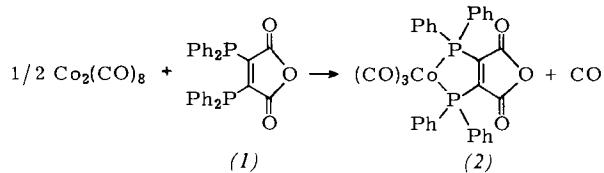


Ein einkerniger paramagnetischer Bisphosphinotricarbonylcobalt(0)-Komplex

Von Dieter Fenske^[*]

Carbonylmetall(0)-Komplexe sind, von wenigen Ausnahmen wie $\text{V}(\text{CO})_6$ abgesehen, diamagnetisch. Das gleiche gilt für ihre phosphan-substituierten Derivate. Wir erhielten jetzt einen paramagnetischen Cobalt(0)-Komplex (2), in welchem fünf Elektronenpaardonoren am Co koordiniert sind. Diese Verbindung entsteht bei der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid (1)^[1, 2] in Toluol.



(2) kristallisiert aus Ether/Dichlorehthan in dunkelgrünen, säulenförmigen Kristallen, die im durchscheinenden Licht einen ausgeprägten Dichroismus zeigen. Sie sind an der Luft beständig; in Lösung zersetzen sie sich langsam zu einer roten, noch nicht charakterisierten Verbindung.

Bei normaler komplexchemischer Bindung der fünf Elektronenpaardonoren in (2) enthielte die Valenzschale des Co ein Elektron mehr, als der Kryptonschale entspricht. Ein solcher Zustand sollte nicht stabil sein. Spektroskopische und ESCA-Messungen gestatteten keine Entscheidung. Wir haben deshalb eine röntgendiffraktometrische Strukturbestimmung durchgeführt.

(2) kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pnam mit $a = 16.76(1)$, $b = 7.871(6)$, $c = 21.24(1)\text{\AA}$ und $Z = 4$. Die Struktur wurde aus 1881 Diffraktometerdaten (davon 320 unbeobachtet) nach der Schweratommethode gelöst und bis zu einem R-Wert von 0.046 verfeinert (Abb. 1).

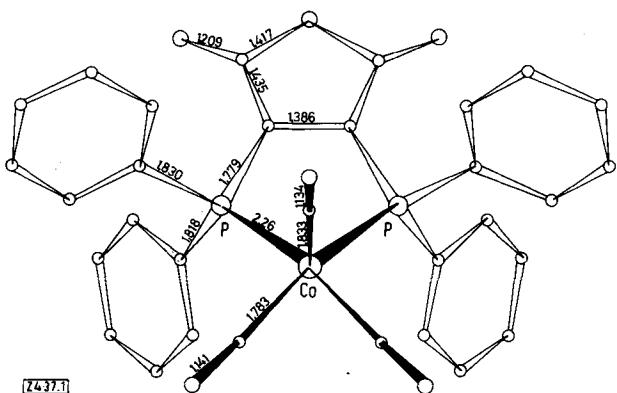


Abb. 1. Molekülstruktur von [Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid]-tricarbonylcobalt(0) (2). Blickrichtung entlang der b-Achse.

Die P-Atome des chelatförmig gebundenen Liganden (1) bilden mit den C-Atomen der Carbonylgruppen um das Co-Atom eine verzerrt-quadratische Pyramide mit einer Symmetrieebene. Die Abstände in den CO-Gruppen sind sehr kurz; dem entspricht die Lage der drei im IR-Spektrum (KBr -Preßling) bei $2015\text{--}2075\text{ cm}^{-1}$ beobachteten $\nu(\text{C=O})$. Aus dem langen C=C -Abstand im Phosphorliganden ist auf eine be-

trächtliche Delokalisierung der π -Elektronen zu schließen. In einem Chelatkomplex, den (1) mit NiI_2 bildet, haben wir die gleiche C=C -Bindungslänge wie in (2) gefunden, aber 0.04 \AA kürzere C=O -Abstände der Säureanhydridgruppe als in (2)^[2]. Dieser Bindungsunterschied äußert sich auch in der Lage der beiden $\nu(\text{C=O})$ der Säureanhydridgruppe, die im NiI_2 -Komplex von (1) bei 1840 und 1770 cm^{-1} , in (2) dagegen bei 1740 und 1670 cm^{-1} gefunden werden.

Die erhöhte Carbonylschwingung der CO-Liganden, die derjenigen beim kationischen Komplex $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2^+$ entspricht^[3], und die erniedrigte Carbonylschwingung der Säureanhydridgruppe in (2) werden als Hinweise dafür angesehen, daß das ungepaarte Elektron in (2) auf den Phosphorliganden delokalisiert wird. Im Grenzzustand wird dieser zum Radikal anion, das fünffach koordinierte Co zum Kation. Das ESR-Signal^[4] dieses Elektrons bildet in CH_2Cl_2 -Lösung drei Oktettgruppen im Intensitätsverhältnis $1:2:1$, entsprechend einer Kopplung des Elektrons mit Phosphor und Cobalt. Für den g-Faktor und die Kopplungskonstanten ergaben sich $g = 2.00418$, $a_p = 11.11\text{ G}$ und $a_{\text{Co}} = 1.21\text{ G}$. Aus magnetischen Messungen an der festen Substanz wurde $\mu_{\text{eff}} = 2.10\mu_{\text{B}}$ (bei 25°C) ermittelt. Dieser Wert zeigt einen hohen Bahnanteil des magnetischen Moments an.

[Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid]tricarbonylcobalt(0) (2)

Zu 2.56 g (7.5 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, gelöst in 20 ml Toluol, gibt man bei 0°C 7.46 g (16.0 mmol) (1), gelöst in 50 ml Toluol. Innerhalb weniger Minuten fällt unter CO-Entwicklung ein grüner Niederschlag aus. Nach 30min filtriert man unter Luftpuffausschluß und erhält 8.60 g (94%) (2).

Eingegangen am 26. Februar 1976 [Z 437]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 58919-00-9 / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 10210-68-1.

[1] D. Fenske u. H. J. Becher, Chem. Ber. 107, 117 (1974); 108, 2115 (1975).
[2] H. J. Becher, W. Bensmann u. D. Fenske, unveröffentlicht.

[3] W. Hieber u. W. Freyer, Chem. Ber. 91, 1230 (1958); O. Vohler, ibid. 91, 1235 (1958).

[4] Herrn Dr. Sustmann danke ich für Messung und Diskussion des ESR-Spektrums.

Selektive Hydrierungen 1,1-disubstituierter Cyclopropan-Derivate^[**]

Von Claus Gröger und Hans Musso^[*]

Der Einfluß von Substituenten auf die Bindungen im Cyclopropanring ist am Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht experimentell nachgewiesen und theoretisch behandelt worden^[2]. Wenn Überlappung von p-Orbitalen der Substituenten zu den Walsh-Orbitalen des Cyclopropans gegeben ist, dann schwächen elektronenspendende Substituenten die gegenüberliegende $\text{C}^2\text{—C}^3$ -Bindung, während elektronenanziehende Gruppen diese Bindung verstärken. Bei der Hydrogenolyse von Cyclopropan-Derivaten sollte sich die schwächste Bindung des Ringes am schnellsten öffnen^[1], wenn man sterische Faktoren zunächst vernachlässigt.

[*] Prof. Dr. H. Musso und C. Gröger

Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee, 7500 Karlsruhe 1

[**] Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe. 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Alle neuen Verbindungen lieferten korrekte Elementaranalysen und Spektren. – 3. Mitteilung: [1].

[*] Dr. D. Fenske
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, 4400 Münster

Die Hydrierung einiger 1,1-disubstituierter Cyclopropane (1) über Pd/C (Methanol) oder PtO₂ (Eisessig)^[3] läßt diesen Einfluß klar erkennen, denn es entstehen entweder nur 2,2-(2) oder nur 1,1-disubstituierte Propane (3) (Tabelle 1).

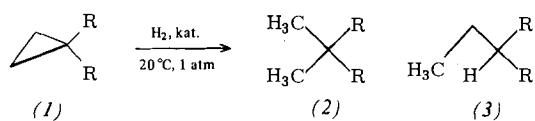
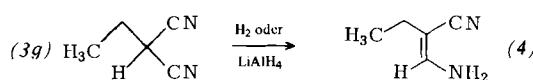


Tabelle 1. Katalytische Hydrierung von Cyclopropan-Derivaten (1) zu (2) oder (3) über Pd/C (Methanol) [3].

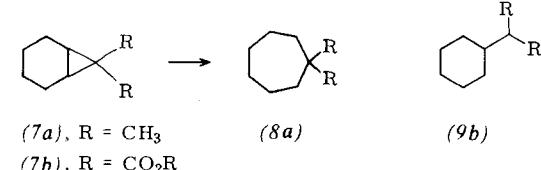
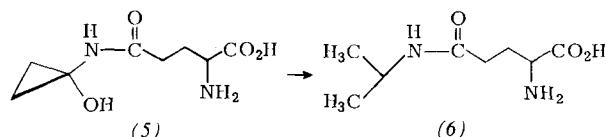
	R	Bedingungen	Produkt
(1a)	CH ₃	unvollständig	(2a)
(1a)	CH ₃	72 h über PtO ₂ (Eisessig)	(2a)
(1b)	CH ₂ OH	185 atm, 24 h	(2b)
(1c)	CO ₂ CH ₃	20 h	(3c)
(1d)	CO ₂ C ₂ H ₅	20 h	(3d)
(1e)	CO ₂ H	20 h	(3e)
(1f)	CONH ₂	20 h oder 185 atm, 12 h	(3f)
(1g)	CN	6 h	(4)

1,1-Dimethyl-cyclopropan (1a) und 1,1-Cyclopropan-dimethanol (1b) liefern Neopantan (2a) bzw. 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (2b). Die Dicarbonsäure-dimethyl- und -diethyl-ester (1c), (1d), die Säure (1e) und das Diamid (1f) werden ausschließlich zu den 2-Ethylmalonsäure-Derivaten (3c)–(3f) hydriert. Das Fehlen der jeweiligen Alternative in den Produkten wurde gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch anhand authentischer Proben von (3a) und (3b) sowie (2c)–(2f) gesichert^[4]. Das Dinitril (1g) nimmt zwei mol Wasserstoff auf und ergibt 3-Amino-2-ethyl-acrylnitril (4), das anhand des durch Reduktion von (3g) mit LiAlH₄ erhaltenen Präparates^[5] identifiziert wird. Proben, die während der Hydrierung von (1g) nach Aufnahme von einem mol Wasserstoff entnommen wurden, enthielten bis zu 30 % (3g), aber kein (2g).



Es gibt viele Beispiele^[6], die ebenso erklärt werden können, obgleich eine p-Überlappung bei Alkylresten eigentlich nicht verständlich ist. Andere Fälle passen nicht in dieses Schema. So soll (1a) nach^[6] nicht (2a), sondern (3a) ergeben. Da die Selektivität mit Temperaturerhöhung zurückgeht^[7], müssen solche Hydrierungen bei Raumtemperatur oder möglichst tiefer Temperatur notfalls unter Druck vorgenommen werden.

Einige dieser Reaktionen sind brauchbare präparative Methoden, z. B. zur Synthese geminaler Dimethyl-cycloalkane^[7,8]. Auch die spezifische Ringöffnung bei der Hydrierung des



Coprins (5)^[9] zu (6) findet damit eine einleuchtende Erklärung.

Darüber hinaus wurde bei einem 7,7-Dimethyl-bicyclo[4.1.0]heptan-Derivat (7a) Ringerweiterung zu (8a) beobachtet^[10], wogegen der Diester (7b) nur Cyclohexyl-malonester (9b) liefert^[11]. In Bicyclo[n.1.0]alkanen wird aber das Verhältnis zwischen beiden Alternativen wie (8) und (9) auch drastisch von der Ringgröße n beeinflußt^[12].

Eingegangen am 17. März 1976 [Z 441]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a) : 1630-94-0 / (1b) : 39590-81-3 / (1c) : 6914-71-2 /
- (1d) : 1559-02-0 / (1e) : 598-10-7 / (1f) : 1559-03-1 /
- (1g) : 5813-85-4 / (2a) : 463-82-1 / (2b) : 126-30-7 /
- (3c) : 26717-61-9 / (3d) : 133-13-1 / (3e) : 601-75-2 / (3f) : 6082-49-1 /
- (3g) : 3696-37-5 / (4) : 52698-15-4 / (5) : 58919-61-2 / (6) : 4311-12-0 /
- (7a) : 1460-19-1 / (8a) : 13151-49-0.

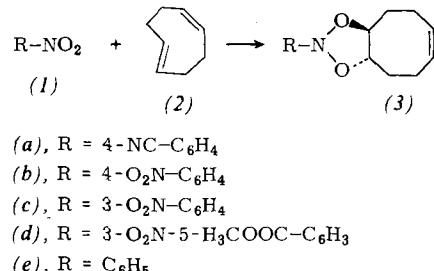
- [1] B. Deppisch, H. Guth, H. Musso u. E. Osawa, Chem. Ber. 109 (1976), im Druck.
- [2] R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907; H. Günther, ibid. 1970, 5173; F. G. Klärner, ibid. 1974, 19; R. Hoffmann u. W. D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc. 93, 6941 (1971); A. H. Andrist, ibid. 95, 7531 (1973).
- [3] 10 % Palladium auf Aktivkohle: Merck Darmstadt; PtO₂: Degussa, Hanau.
- [4] (3a), (3b) und (2f): NMR < 1%; (2c), (2d) und (2e): GC nicht erkennbar < 0.1 %.
- [5] D. J. Brown u. K. Ienega, J. Chem. Soc. Perkin I 1974, 373; H. U. Sieveking u. W. Lüttke, Angew. Chem. 81, 432 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 458 (1969).
- [6] Zusammenfassung: J. Newham, Chem. Rev. 63, 123 (1963).
- [7] P. v. R. Schleyer, W. Buss, J. C. Martin u. B. R. Ree, J. Am. Chem. Soc. 91, 5880, 5882 (1969).
- [8] N. S. Nametkin, V. M. Vdorin, E. S. Finkelstein u. A. M. Popov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 205, 630 (1972); Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1973, 2806.
- [9] P. Lindberg, R. Bergmann u. B. Wickberg, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 946.
- [10] W. Cocker, P. V. R. Shannon u. P. A. Staniland, Chem. Commun. 1965, 254.
- [11] H. Musso, Chem. Ber. 101, 3710 (1968).
- [12] K.-J. Stahl u. H. Musso, noch unveröffentlicht.

1,3,2-Dioxazolidine durch thermische 1,3-Cycloaddition von Nitrogruppen an gespannte Olefine

Von Johannes Leitich^[*]

Während die photochemische 1,3-Addition von Nitrogruppen (im $\pi\pi^*$ -Triplet) an Olefine unter Bildung von 1,3,2-Dioxazolidinen bekannt ist^[1], konnte man die entsprechende thermische Reaktion – eine „1,3-Dipolare Cycloaddition“^[2] der Nitrogruppe im elektronischen Grundzustand – bis jetzt nicht beobachten^[2, 3].

Wir finden, daß diese thermische 1,3-Cycloaddition eintritt, wenn die Olefinkomponente wie (*Z,E*)-1,5-Cyclooctadien (2) stark gespannt ist^[4] und die Nitrokomponente ein mit weiteren



[*] Dr. J. Leitich

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Stiftstraße 34–36, 4330 Mülheim/Ruhr