

(C10=C11=C12=C7) und darüber hinaus durch das Carben-Kohlenstoff-Atom (C13) wird der für carben-überbrückte Fe—Fe-Bindungen typische Abstand (2.63 Å)^[9] nicht zusätzlich vergrößert. Die Fe—C_{Carben}-Abstände sind ungleich [1.977 (3), 2.064 (3) Å], liegen jedoch im zu erwartenden Bereich^[10]. C_{Carben} besetzt eine apikale Position am trigonal-pyramidalen Fe2, jedoch eine Position in der trigonalen Ebene des gleichartigen Fe1. Analoges gilt für den π-gebundenen Teil des Moleküls. Hierdurch ergeben sich unterschiedliche Bindungsverhältnisse (Fe1—C10—C11 und Fe2—C7—C12) im π-gebundenen 1,3-Dien-System. Auch die unterschiedlichen Fe—C_{Carben}-Abstände sind verständlich. Letztlich ermöglichen sie eine verdrillte Anordnung der beiden Fe(CO)₃-Gruppen.

Eingegangen am 4. Juni 1976 [Z 493a]

CAS-Registry-Nummern:

Fe(CO)₃: 13463-40-6 / (2): 6006-21-9 / (3): 60064-64-4 / (4): 60064-65-5 / (6): 60064-66-6 / (7): 60064-67-7.

- [1] Reaktionen gespannter CC-Einfachbindungen mit Übergangsmetallen, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 13. Mitteilung: R. Aumann, Chem. Ber. 109, 168 (1976).
- [2] C. P. Casey u. T. J. Burkhardt, J. Am. Chem. Soc. 96, 7809 (1974); R. H. Grubbs, P. L. Burk u. D. D. Carr, ibid. 97, 3265 (1975); T. J. Katz u. J. McGinnis, ibid. 97, 1593 (1975); M. T. Mocella, M. A. Busch u. E. L. Muetterties, ibid. 98, 1284 (1976); vgl. N. Calderon, E. A. Ofstead u. W. A. Judy, Angew. Chem. 88, 433 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 401 (1976).
- [3] P. R. Story, J. Am. Chem. Soc. 83, 3347 (1961).
- [4] R. Aumann, Chem. Ber. 108, 1974 (1975).
- [5] R. Aumann u. H. Wörmann, Chem. Ber., im Druck.
- [6] W. G. Dauben u. A. J. Kielbana, Jr., J. Am. Chem. Soc. 94, 3669 (1972); P. G. Gassman u. T. J. Atkins, ibid. 93, 4597 (1971); M. Sakai u. S. Masamune, ibid. 93, 4610 (1971).
- [7] B. Cetinkaya, M. F. Lappert u. K. Turner, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 851; R. B. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 96, 6797 (1974).
- [8] Zur Meß- und Rechenmethodik siehe: D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts u. Y.-H. Tsay, Chem. Ber. 107, 3706 (1974). Eine Liste der Parameter und Strukturamplituden ist auf Wunsch von den Autoren (C. K.) erhältlich.
- [9] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, J. Chem. Soc. A 1968, 1282.
- [10] G. Huttner u. W. Gartzke, Chem. Ber. 105, 2714 (1972); Y. Yamamoto, K. Aoki u. H. Yamazaki, J. Am. Chem. Soc. 96, 2647 (1974).

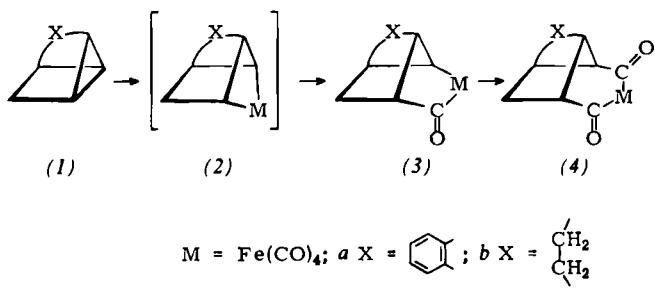
Oxidative Addition der mittleren Bindung eines Bicyclopentansystems an Eisen^[1]

Von Rudolf Aumann und Heinz Averbeck^[*]

Als gemeinsamer Primärschritt bei übergangsmetall-katalysierten Isomerisierungen^[2] oder Cycloadditionen von Bicyclo[2.1.0]pentanen an Olefine^[3] wird ein exo-Angriff des Metalls an der Brücke des bicyclischen Systems postuliert^[4]. Uns gelang nun die Isolierung stabiler Eisenkomplexe, die aus einem solchen Angriff hervorgehen.

Die lichtinduzierte Umsetzung der Kohlenwasserstoffe (1a) und (1b) mit Pentacarbonyleisen (20°C, Ether, Hg-Hochdruckbrenner, 20 bzw. 3 h) ergibt die farblosen Tetracarbonylferratopolyzylen (3a) (37 %, Fp=115°C, IR ν(M)—C≡O: 2099, 2040, 2026, 2016 cm⁻¹, νC=O 1673 cm⁻¹) bzw. (3b) (85 %, Fp=96°C, IR ν(M)—C≡O: 2097, 2037, 2020, 2012 cm⁻¹, νC=O 1673 cm⁻¹), die mit Kohlenmonoxid glatt zu den Bis(acyl)verbindungen (4a) weiterreagieren (ca. 95 %, langsame Zers. ab 100°C, IR ν(M)—C≡O: 2108, 2052, 2050, 2016 cm⁻¹, νC=O 1634 cm⁻¹) bzw. (4b) (ca. 95 %, langsame Zers. ab 85°C, IR ν(M)—C≡O: 2106, 2050, 2047, 2013 cm⁻¹, νC=O 1633 cm⁻¹).

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Aumann und Dipl.-Chem. H. Averbeck
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, 4400 Münster



Das Methanotetrahydronaphthalin-Gerüst von (3a) ließ sich anhand der experimentell bestimmten und durch Computersimulation verfeinerten Protonenkopplungskonstanten ermitteln (Abb. 1). Im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur werden bei Zugabe von Eu(fod)₃ zu einer C₆H₆-Lösung der Verbindung die Resonanzsignale bei δ_{TMS}=2.35, 1.90, 3.23 am stärksten nach tieferem Feld verschoben.

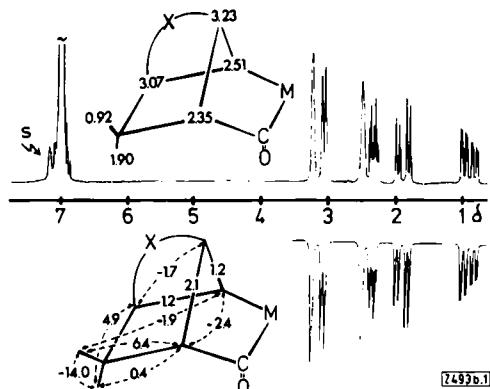


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von (3a)(C₆D₆, 90 MHz). Oben: experimentelles, unten: computergesimuliertes Spektrum unter Verwendung der angegebenen Parameter (δ-Werte, Kopplungskonstanten in Hz). S = Lösungsmittel.

Die Verbindungen (3b), (4a) und (4b) zeigen laut ¹H-NMR-Messungen die gleichen Strukturelemente wie (3a).

Eingegangen am 4. Juni 1976 [Z 493b]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 7213-64-1 / (1b): 279-18-5 / (3a): 60064-56-4 / (3b): 60064-57-5 / (4a): 60064-58-6 / (4b): 60064-59-7 / Fe(CO)₃: 13463-40-6.

- [1] Reaktionen gespannter C—C-Einfachbindungen mit Übergangsmetallen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 14. Mitteilung: R. Aumann, H. Wörmann u. C. Krüger, Angew. Chem. 88, 640 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 10 (1976).
- [2] a) K. B. Wiberg u. K. C. Bishop, III, Tetrahedron Lett. 1973, 2727; b) M. A. McKinney u. S. K. Chou, ibid. 1974, 1145; c) P. G. Gassman, T. J. Atkins u. J. T. Lumb, J. Am. Chem. Soc. 94, 7757 (1972).
- [3] R. Noyori, Y. Kumagai u. H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. 96, 634 (1974).
- [4] Durch Spaltung dieser Bindung sollte eine Spannungsenergie von ca. 47 kcal/mol frei werden; vgl. R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn, Jr. u. M. Pomerantz, J. Am. Chem. Soc. 90, 4315 (1968); S. Chang, D. McNally, S. Shary-Therany, M. J. Hickey u. R. H. Boyd, ibid. 92, 3109 (1970).

Umweltfreundliche Chlorierung und chlorierende Oxidation von Phenolen^[**]

Von Hans Lübbecke und Peter Boldt^[*]

Bei der Herstellung von Chloranil (4) aus Phenol und Chlor fällt als umweltbelastendes Nebenprodukt Salzsäure

[*] Dipl.-Chem. H. Lübbecke und Prof. Dr. P. Boldt
Lehrstuhl B für Organische Chemie der Technischen Universität
Postfach 3329, 3300 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.