

dernden 60-Elektronen-Konfiguration. Diese Elektronen werden von vier spektroskopisch nachgewiesenen Hydridoliganden beigesteuert.

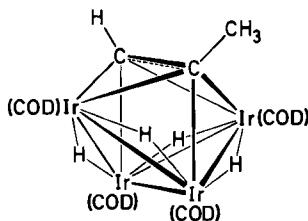


Abb. 2. Konstitutionsschema von (1).

Anhand des IR-Spektrums von (1) lassen sich terminale Hydridowasserstoffatome ausschließen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) treten bei -10°C unter anderem zwei scharfe Singulets bei $\delta = -10.36$ und -13.80 (je 2 H) auf, die sich zwei Gruppen von μ_2 -Hydridobrücken zuordnen lassen, welche aufgrund der C_s -Symmetrie des Clusters chemisch nicht äquivalent sind. Abbildung 2 zeigt das resultierende Konstitutionsschema für (1). Bei Temperaturerhöhung verbreitern sich die Hydridosignale, fallen bei ca. 45°C zusammen und bilden schließlich ein scharfes Signal bei $\delta = -12.07$, während der übrige Teil des Spektrums sich praktisch nicht verändert. Bei höherer Temperatur findet demnach in Lösung ein dynamischer intramolekularer Austausch der Hydridowasserstoffatome statt, der jeweils Paare nichtäquivalenter H-Atome einschließt.

Die Protonen an der Propineinheit von (1) geben sich im NMR-Spektrum durch zwei scharfe Singulette bei $\delta = 3.06$ (3 H) und 5.72 (1 H) zu erkennen. Diese Signale sind im Spektrum des Produktes der Reaktion von $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ mit $i\text{-C}_3\text{D}_7\text{MgBr}$ nicht mehr enthalten – ein Beweis dafür, daß die Propineinheit dem Grignard-Reagens entstammt.

Der Komplex (1), $\text{H}_4(\text{COD})_4\text{Ir}_4\text{C}_3\text{H}_4$, ist einer der wenigen Organometall-Cluster, der keine CO-Liganden enthält, und unseres Wissens bisher der einzige geschlossene Hydridometall-Cluster mit ausschließlich π -gebundenen olefinischen Liganden. Dabei ist seine thermische Stabilität überraschend hoch; bis 230°C zersetzen sich die Kristalle unter N_2 nicht, und im Massenspektrometer verdampft (1) bei ca. 200°C ebenfalls unzersetzt. Damit ist zu erwarten, daß sich weitere Komplexe dieses Typs synthetisieren lassen.

Arbeitsvorschrift

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden. Zu einer Suspension von 500 mg (0.74 mmol) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in 20 cm^3 Ether tropft man bei -50°C im Verlauf von 15 min eine Grignard-Lösung aus 65 mg (2.67 mmol) Mg und 0.3 cm^3 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 20 cm^3 Ether. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und bestrahlt die entstandene dunkelbraune Lösung von außen 5.5 h mit dem UV-Licht eines Hg-Hochdruckbrenners (Typ Q 81, Fa. Heraeus, Hanau). Sodann wird das Solvens vollständig abgezogen, der Rückstand mit insgesamt 100 cm^3 Hexan eluiert und über 3 cm $\text{Al}_2\text{O}_3/5\% \text{H}_2\text{O}$ filtriert. Aus der Lösung fällt (1) beim Einengen und Stehen im Kühlschrank als dunkelgelbes Pulver aus; es wird durch Umkristallisation aus Hexan oder wenig Toluol unter Tiefkühlung gereinigt, wobei orangerote Kristalle erhalten werden. Ausbeute 55 mg (0.044 mmol; 12%).

Eingegangen am 15. Oktober 1980 [Z 742]

[1] J. Müller, W. Holzinger, H. Menig, Angew. Chem. 88, 768 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 702 (1976); J. Müller, H. Menig, P. V. Rinze, J. Organomet. Chem. 181, 387 (1979).

[2] J. Müller, H. Menig, G. Huttner, A. Frank, J. Organomet. Chem. 185, 251 (1980).

[3] G. Winkhaus, H. Singer, Chem. Ber. 99, 3610 (1966).

[4] Trikiin, Pt, Z=4; $a = 1549.8(4)$, $b = 2186.8(7)$, $c = 1138.3(3)$ pm, $\alpha = 98.82(5)$, $\beta = 92.86(5)$, $\gamma = 76.40(4)$. Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁, Mo_{Kα}; von 7164 unabhängigen Reflexen mit $2\Theta \leq 40^\circ$ wurden 3342 mit $I \geq 2\sigma(I)$ für die Strukturbestimmung verwendet; $R = 0.125$ (Ir anisotrop, C isotrop). Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Clustermoleküle, von denen hier nur das eine näher beschrieben ist; das andere ist prinzipiell gleichartig gebaut.

[5] L. F. Dahl, D. L. Smith, J. Am. Chem. Soc. 84, 2450 (1962).

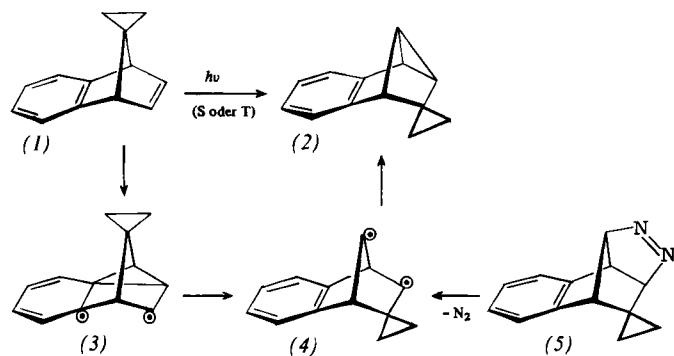
[6] R. Mason, K. M. Thomas, J. Organomet. Chem. 43, C39 (1972).

[7] G. F. Stuntz, J. R. Shapley, C. G. Pierpont, Inorg. Chem. 17, 2596 (1978).

Thermische und photochemische Stickstoffabspaltung aus einem polycyclischen Azoalkan als mechanistische Sonde für die Di- π -Methanumlagerung von 7,7-Dimethylenbenzonorbornadien^[**]

Von Waldemar Adam und Ottorino De Lucchi^[*]

Die Di- π -Methanumlagerung^[1] gehört zu den überraschendsten Photoreaktionen, deren mechanistische und synthetische Aspekte intensiv untersucht worden sind. So lagert sich z. B. 7,7-Dimethylenbenzonorbornadien (1) bei direkter und sensibilisierter Bestrahlung^[2] in den Polycyclus (2) um, wobei die Diradikale (3) und (4) als Zwischenstufen postuliert werden. Es ist bekannt, daß die Stickstoffabspaltung aus bestimmten polycyclischen Azoalkanen auf unabhängigem Wege zu diradikalischen Zwischenstufen führt, mit denen sich der Mechanismus von Di- π -Methan-Umlagerungen experimentell prüfen läßt^[3].



Durch dipolare Cycloaddition^[4] von *N*-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) an (1) konnten wir das polycyclische Azoalkan (5) gewinnen, das durch Stickstoffabspaltung einen bequemen Zugang zu den postulierten Diradikalen ermöglicht. Wir fanden:

- a) Bei der Blitzthermolyse von (5) entsteht nur (2);
- b) bei der direkten Photolyse von (5) bei 350 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Azochromophors) und bei 254 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung des Benzolrings) bilden sich $99.5 \pm 0.3\%$ (2) und ca. $0.5 \pm 0.1\%$ (1);

[*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Awardee, 1975–1980),

Dr. O. De Lucchi

Department of Chemistry, University of Puerto Rico
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

und Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg (Correspondenzadresse)

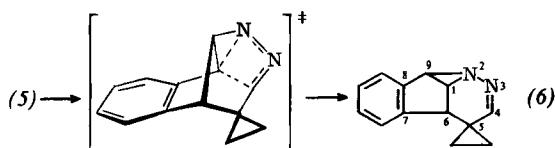
[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society (Nr. 11022-AC1), der National Science Foundation (Nr. 78-12621), den National Institutes of Health (Nr. GM-00141-04 und RR-8102-07), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

c) bei der Benzophenon-sensibilisierten Photolyse bei 300–330 nm lagert sich (5) in das ungewöhnliche Produkt (6) um.

Das bei der Blitzthermolyse von (5) (ca. 400 °C/0.3 Torr, Substrat bei 60 °C) quantitativ erzeugte Produkt hat nach dem Vergleich der IR- und ¹H-NMR-Spektren mit authentischen Spektren die Struktur (2). Kontrollversuche zeigten, daß kein (1) entsteht (GC-Nachweisgrenze bei ca. 0.01%). Demnach lagert sich offenbar das Bicyclo[2.2.1]heptendiyli-Diradikal (4) im Singulettzustand nicht in das Cyclopropan-dimethyl-diradikal (3) um.

Unter den Bedingungen der direkten Photolyse (0.01 M Lösung von (5) in Pentan, Rayonet-Photoreaktor) wandelt sich, wie gesonderte Experimente zeigten, das Edukt (1) in das Di- π -Methanprodukt (2) um. Um diese störende Umlagerung zu unterdrücken, wurde die Photolyse von (5) bei einem Umsatz von weniger als 5% abgebrochen. Unter diesen Bedingungen ist die Di- π -Methanumlagerung (1) \rightarrow (2) zu vernachlässigen, so daß die dennoch erhaltenen ca. 0.5% (1) als authentisches Primärphotoprodukt der photolytischen Stickstoffabspaltung aus (5) angesehen werden müssen. Aus diesen Ergebnissen schließen wir wiederum, daß das Diradikal (4), welches durch direkte Photolyse von (5) im Singulettzustand entsteht, vorzugsweise zu (2) cyclisiert und sich nur zum geringen Teil über das Diradikal (3) in (1) umlagert. Wir folgern daraus, daß sich die Singulett-Energiehyperflächen der Di- π -Methanreaktion des Bicycloalkadiens (1) und die der photochemischen Stickstoffabspaltung aus dem Azoalkan (5) bei den sich ineinander umwandelnden Diradikalen (3) und (4) überlappen.

Analog dem entsprechenden Polycyclus ohne Spirocyclopropanring^[6] lagert sich (5) bei Benzophenon-sensibilisierter Photolyse in das neuartige Produkt (6) um^[17] (Rayonet-Reaktor, 300 nm-Lampen, 300- bis 330 nm-Filterlösung, 0.1 M (5)



und 1.0 M Benzophenon in Pentan). Leider ermöglicht dieses unerwartete Produkt (6) der Triplettsensibilisierung von (5) keine Aussagen über das Diradikalgeschehen. Wir können deshalb keine mechanistischen Schlüssefolgerungen über das Verhalten der Radikale (3) und (4) im Triplettzustand ziehen.

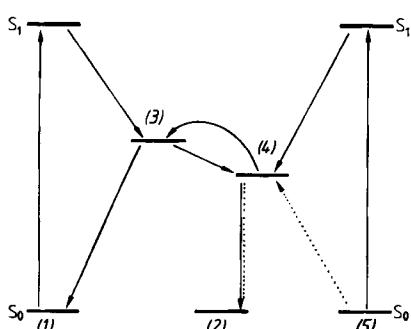


Abb. 1. Qualitatives Energiediagramm für die Thermolyse (----) und die direkte Photolyse (—) des Azoalkans (5) und deren Zusammenhang mit der Di- π -Methanumlagerung des Bicycloalkadiens (1).

Die thermische und direkte photolytische Stickstoffabspaltung von (5) läßt sich anhand des qualitativen Energiedia-

gramms in Abbildung 1 deuten. Die Umwandlungen zwischen dem Cyclopropandimethyl-Diradikal (3) und dem Bicyclo[2.2.1]heptendiyli-Diradikal (4) verbinden die Di- π -Methanumlagerung des Bicycloalkadiens (1) und die Stickstoffabspaltung aus dem Azoalkan (5). Im Singulettzustand ist der Energieabstand der Diradikale (3) und (4) anscheinend so groß, daß bei der Thermolyse von (5) über (4) ausschließlich der Polycyclus (2) entsteht. Dagegen wird anscheinend bei der direkten Photolyse von (5) ein „heißes“ Singulett-Diradikal (4) erzeugt, dessen innere Energie ausreicht, um wenigstens in geringem Ausmaß über das Diradikal (3) die Retro-Di- π -Methanumlagerung zum Bicyclus (1) einzugehen. Das Diradikal (4) ist somit ein wirksamer „Reaktionstrichter“^[8] für die sich überschneidenden Singulett-Energiehyperflächen der genannten Reaktionen von (1) und (5).

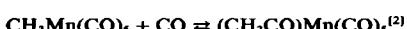
Eingegangen am 5. Dezember 1980 [Z 741]

- [1] S. S. Hixson, P. S. Mariano, H. E. Zimmerman, Chem. Rev. 73, 531 (1973).
- [2] a) B. M. Trost, J. Org. Chem. 34, 3644 (1969); b) W. Eberbach, P. Würsch, H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 53, 1235 (1970).
- [3] a) H. E. Zimmerman, R. J. Boettcher, N. E. Buehler, G. E. Keck, M. G. Steinmetz, J. Am. Chem. Soc. 98, 7680 (1976); b) W. Adam, N. Carbaliera, O. De Lucchi, ibid. 102, 2107 (1980).
- [4] W. Adam, O. De Lucchi, Angew. Chem. 92, 815 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 762 (1980).
- [5] (5), 72% Ausbeute, Fp = 85–86 °C, farblose Nadeln aus Hexan; ¹H-NMR (CCl₄, ext. TMS): δ = 0.00–1.37 (4H, m, Spirocyclopropan), 2.30 (1H, enges m), 3.33 (1H, enges m), 4.00 (1H, enges m), 5.45 (1H, enges m), 6.95 (4H, m, C₆H₄); IR (CCl₄): ν = 3080, 3010, 1495, 1470, 1450, 1430, 1260, 1210, 1175, 1150, 1140, 1022, 940, 905 cm⁻¹; UV (Hexan): λ_{max} (ϵ) = 220–253 (802), 263 (661), 272 (801), 278 (784), 350 (sh, 385), 360 nm (543).
- [6] W. Adam, O. De Lucchi, J. Am. Chem. Soc. 102, 2109 (1980).
- [7] (6), 41% Ausbeute (isoliert nach Aceton-sensibilisierter Photolyse), Fp = 133–135 °C aus Aceton-Pentan (1:1); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 0.60–1.30 (4H, m, Spirocyclopropan), 2.65 (1H, d, $J_{1,6}$ = 5.83 Hz, 6-H), 3.62 (1H, dd, 1-H), 3.88 (1H, d, $J_{1,9}$ = 3.67 Hz, 9-H), 6.90 (1H, s, 4-H), 6.90–7.40 (4H, m, C₆H₄); IR (KBr): ν = 3075, 3060, 3005, 1630, 1600, 1475, 1460, 1322, 1310, 1230, 1163, 1040, 990, 962, 770, 760, 700 cm⁻¹. Doppelresonanz-Experimente bestätigen die vorgeschlagene Struktur.
- [8] J. Michl, Photochem. Photobiol. 2, 27 (1970).

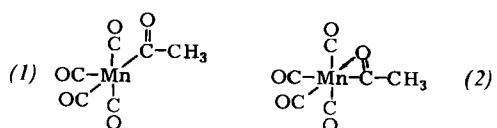
Carbonylierung von C₅H₅Fe(CO)(CH₃)L – eine CO-Insertion und keine CH₃-Wanderung^[**]

Von Henri Brunner und Heinz Vogt^[†]

Die CO-Insertion in Übergangsmetall-Alkyl-Bindungen ist wegen ihrer technischen Bedeutung viel bearbeitet worden, insbesondere am Modellsystem



Man stellt sich vor, daß die Methylgruppe vom Mn-Atom zu einer *cis*-ständigen Carbonylgruppe unter Bildung der Acetyl-Zwischenstufe (1) wandert. Die freie Koordinationsstelle wird von Nucleophilen L = CO, PR₃, usw. besetzt, bevor die quadratische Pyramide (1) isomerisieren kann. Dieser Reak-



[†] Prof. Dr. H. Brunner, Dr. H. Vogt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] 75. Mitteilung über optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und der Dynamit Nobel AG unterstützt. – 74. Mitteilung: [1].