

Tabelle 1. Synthetisierte Ringsysteme; Koaleszenztemperatur T_c und freie Aktivierungsenthalpie ΔG_c^\ddagger für die Umwandlung $(P) \rightleftharpoons (M)$.

Verb. [a]	Klammer K in (I)	Ausb. [%]	Fp [°C] (Solvens)	T_c [°C]	ΔG_c^\ddagger [kcal/mol] (kJ/mol)	$^1\text{H-NMR}$ [b]
(1a)	$-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$	44 (aus (1f)) 87 (aus (1d))	235 ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{EtOH}$)	-70 ± 5	10.5 ± 0.5 (43.9 ± 2)	2.80
(1b)	$-\text{HC}=\text{CH}-$	47 (aus (1a))	237–238 ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{EtOH}$)	[c]	—	6.41
(1c)	$-\text{H}_2\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-$	79 (aus (4b))	n.	—	—	3.39
(1d)	$-\text{H}_2\text{C}-\text{SO}_2-\text{CH}_2-$	38 (aus (1c))	281–282 (Eisessig)	-55 ± 5	11.5 ± 0.5 (48.1 ± 2)	3.94
(1e)	$-\text{H}_2\text{C}-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}-\text{CH}_2-$	58 (aus (4b))	193–194 (Essigester)	-70 ± 5	10.7 ± 0.5 (44.8 ± 2)	3.54
(1f)	$-\text{H}_2\text{C}-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2-\text{CH}_2-$	75 (aus (1e))	315 (Eisessig)	[d]	—	—

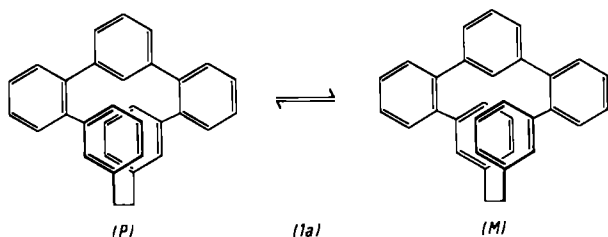
[a] Zusammensetzung durch korrekte Elementaranalyse und Massenspektren gesichert.

[b] 80 MHz; in CDCl_3 bei 35°C; die δ -Werte gelten für die in der zweiten Spalte der Tabelle gekennzeichneten H-Atome.

[c] Die Verbindung enthält keine diastereotopen Brückenprotonen.

[d] Schwerlöslich.

die Moleküle bei niedrigen Temperaturen helical sind: Die bei Raumtemperatur als Singulett erscheinenden Signale der benzyliischen CH_2 -Protonen von (1a), (1d), (1e) verbreitern sich beim Abkühlen stark^[5]. Das Sulfon (1d) läßt eine Aufspaltung dieses Singuletts zum AB-System erkennen ($T_c \approx -55^\circ\text{C}$), so daß analog zu den Helicen^[1], jedoch schon unterhalb Raumtemperatur, eine Umwandlung von Minus- (M-) in Plus- (P-)Helices und umgekehrt beobachtet wird:



Die $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen der endständigen *m*-Phenylringe des Alkens (1b) sind gegenüber (1a) zu tieferem Feld verschoben – in Übereinstimmung mit der für (1b) anzunehmenden Bindungswinkelaufweitung an der (Z)-Stilbengruppierung und dem dadurch bedingten größeren Abstand der *m*-Phenylringe voneinander.

Wie bei einem früher dargestellten helicalen *o*-Quaterphenyl-Gerüst^[1,6] ist die Racemisierungsbarriere der Verbindungen (1) von der Art und Länge der Klammer K abhängig: Das Sulfon (1d) weist die höchste $(P) \rightleftharpoons (M)$ -Umwandlungsschwelle auf (vgl. Tabelle 1).

In den UV-Spektren findet man beim Übergang vom offenkettigen Kohlenwasserstoff, dem 3,3'''-Dimethyl-1:1',2':1'',3':1''',2''':1''''-quinquephenyl (4a) ($\lambda_{\text{max}} = 237.5 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4.73$) zu (1a) ($\lambda_{\text{max}} = 234 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4.67$) wie auch beim Übergang von (1a) zu (1b) ($\lambda_{\text{max}} = 233 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4.88$) jeweils eine hypsochrome Verschiebung (in CHCl_3)^[7]. Erstere kann in Einklang mit Befunden von Woods et al.^[2b] an offenkettigen Polyphenylenen durch geringere Coplanarität der Ringe erklärt werden. Im zweiten Fall scheint die Verminderung des bathochromen Effekts zu überwiegen, der auf die durch Verklammerung mit der CH_2CH_2 -Kette induzierten π - π -Wechselwirkungen zurückgeht, hervorgerufen durch die Winkelaufweitung im Stilbensystem (1b). Im ersten Fall scheinen die π - π -Wechselwirkungen durch die Biphenylverdrillung überkompensiert zu sein.

Die Bedeutung der Untersuchung solcher neuen (flexibel-)helicalen Systeme sehen wir außer in den stereochemischen Parallelen zu den Helicen und dem spektroskopischen sowie theoretischen Interesse an helicalen Verbindungen variierbarer

Ganghöhe und Windungszahl vor allem darin, daß Vergleiche mit Kalottenmolekülmodellen Aufschluß geben über den Grad der Übereinstimmung zwischen solchen Modellen und der intramolekularen dynamischen Stereochemie, insbesondere die Flexibilität aromatischer Ringe und Struktureinheiten. Voraussagen über solche intramolekularen Prozesse in den zahlreichen denkbaren, noch zu synthetisierenden „Phenylencen“^[8] werden auf diese Weise erleichtert.

Eingegangen am 24. Januar 1978 [Z 917]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 65879-17-6 / (1b): 65879-18-7 / (1c): 65879-19-8 / (1d): 65879-20-1 / (1e): 65879-21-2 / (1f): 65879-22-3 / (2): 65879-23-4 / (3): 65879-24-5 / (4a): 65879-25-6 / (4b): 65899-40-3 / 3-Ethoxy-2-cyclohexen-1-on: 5323-87-5 / Ethan-1,2-dithiolat: 540-63-6.

- [1] Vgl. F. Vögtle, M. Atzmüller, W. Wehner, J. Grütze, Angew. Chem. 89, 338 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 325 (1977).
- [2] a) G. F. Woods, I. W. Tucker, J. Am. Chem. Soc. 70, 2174 (1948); b) G. F. Woods, A. L. van Artsdale, F. T. Reed, ibid. 72, 3221 (1950).
- [3] Vgl. a) J. Grütze, F. Vögtle, Chem. Ber. 110, 1978 (1977); b) L. Rossa, F. Vögtle, Tetrahedron Lett. 1977, 3577.
- [4] E. Hammerschmidt, W. Bieber, F. Vögtle, Chem. Ber., im Druck.
- [5] Dies gilt auch für einige Phenylprotonen, jedoch ist genaue Zuordnung schwierig.
- [6] Das in [1] beschriebene Racemat der Ethanverbindung (7a) kristallisiert, wie sich inzwischen zeigte, spontan in Enantiomeren. Wir danken Doz. Dr. H. Irngartinger, Heidelberg, für diesen Hinweis.
- [7] λ und ϵ sind stark lösungsmittelabhängig.
- [8] Moleküle, die nicht wie die Helicene durch ortho-Anellierung aromatischer Ringe Helices bilden, sondern durch Verklammerung geeignet angeordneter *o*-, *m*-, *p*-Oligophenyleneinheiten als helicale Konformere vorliegen können.

Ein Arsiniden als Cuban-Baustein: Synthese und Struktur von $[(\text{CO})_3\text{Fe}-\text{AsCH}_3]_4$ ^[**]

Von Erika Röttinger und Heinrich Vahrenkamp^[*]

Die Phosphiniden- bzw. Arsinidengruppen, RP und RAs, sind isoelektronisch mit dem Schwefel- bzw. Selenatom, was eine Strukturverwandtschaft von Übergangsmetallkomplexen mit den Brückenliganden RP bzw. RAs einerseits und S bzw. Se andererseits erwarten läßt. Für einige Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen trifft dies zu^[1], für andere typische Fälle

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. E. Röttinger
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Dr. K. Steinbach, Marburg, danken wir für das Massenspektrum.

jedoch nicht. So gibt es noch keine Chalkogen-Analoga der von Huttner et al. beschriebenen^[2] zweikernigen μ_2 -Phosphiniden- und -Arsiniden-Komplexe, und der großen Zahl von Komplexen mit Cuban-Gerüst aus vier Metall- und vier Schwefelatomen^[3] stand bisher kein entsprechender RP- oder RAs-Komplex gegenüber. Wir sind zuversichtlich, daß die erwarteten Analogien durch gezielte Synthesen verwirklicht werden können, und stellen als neues Beispiel hierfür das Fe_4As_4 -Cuban (1) vor.

Zur Erzeugung des komplex gebundenen μ_3 -Methylarsinidens in (1) wurde von der Thermolabilität der As—H-Bindung in Komplexen^[4] Gebrauch gemacht. Das stöchiometrische Fe:As-Verhältnis wurde dabei im Ausgangskomplex $(\text{CO})_4\text{Fe} \cdot \text{CH}_3\text{AsH}_2$ vorgegeben, der sich bei Raumtemperatur langsam, beim Erhitzen rasch unter Bildung von (1) zersetzt. Das Produkt (1) läßt durch nur zwei IR-Banden im CO-Bereich [2025 (s) und 1985 (m) cm^{-1}] die C_{3v} -Symmetrie an den Eisenatomen und durch das Singulett im ^1H -NMR-Spektrum [$\delta = 1.32$ rel. TMS int. (in Benzol)] die Äquivalenz der vier Arsenatome erkennen. Im FD-Massenspektrum erscheint nur sehr schwach das Molekülion und als Hauptfragment $[(\text{CO})_3\text{Fe}-\text{AsCH}_3]^+$. Aus Benzol/Cyclohexan-Gemischen kristallisiert (1) als $[(\text{CO})_3\text{Fe}-\text{AsCH}_3]_4 \cdot 0.75 \text{C}_6\text{H}_{12}$, das zur Strukturbestimmung verwendet wurde^[5].

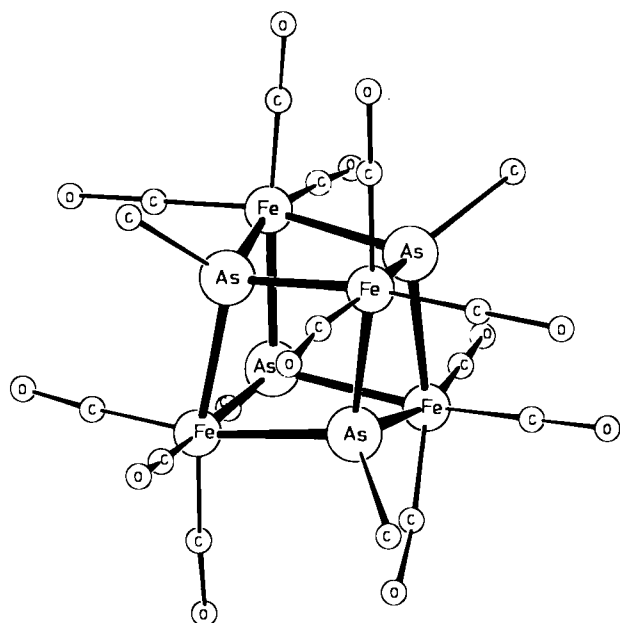


Abb. 1. Molekülstruktur von Tetra- μ_3 -methylarsandiyl-tetrakis(tricarbonylisen) (1).

Die Moleküle von (1) (vgl. Abb. 1) befinden sich im Kristall auf dreizähligen Achsen. Sie haben somit im Gegensatz zu den vergleichbaren Komplexen $[(\text{CO})_3\text{Re}-\text{SCH}_3]_4$ ^[6], $[(\text{CO})_3\text{Os}-\text{O}]_4$ ^[7] und $[(\text{CO})_3\text{Co}-\text{Sb}]_4$ ^[8] die maximal erreichbare Symmetrie. Wie diese Komplexe zeigt auch (1) die angenäherte nicht kristallographische T_d -Symmetrie und eine Verzerrung des Cuban-Gerüsts, die daher rührt, daß die $\text{M}(\text{CO})_3$ -Bausteine die Oktaeder- und die Hauptgruppenelement-Bausteine die Tetraeder-Geometrie anstreben. Dementsprechend betragen in (1) die Winkel an den Eisenatomen $75.9 \pm 0.1^\circ$ und an den Arsenatomen $102.6 \pm 0.2^\circ$. Die Fe—As-Abstände im Komplex sind mit 241.1 ± 0.5 pm normal, Metall-Metall-Bindungen treten entsprechend der 18-Elektronen-Regel nicht auf.

Dem Fe_4As_4 -Cuban (1) kommt wegen der Analogie zu den Fe_4S_4 -Cubanen ein besonderes Interesse zu. Wir versuchen deren vielfältige Chemie^[3] durch präparative und elektrochemische Umsetzungen mit (1) zu reproduzieren.

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 1.82 g (5.0 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 70 ml Benzol gibt man 10 ml einer 1.5 M Lösung von CH_3AsH_2 in Benzol und rührt, bis alles $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ aufgelöst und NMR-spektroskopisch nachweisbares $(\text{CO})_4\text{Fe} \cdot \text{CH}_3\text{AsH}_2$ gebildet worden ist (1 d). Durch 4 h Erhitzen unter Rückfluß wird vollständige Umwandlung zu (1) erreicht. Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus *n*-Hexan ergibt 960 mg (83 %) rohes (1) mit variablem Solvensgehalt. Kristalle einheitlicher Zusammensetzung sind durch Säulenchromatographie (4 × 50 cm) an Kieselgel mit Cyclohexan und Umkristallisation aus Cyclohexan/Benzol (1:1) erhältlich.

Eingegangen am 6. Februar 1978 [Z 921]

CAS-Registry-Nummern:

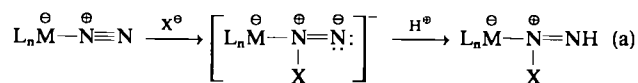
(1): 65815-63-6 / $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: 15321-51-4 / CH_3AsH_2 : 593-52-2.

- [1] Vgl. z. B. L. Marko, B. Marko, Inorg. Chim. Acta 14, L 39 (1975); R. C. Ryan, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 97, 6904 (1975); G. Huttner, G. Mohr, A. Frank, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 118, C 73 (1976); M. Jacob, E. Weiss, ibid. 131, 263 (1977).
- [2] G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili, H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 455 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 434 (1975); G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, ibid. 87, 714 (1975) bzw. 14, 705 (1975).
- [3] H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).
- [4] P. Umland, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 2809 (1977).
- [5] Die kubische Elementarzelle dieser Kristalle enthält acht Heterocuban- und sechs Cyclohexan-Moleküle: $P4_3n$, $a = 1873(1)$ pm; 717 unabhängige Reflexe, Lösung der Struktur mit dem Programm MULTAN, $R = 0.051$.
- [6] W. Harrison, W. C. Marsh, J. Trotter, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 1009.
- [7] D. Bright, Chem. Commun. 1970, 1169.
- [8] A. S. Foust, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 92, 7337 (1970).

Konsequenter nucleophiler und elektrophiler Angriff auf N_2 -Liganden: Synthese von Azomethan aus molekularem Stickstoff^[1]

Von Dieter Sellmann und Woldemar Weiss^[*]

Die katalytische Reduktion molekularen Stickstoffs zu organischen Stickstoffverbindungen unter milden Bedingungen ist bisher nicht möglich. Vor kurzem haben wir in der Reduktion koordinativ gebundenen Distickstoffs mit Basen (X^-) und nachfolgender Protonierung einen neuen Reaktionsweg entdeckt^[2].



Diese bei niedriger Temperatur ablaufende Umsetzung erscheint für das Verständnis des Mechanismus wie auch der Katalyse der N_2 -Reduktion von grundlegender Bedeutung; die Reaktionsschritte lassen sich einzeln beobachten, und das N_2 -koordinierende Metallzentrum bleibt während der Reduktion unverändert – wie die Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ mit LiC_6H_5 und H_2SO_4 zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{NH}]$ zeigt^[2].

Um die allgemeine Gültigkeit der Reaktionsfolge (a) zu prüfen, haben wir nun mit LiCH_3 auch die nucleophile Addi-

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dr. W. Weiss

Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Gesamthochschule
Warburger Straße 100, D-4790 Paderborn