

M. Pasternak, Tetrahedron Lett. 1972, 3051 und zit. Lit.) wurde immer die *endo*-Form bestätigt, so daß wahrscheinlich bei (2) die *endo-trans-endo*- gegenüber der *exo-trans-exo*-Form bevorzugt ist. Die *endo-trans-exo*-Form ist aufgrund der spektroskopischen Daten auszuschließen.

[4] D. W. Jones, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1973, 1951, hat isomere Dihydrotetraphenylinden-1-one beschrieben.

[5] F. Arndt, P. Nachtwey, J. Pusch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 1633 (1925).

[6] Y. Gaoni, Tetrahedron Lett. 1976, 2167.

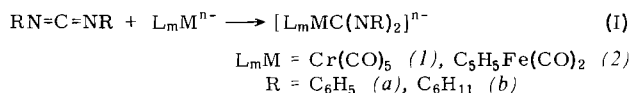
[7] L. A. Paquette, L. D. Wise, J. Am. Chem. Soc. 90, 807 (1968).

Carbodiimide als Quelle für Isocyanid- und Carben-Liganden^[**]

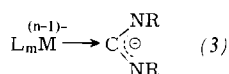
Von Wolf Peter Fehlhammer, Andreas Mayr und Michael Ritter^[*]

Die Übertragung der Ugi-Reaktion^[1] auf Carbamoylmetallverbindungen (C-metallierte Formamide) führt unter ungewöhnlich milden Bedingungen direkt zu Isocyanidkomplexen^[2]. Ebenso gut kann man auch von einer deprotonierten Carbamoylkomplex-Spezies ausgehen^[3a], wie sie durch einfache Addition von Isocyanaten an Carbonylmetallate entsteht^[3b]. Dieses Syntheseprinzip, das offenbar für Heteroallene $X=C=NR$ generell gültig ist^[4], sei am Beispiel Carbodiimid demonstriert. In Gegenwart elektronenreicher Metallverbindungen erweist sich dieses Heteroallen zudem als ergiebige Quelle für neue Carbenkomplexe.

Die Reaktion zwischen Metallcarbonylanion und Carbodiimid, die wenige Minuten bei -78°C [(I), (1a)] bis mehrere Wochen bei Raumtemperatur [(I), (2b)] dauern kann, läßt sich IR-spektroskopisch verfolgen. Das Verschwinden der $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ -Bande des freien Carbodiimids ist vom Auftreten

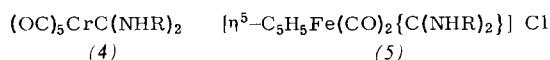


neuer Banden im Bereich $1500\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ begleitet, die wir $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{N})$ -Schwingungen eines Addukts vom Typ eines C-metallierten Formamidins (3) zuordnen. Gleichzeitig wandern

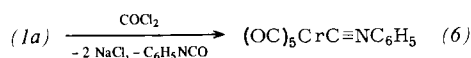


die $\nu(\text{CO})$ -Banden nach höheren Wellenzahlen und spiegeln so die Delokalisierung der negativen Ladung über das eintretende Heteroallensystem wider.

Die Protonierung dieser Addukte mit HCl in Tetrahydrofuran führt zu den Diaminocarbenkomplexen (4) und (5) und stützt somit Formulierung (3).



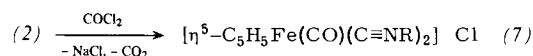
Wie erwartet gelingt mit Phosgen die Spaltung von (1a) in den Isocyanidkomplex (6) und NC_6H_5 , das als Phenylisocyanat austritt.



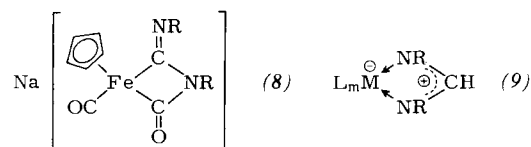
[*] Dr. W. P. Fehlhammer, Dipl.-Chem. A. Mayr, cand. chem. M. Ritter
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Isonitrilsynthesen am Komplex, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 2. Mitteilung: [2].

Die Analogie zwischen (3) und N,N' -disubstituierten Harnstoffen, die mit Phosgen zu zwei Molekülen Isocyanat reagieren^[5], wird hier deutlich. Überraschend und nicht mit Zwischenstufe (3) vereinbar ist hingegen die Bildung der Diisocyanidkomplexe (7).



Wir nehmen deshalb für (2), das als gelbes Natriumsalz isoliert werden kann, Chelatstruktur (8) an, die aus einem Primäraddukt (3) durch intramolekularen nucleophilen Angriff eines Carbodiimidstickstoffs am benachbarten Carbonylliganden hervorgegangen ist. Im IR-Lösungsspektrum von (2) ist in Einklang mit Strukturvorschlag (8) nur eine $\nu(\text{CO})$ -Bande (1886 cm^{-1}) zu beobachten sowie eine auffallend intensive, strukturierte Bande bei ca. 1550 cm^{-1} [$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{O}, \text{Carboxamid})$].



Ein ähnlicher $\text{FeC}(\text{NHR})\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{NHR})$ -Vierring – Produkt der Addition von Methylamin über zwei *cis*-ständige RNC-Liganden an Hexakis(methylisocyanid)eisen(II) – wurde röntgenographisch gesichert^[6]. Wahrscheinlich verläuft auch die bei der Aminaddition an $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CNR})_2^+$ beobachtete Isomerisierung Carbamoyl(isocyanid) \rightarrow Carbonyl(carben)komplex^[7] über eine Vierring-Zwischenstufe.

Das Reaktionsverhalten der Eisenaddukte erklärt sich aus ihrer Carboxamidstruktur (8). So spaltet Protonierung den Vierring an der CN-Carboxamidbindung^[3b], während Phosgen die exocyclische CO-Bindung angreift^[2] und Ringöffnung im Formamidinteil bewirkt. Das Carbodiimidmolekül wird dabei vollständig zum Aufbau zweier Isocyanidliganden verbraucht, und das in der Stoffbilanz noch fehlende C-Atom steuert ein CO-Ligand bei.

Komplexe vom Typ (7) waren bisher nur durch Substitutionsreaktionen erhältlich, die Produktgemische liefern. Die Umsetzung von Carbodiimiden mit Carbonylmetallaten und Säuren ermöglicht ihre gezielte Synthese und eröffnet zugleich einen bequemen Zugang zu Carbenkomplexen wie (4) und (5), die auf anderem Wege bisher nicht darstellbar sind.

Carbodiimide verhalten sich Metallen gegenüber „quasiambivalent“: Zur Wechselwirkung mit dem schwach elektrophilen Carbodiimid-Kohlenstoff sind offenbar nur die elektronenreichsten Metallverbindungen befähigt. An Metalle in höheren Oxidationsstufen wird hingegen Koordination über ein oder auch beide Stickstoffatome bevorzugt, wie sie z. B. bei Insertionsprodukten vom Typ (9) verwirklicht ist^[8].

Arbeitsvorschrift

Addukt (2a): Zu 20 mmol $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ in ca. 200 ml THF^[9] gibt man bei -78°C 20 mmol Diphenylcarbodiimid in 50 ml THF, läßt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt noch 15 min und kühlt wieder auf -78°C .

$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2\}]\text{PF}_6$ (10a): Zur Lösung (2a) tropft man unter Rühren 50 mmol HCl in Ether, engt zur Trockne ein, nimmt mit Wasser auf und fällt mit NH_4PF_6 -Lösung (20 mmol). Umkristallisieren aus Aceton/Ether ergibt 5.5 g (53% bez. auf $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$) ockerfarbene Kristalle, $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$.

$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\{\text{CNC}_6\text{H}_5\}_2]\text{PF}_6$ (11a): Zu (2a) tropft man 20 ml einer 1 M Lösung von Phosgen in THF und isoliert

das Produkt wie (10a). Umkristallisieren aus Ethanol ergibt 6.1 g (63 %) hellbraune Kristalle, $T_f = 142^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 27. Juni 1977 [Z. 775]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 63428-75-1 / (1b): 63428-74-0 / (2a): 63428-73-9 / (2b): 63428-72-8 / (4a): 63466-39-7 / (4b): 63428-71-7 / (5a): 63428-70-6 / (5b): 63428-69-3 / (6): 14782-94-6 / (7a): 63428-68-2 / (7b): 63428-67-1 / (8a): 63428-66-0 / (8b): 63428-65-9 / (10a): 63428-64-8 / (11a): 55451-30-4 / $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$: 12152-20-4.

- [1] Vgl. I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Offermann, *Angew. Chem.* 77, 492 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 472 (1965).
- [2] W. P. Fehlhammer, A. Mayr, *Angew. Chem.* 87, 776 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 757 (1975).
- [3] a) W. P. Fehlhammer, A. Mayr, unveröffentlicht; b) R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* 5, 335 (1972).
- [4] Die Abspaltung von S^{2-} aus Isothiocyanat-Addukten von Carbonylmetall-Ionen verläuft besonders glatt: W. P. Fehlhammer, A. Mayr, unveröffentlicht.
- [5] H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* 78, 761 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 704 (1966).
- [6] J. Miller, A. L. Balch, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4613 (1971).
- [7] T. Sawai, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* 80, 91 (1974).
- [8] S. D. Robinson, A. Sahajpal, *J. Organomet. Chem.* 117, C111 (1976). – Die Insertion von Dimethylcarbodiimid in die Metall-Wasserstoff-Bindung von $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ führt jedoch zum Bis(methylamino)carben-Komplex: K. Öfele, persönliche Mitteilung; vgl. auch K. Öfele, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* 105, 529 (1972).
- [9] J. E. Ellis, E. A. Flom, *J. Organomet. Chem.* 99, 263 (1975).

Ein Olefin mit ungewöhnlich großen C—C=C-Winkeln^[**]

Von Otto Ermer^[*]

Die experimentelle Prüfung des Geltungsbereichs der Potentialfunktionen von Kraftfeldrechnungen^[1] erfordert die Untersuchung möglichst stark gespannter Moleküle. Über Ergebnisse anhand der Kristallstrukturanalyse des 2,2,5,5-Tetra-

methyl-7,8;9,10-dibenzobicyclo[4.2.2]deca-3,7,9-triens (1) [Abb. 1a, b], einer Verbindung mit hoher Winkelspannung, wird hier berichtet.

Berechnungen haben für das unsubstituierte all-*cis*-Bicyclo[4.2.2]deca-3,7,9-trien ungewöhnlich große C—C=C-Winkel von $137,8^\circ$ an der Doppelbindung C(3)—C(4) ergeben^[2]. Für das 2,2,5,5-Tetramethylderivat (2) [Abb. 1c] errechnet sich ein noch etwas höherer Wert von $138,9^\circ$, der den zugehörigen Referenzwinkel von $122,3^\circ$ um $16,6^\circ$ übersteigt. Die berechneten günstigsten Konformationen dieser beiden Olefine besitzen C_{2v} -Symmetrie und nicht etwa C_s -Symmetrie entsprechend einer Konformation (3) [Abb. 1d], wie man dies aus der Betrachtung von Dreiding-Modellen folgern könnte.

Die Kristallstrukturanalyse des Dibenzoderivats (1) zur Überprüfung der Resultate unserer Kraftfeldrechnungen ist von allgemeinerem Interesse, weil sowohl unser Kraftfeld als auch die Kraftfelder anderer Autoren quadratische Winkeldeformationspotentiale ohne Anharmonizitätskorrekturen enthalten^[1], deren Verwendbarkeit zur Beschreibung so großer Winkeldeformationen wie im vorliegenden Fall fraglich ist. Der für den Vergleich von Meß- und Rechenresultaten störende Einfluß der beiden Benzolringe in (1) spielt keine wesentliche Rolle (siehe unten).

Kristalldaten von (1)^[3]: $a = 9.132(5)$, $b = 9.360(5)$, $c = 12.914(6)$ Å; $\alpha = 112.02(3)$, $\beta = 91.17(3)$, $\gamma = 122.32(3)^\circ$; Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$; $Z = 2$. Insgesamt wurden 2997 unabhängige Reflexintensitäten auf einem Nonius-Dreikreisdiffraktometer gemessen ($0.098 \text{ \AA}^{-1} < \sin \theta / \lambda < 0.617 \text{ \AA}^{-1}$; Graphit-Monochromator, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Ein Strukturmodell wurde durch Deutung einer geschärften Patterson-Funktion des Kristalls ermittelt. Für die Verfeinerung der Kohlenstoffatome (anisotrope Temperaturfaktoren) wurden die 2239 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ herangezogen. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte bei fixierten Kohlenstoffparametern unter Ausschluß der Reflexe mit $\sin \theta / \lambda > 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ [1073 Reflexe; je ein gemeinsamer Temperaturfaktor für die Methyl- (3.2 \AA^2) und die übrigen Wasserstoffatome (1.4 \AA^2)]. Der konventionelle R-Wert betrug abschließend 0.048. Wichtige Strukturparameter sind in Abbildung 1 wiedergegeben.

Im Kristall besitzt (1) annähernd C_{2v} -Symmetrie, allerdings mit signifikanten Abweichungen in Richtung auf eine Geometrie analog (3) (vgl. die Torsionswinkel in Abb. 1b). Diese Abweichungen könnten auf Kristallpackungskräfte zurückgehen, da sie im wesentlichen entlang der Normalkoordinate für die berechnete niedrigste Schwingungsfrequenz von (2) verlaufen^[2], welche nur 51 cm^{-1} beträgt. Die beiden C—C=C-Winkel an der planaren olefinischen Doppelbindung von (1) betragen $138,7^\circ$ (Abb. 1a) und sind unseres Wissens die größten bisher gemessenen Winkel dieser Art. Die benachbarten H—C=C- und H—C—C-Winkel sind mit 112 bzw. 109° entsprechend gestaucht. Die Länge der stark deformierten Doppelbindung ist normal (1.328 \AA). Die Rechenergebnisse für (2) stimmen mit diesen experimentellen Befunden befriedigend überein (Abb. 1). Bekanntlich können bei Kristallstrukturanalysen scheinbare Bindungslängenverkürzungen und Winkelaufweitungen im Verein mit anormal großen atomaren Temperaturbewegungen auftreten. Die hier beobachteten Winkelaufweitungen sind nicht in dieser Weise vorgetäuscht, wie die normalen Temperaturbewegungsparameter und Bindungslängen im Bereich der deformierten Doppelbindung zeigen. Der größte Eigenwert der Schwingungsellipsoide von C(2) bis C(5) beträgt 4.8 \AA^2 .

Der Hauptgrund für die näherungsweise (in den Rechnungen exakte) C_{2v} -Symmetrie des Bicyclodecatrien-Gerüsts liegt in dessen günstigen Torsionswinkeln verglichen mit der Konformation (3), die zwei Achtringe mit Sessel- und Wannenkonformation enthält^[2]. Die starke Öffnung der beiden C—C=C-Winkel und die – weniger ausgeprägte – Auf-

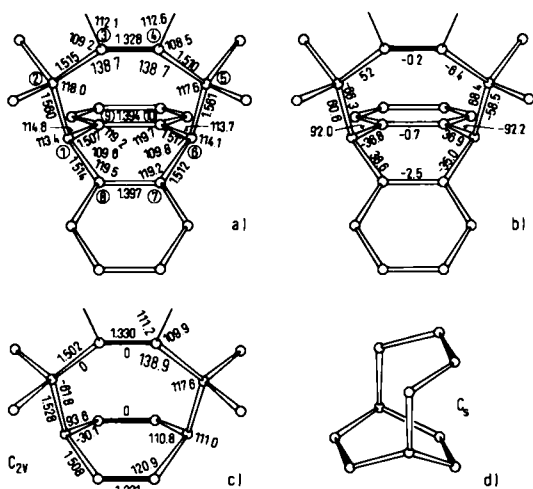


Abb. 1. a) Beobachtete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sowie b) Torsionswinkel [°] für das Bicyclodecatriengerüst von (1); geschätzte mittlere Standardabweichungen: CC 0.003 Å, CCC 0.2, HCC 1.1, CCCC 0.4°. c) Berechnete Geometrie von (2), Längen und Torsionswinkel in der linken, Winkel in der rechten Diagrammhälfte; entsprechende Angaben über die sehr ähnliche Geometrie des unsubstituierten Bicyclo[4.2.2]decatriens sind in [2] zu finden. d) Konformation (3) von Bicyclodecatrien mit vorteilhaften Bindungswinkeln, aber ungünstigen Torsionswinkeln, die keinem Energieminimum entspricht.

[*] Dr. O. Ermer
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.