zwischenstufe (1) dadurch unterbunden wird, daß das α -C-Atom Brückenkopf

[*] Doz. Dr. J. Müller und Dipl.-Chem. W. Holzinger
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

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

eines bicyclischen Kohlenwasserstoffs ist ($R = 1\text{-Adamantyl}$)^[3], *Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl*^[4]).

Entgegen dieser Regel gelang uns die Synthese von Tetraisopropylchrom (2) durch Umsetzung von Chrom(III)chlorid mit Isopropyl-Grignardverbindung in Diäthyläther. Die starke Steigerung der Ausbeute an (2) durch UV-Bestrahlung während der Reaktion lässt auf eine radikalische Bildungsweise schließen:



Offenbar ist die Entstehung von (2) das Ergebnis des Zusammenwirkens mehrerer günstiger Faktoren (Stabilität der Radikale, sterische Effekte), denn unter gleichen Reaktionsbedingungen könnten mit $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, t\text{-C}_4\text{H}_9$ keine CrR_4 -Spezies erhalten werden.

Die in feinkristalliner Form pyrophore Verbindung (2) bildet dunkelbraunrote Kristalle (F_p ca. 20°C), die in Pentan, Benzol, Äther oder Tetrahydrofuran (THF) sehr gut löslich sind. Sie lässt sich an $\text{Al}_2\text{O}_3/5\% \text{H}_2\text{O}$ chromatographieren, ist also hydrolysebeständig. Während reines (2) unter N_2 bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar ist, beobachtet man im Hochvakuum bei 20°C raschen, unter Umständen (z.B. an Metallocberflächen) spontanen Zerfall. Bei 0°C lässt sich (2) jedoch im Hochvakuum an einen Kühlfinger (-78°C) sublimieren.

Das magnetische Moment μ_{eff} von (2) beträgt $2.81 \pm 0.1 \mu_B$ ($^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungsmethode), entsprechend zwei unpaartern Elektronen (d^2 -System). Das zwischen 4000 und 600 cm^{-1} recht bandenarme IR-Spektrum (kapillär) zeigt lediglich Absorptionen im $\nu(\text{C}-\text{H})$ - (2955, 2923, 2845 cm^{-1}) und $\delta(\text{C}-\text{H})$ -Bereich (1454, charakteristisches Dublett bei 1370 und 1358 cm^{-1}) sowie Isopropyl-Gerüstschwingungen bei 1155 (Sch) und 1120 cm^{-1} .

Die Stabilität von (2) dürfte einerseits sterische Gründe haben, andererseits könnte die Bildung einer zu (1) analogen π -Olefin-Zwischenstufe durch die hohe Oxidationsstufe des Zentralmetalls erschwert sein. Nach diesem Konzept erscheint die Synthese weiterer Tetraisopropylmetallverbindungen möglich.

Arbeitsvorschrift^[5]:

Zur Suspension von 2 g (12.6 mmol) CrCl_3 in 100 ml Äther gibt man unter Rühren bei -78°C eine Grignard-Lösung aus 1.22 g (50.2 mmol) Mg und 4.76 ml $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 50 ml Äther, lässt das Gemisch sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen (die Reaktion setzt ab ca. -15°C ein) und bestrahlt 8 h mit UV-Licht (Hg-Hochdruckbrenner Q 81, Fa. Heraeus, Hanau). Der Äther wird bei -20°C abgezogen, der Rückstand mit Pentan extrahiert und die Pentan-Lösung über Al_2O_3 (4 % H_2O) filtriert. Man zieht das Pentan bei -40°C ab, nimmt in THF auf und filtriert erneut über Al_2O_3 (4 % H_2O). Nach Einengen der THF-Lösung kristallisiert (2) bei -78°C aus, wird unter Tiefkühlung abfiltriert und 14 h bei -40°C am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 350 mg (12 %, bezogen auf CrCl_3 ; 24 %, bezogen auf die vorgeschlagene Bildungsgleichung) analysenreines Produkt.

Eingegangen am 4. August 1975 [Z 303]

[1] R. P. A. Sneeden u. H. H. Zeiss, J. Organometal. Chem. 22, 713 (1970).

[2] P. J. Davidson, M. F. Lappert u. R. Pearce, Acc. Chem. Res. 7, 209 (1974).

[3] R. M. G. Roberts, J. Organometal. Chem. 63, 159 (1973).

[4] B. K. Bower u. H. G. Tennent, J. Am. Chem. Soc. 94, 2512 (1972).

[5] Alle Operationen unter N_2 -Schutz.

Photochemische Umlagerung und Fragmentierung von Bicyclo[2.2.2]octadienonen

Von Hans-Dieter Becker und Bernd Ruge^[*]

Die photosensibilisierte Umlagerung von Bicyclo[2.2.2]octadienonen wurde bislang nur an benzo-anellierten Derivaten untersucht. In allen Fällen führte die Triplettreaktion unter 1,2-Acylwanderung zu den Produkten einer Oxa-di- π -methan-Umlagerung^[1, 2]. Aus dem angeregten Singulettzustand hingenen aromatisieren Bicyclo[2.2.2]octadienone unter Ketenaabspaltung^[3].

Wir synthetisierten durch Diels-Alder-Addition vom Dimethyl-acetylendicarboxylat an 2,4-Cyclohexadienone die bisher unbekannten Bicyclo[2.2.2]octadienone (1a) bis (1g), die aus dem angeregten Triplettzustand neben zwei denkbaren Isomerisierungsprodukten der Oxa-di- π -methan-Umlagerung noch vier Isomerisierungsprodukte strukturell möglicher Di- π -methan-Umlagerungen ergeben könnten. Überraschenderweise fanden wir, daß die durch Acetophenon sensibilisierte Triplettreaktion von (1a) bis (1g) mit bemerkenswerter Regiospezifität verläuft und ausschließlich die aus einer Di- π -methan-Umlagerung hervorgehenden Verbindungen (2a) bis (2g) ergibt (siehe Tabelle 1).

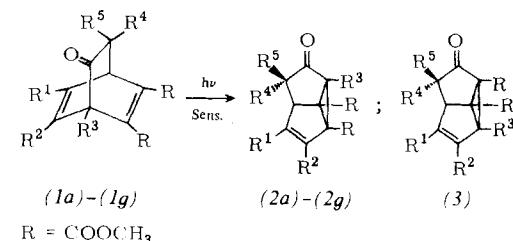


Tabelle 1. Substituenten der Bicyclo[2.2.2]octadienone (1) und ihrer Photoprodukte (2) ($R = \text{COOCH}_3$).

R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	(2)	Ausb. [%]	F_p [$^\circ\text{C}$]
a	CH_3	H	H	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	42	138–140	
b	CH_3	CH_3	H	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	70	123–124	
c	H	H	CH_3	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	46	114–116	
d	H	H	CH_3	OHCH_3	57	100–102	
e	CH_3	H	CH_3	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	53	130–131	
f	CH_3	H	CH_3	OHCH_3	40	101–103	
g	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	H	CH_3	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	61	111–112	

Für die Photoprodukte aus (1a) und (1b), in denen $R^3 = \text{H}$ ist, wird die Struktur (2) NMR-spektroskopisch eindeutig bestätigt. In allen übrigen Fällen dagegen, in denen $R^3 = \text{CH}_3$ ist, kann mit spektroskopischen Methoden nicht zwischen (2) und einem Oxa-di- π -methan-Umlagerungsprodukt der Struktur (3) entschieden werden. Deshalb haben wir am Beispiel des Photoproduktes aus (1d) die Struktur (3) auf folgende Weise ausgeschlossen: Durch selektive Hydrierung von (1d) entstand das Bicyclo[2.2.2]octenon (4), das photochemisch durch acetophenon-sensibilisierte Oxa-di- π -methan-Umlagerung isomerisiert werden konnte. Die so erhaltene Verbindung (5) ($F_p = 93–96^\circ\text{C}$) erwies sich mit der aus dem Photoprodukt (2d) durch katalytische Hydrierung dargestellten Verbindung (6) ($F_p = 116–118^\circ\text{C}$) als nicht identisch.

[*] Doz. Dr. H.-D. Becker und Dr. B. Ruge

Institut für Organische Chemie

Chalmers Technische Hochschule und Universität Göteborg

S-402 20 Göteborg 5 (Schweden)