

gen<sup>[8]</sup>. Die Messungen wurden in Küvetten mit einer Schichtdicke von  $10^{-3}$  cm durchgeführt. Um Lichtstreuung zu vermeiden, müssen die Flüssigkristalle eindeutig orientiert sein. Dazu wurden die Glasoberflächen mit  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  behandelt. Der Flüssigkristall ist dann homöotrop orientiert, d. h. die Längsachsen der Moleküle der Mesophase sind senkrecht zur Glasoberfläche angeordnet<sup>[9-13]</sup>. Dies kann aus polarisationsmikroskopischen Untersuchungen geschlossen werden. Bei der Beobachtung von Texturen werden Schlieren der Stärke  $s = \pm 1$ , nicht aber  $s = \pm 1/2$  gefunden<sup>[14, 15]</sup>. Ferner tritt mit diesen Glasplatten im Gegensatz zu mit Diamantpaste behandelten (Orientierung des Flüssigkristalls parallel zur Glasoberfläche<sup>[10]</sup>) beim Drehen der gekreuzten Nicolschen Prismen kein Hell-Dunkel-Effekt auf.

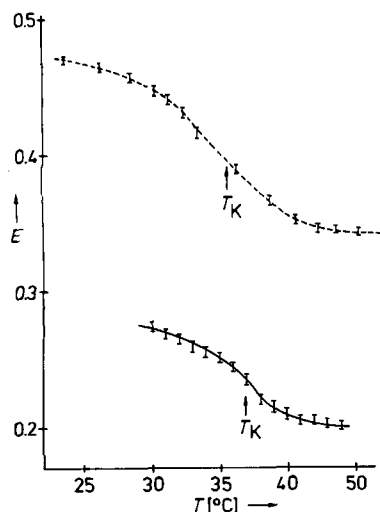


Abb. 1. Extinktion des Carbenium-Ions 2 ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) in nematischer Phase ohne (—) und mit 10 mol-%  $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$  (---) als Funktion der Temperatur; korrigiert um die Reststreuung der reinen Mesophase;  $T_K$  = Temperatur des Klarpunkts beim Übergang von der nematischen zur isotropen Phase.

Die Extinktion der untersuchten Lösungen ist in Abbildung 1 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die sprunghafte Zunahme der Extinktion beim Phasenübergang isotrop→nematisch deutet auf eine Erhöhung der Konzentration an Carbenium-Ion 2 hin. Somit kann gefolgert werden, daß – verglichen mit der isotropen Lösung – die gerichtete Phase Carbenium-Ionen stabilisiert. Der gleiche Effekt ist auch in Gegenwart von Trifluoressigsäure zu beobachten, nur daß die Extinktion insgesamt größer ist<sup>[3]</sup>. Offenbar wird, wie in Abbildung 2 schematisch dargestellt, das nahezu planare Carbenium-Ion in die stäbchenförmige Flüssigkristallstruktur bevorzugt eingebaut. Durch den Phasenübergang isotrop→nematisch wird die Konzentration an Carbenium-Ionen um ca. 10% erhöht.

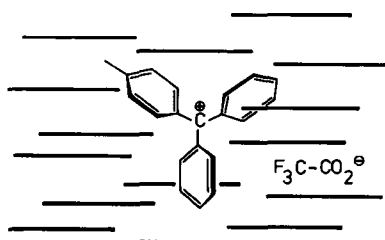


Abb. 2. Einbau des nahezu planaren Carbenium-Ions 2 in den nematischen Flüssigkristall (schematisch).

Die Lage des Absorptionsmaximums des Carbenium-Ions 2 ist in isotroper und anisotroper Phase identisch, woraus gefolgert werden kann, daß das Ion in beiden Phasen die gleiche Elektronenstruktur und insbesondere die gleiche Verdrehung der Phenylringe aufweist<sup>[8]</sup>. Das freie Trifluoressigsäure-Ion 3 zeigt in den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wegen dipolarer Kopplungen in der nematischen Phase eine typische, triplettartige Struktur.

Die Untersuchungen ergaben, daß Orientierungsphänomene die Ionenbildung selbst in hydrophoben Medien begünstigen. Derartige Effekte dürften auch für andere gerichtete Phasen wie Micellen und Membranen von Interesse sein.

Eingegangen am 30. April.  
veränderte Fassung am 16. Juni 1986 [Z 1754]

CAS-Registry-Nummern:

$p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{-CPh}_2\text{-O}_2\text{CCF}_3$  1: 90173-59-4.

- [1] G. A. Olah, J. A. Olah in G. A. Olah, P. von R. Schleyer (Hrsg.): *Carbenium Ions*, Vol. II, Wiley, New York 1970.
- [2] H. Kessler, M. Feigl, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 2.
- [3] F. L. Dickert, H. Fackler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 295.
- [4] S. I. Torgova, E. I. Kovshev, V. V. Titov, *Zh. Org. Khim.* 12 (1976) 1593.
- [5] W. E. Bacon, G. H. Brown, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 12 (1971) 229.
- [6] J. P. Otruba III, R. G. Weiss, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3448.
- [7] J. P. Otruba III, R. G. Weiss, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 80 (1982) 165.
- [8] G. R. Bauer, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1986.
- [9] H. Kelker, R. Hatz: *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [10] G. Meier, E. Sackmann, J. G. Grabmeier: *Applications of Liquid Crystals*, Springer, Berlin 1975.
- [11] W. Greubel, H. Krüger, U. Wolff, DOS 2163 606.
- [12] F. J. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 386.
- [13] E. Ruiz-Hitzky, J. M. Rojo, G. Lagaly, *Colloid Polym. Sci.* 263 (1985) 1025.
- [14] D. Demus, L. Richter: *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [15] J. Nehring, A. Saupe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 68 (1972) 1.

## Diels-Alder-Reaktionen an Carbenliganden: Ein Weg zu Olefin-Carben-Komplexen\*\*

Von Karl Heinz Dötz\*, Werner Kuhn, Gerhard Müller,  
Brigitte Huber und Helmut G. Alt

Carbenkomplexe mit ungesättigten Carbenliganden haben sich als vielseitige Synthesebausteine erwiesen<sup>[2]</sup>. Nach der Isolobal-Beziehung<sup>[3]</sup> zwischen einem Pentacarbonylmetall-Fragment ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) und einem Sauerstoffatom sind Alkenyl(alkoxy)carben-Komplexe als Acryl-ester-Analoga und somit als potentielle Dienophile bei der  $[4+2]$ Cycloaddition anzusehen<sup>[1, 4]</sup>.

Bei Raumtemperatur reagiert Pentacarbonyl[(isopropenylmethoxy)carben]chrom 1 mit Cyclopentadien zum *endo/exo*-Cycloaddukt 2a, b. Dabei wird die *endo*-Verbindung 2b bereits teilweise zum Olefin-Carben-Komplex 3 decarbonyliert.

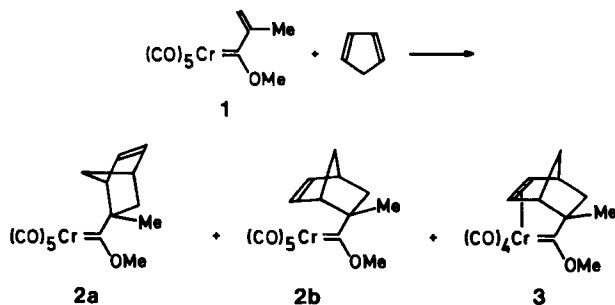
Die durch das  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gerüst ausgeübte Stereokontrolle zeigt sich in einem *endo/exo*-Verhältnis von  $(2b + 3)/2a = 60/40$ . Ein ähnliches Verhältnis ergibt der

[\*] Priv.-Doz. Dr. K. H. Dötz, Dr. W. Kuhn, Dr. G. Müller, B. Huber  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

[\*\*] Reaktionen von Komplexliganden, 26. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 25. Mitteilung: [1].

isolobale Methacrylsäuremethylester bei  $\text{AlCl}_3$ -katalysierter Reaktion<sup>[5]</sup>, während die unkatalysierte Reaktion die Aldersche *endo*-Regel bekanntermaßen schlecht erfüllt<sup>[6]</sup> und zu einer Umkehr der Produktverteilung führt<sup>[7]</sup>.



Der Olefin-Carben-Komplex **3** repräsentiert eine Verbindungsklasse, der bei der Diskussion des Mechanismus der Olefinmetathese<sup>[8]</sup> große Bedeutung zukommt. Nachdem bisher nur wenige isolierbare Verbindungen anderer Metalle bekannt sind<sup>[9]</sup>, liegt nunmehr die erste Chromverbindung vor. **3** ist vorzugsweise aus dem Isomerengemisch **2a, b** durch Erwärmen in guter Ausbeute zugänglich und läßt sich anschließend säulenchromatographisch vom unveränderten *exo*-Isomer **2a** abtrennen.

Die Struktur von **3**<sup>[10]</sup> belegt die Alken-Koordination des Olefin-Carben-Liganden an das  $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Fragment, die durch die *endo*-Stellung des Carben-Kohlenstoffatoms C1 am Norbornen-Gerüst ermöglicht wird (Abb. 1). Die

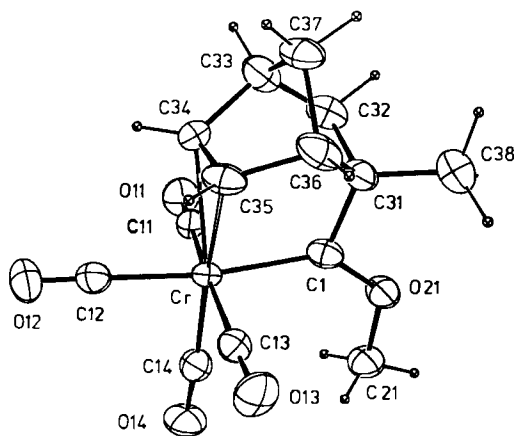


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichem Radius). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Cr-C1 2.017(3), Cr-C34 2.366(3), Cr-C35 2.286(3), Cr-C11 1.887(3), Cr-C12 1.902(3), Cr-C13 1.896(3), Cr-C14 1.842(3), Cr-C15 1.312(4), Cr-C16 1.523(4), Cr-C17 86.1(1), Cr-C18 79.2(1), Cr-C19 91.4(1), Cr-C20 168.8(1), Cr-C21 85.4(1), Cr-C22 102.8(1), Cr-C23 118.0(2), Cr-C24 134.0(2), Cr-C25 108.0(3).

Alkenfunktion ist dabei unsymmetrisch an das Metall gebunden; die  $\text{Cr-C}_{\text{Alken}}$ -Abstände von 2.286(3) und 2.366(3) Å<sup>[11]</sup> sind relativ lang<sup>[12]</sup>. Beides ist eine Konsequenz des starren Norbornen-Gerüsts und des geringen Abstandes von nur zwei Kohlenstoffatomen (C31, C36) zwischen den jeweils ans Chrom koordinierten Carben- und Alkenfunktionen. Die am Zentralmetall beobachtete Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie ist auf die Chelatstruktur zurückzuführen. Der Cr-C1-Abstand von 2.017(3) Å ordnet **3** unter die Komplexe mit kurzen  $\text{Cr-C}_{\text{Carben}}$ -Bindungen ein<sup>[13]</sup>.

## Arbeitsvorschriften

**2a, b:** Eine Lösung von 0.68 g (2.46 mmol) **1** [14] in 10 mL Cyclopentadien wird langsam von  $-60^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 4.5 h zieht man das Lösungsmittel ab und chromatographiert bei  $-30^\circ\text{C}$  an Kieselgel. Die schneller wandernde orangefarbene Zone enthält das Isomerengemisch **2a, b** (0.57 g, 68%); die folgende Fraktion liefert **3** (0.13 g, 17%). - **2a, b:** IR (Hexan):  $\tilde{\nu}(\text{C=O})=2061\text{ m}, 1983\text{ w}, 1960\text{ s (sh)}, 1953\text{ vs}, 1938\text{ s}$ ; MS:  $m/z$  342 ( $M^+$ ). - **2a:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta=6.21$  (m, 2 H, =CH), 5.03 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.50 (m, 1 H, CH), 2.82 (m, 3 H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.42 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.11 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta=371.7$  ( $C_{\text{Carben}}$ ), 224.2 (*trans*-CO), 217.6 (*cis*-CO), 140.9 (=CH), 135.1 (=CH), 73.1 ( $C_{\text{Quart}}$ ), 70.0 (OCH<sub>3</sub>), 51.7 (CH), 50.3 (CH<sub>2</sub>), 43.2 (CH), 42.4 (CH<sub>2</sub>), 26.7 (CH<sub>3</sub>). - **2b:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta=6.02$  (m, 2 H, =CH), 4.96 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.97 (m, 4 H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.44 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.37 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta=373.5$  ( $C_{\text{Carben}}$ ), 224.3 (*trans*-CO), 217.3 (*cis*-CO), 137.2 (=CH), 136.8 (=CH), 74.3 ( $C_{\text{Quart}}$ ), 69.3 (OCH<sub>3</sub>), 53.3 (CH), 47.2 (CH<sub>2</sub>), 43.9 (CH), 43.2 (CH<sub>2</sub>), 28.6 (CH<sub>3</sub>).

**3:** Durch eine auf  $55^\circ\text{C}$  erwärmte Lösung von 0.48 g (1.40 mmol) **2a, b** in 20 mL *tert*-Butylmethylether wird 64 h unter Rühren ein  $\text{N}_2$ -Strom geleitet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man bei  $-30^\circ\text{C}$  mit Hexan an Kieselgel. Zunächst wird unverändertes **2a** (0.22 g) eluiert; es folgt eine Fraktion, die orangefarbene Kristalle von **3** liefert (0.21 g, 88%). - IR (Hexan):  $\tilde{\nu}(\text{C=O})=2018\text{ s}, 1955\text{ s}, 1940\text{ vs}, 1905\text{ s}$ ; MS:  $m/z$  314 ( $M^+$ ). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta=6.27$  (m, 1 H, =CH), 5.58 (m, 1 H, =CH), 4.61 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.87 (m, 1 H, CH), 2.55 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.17 (m, 1 H, CH), 1.41 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 0.93 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta=363.6$  ( $C_{\text{Carben}}$ ), 238.0 und 226.9 (*trans*-CO), 226.2 und 224.4 (*cis*-CO), 102.4 (=CH), 95.2 (=CH), 69.5 ( $C_{\text{Quart}}$ ), 69.1 (OCH<sub>3</sub>), 60.4 (CH<sub>2</sub>), 53.6 (CH), 48.5 (CH<sub>2</sub>), 42.2 (CH), 21.6 (CH<sub>3</sub>).

Eingegangen am 2. Mai 1986 [Z 1755]

- [1] K. H. Dötz, W. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* 286 (1985) C 23.
- [2] Neuere Übersichten: K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 587; H. U. Reißig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1986) 22.
- [3] Vgl. F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 89.
- [4] W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6726; 106 (1984) 7565; W. D. Wulff, P.-C. Tang, K.-S. Chan, J. S. McCallum, D. C. Yang, S. R. Gilbertson, *Tetrahedron* 41 (1985) 5813.
- [5] T. Inukai, T. Kojima, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 2032.
- [6] Übersicht: H. Wollweber: *Diels-Alder-Reaktion*, Thieme, Stuttgart 1972.
- [7] J. A. Berson, Z. Hamlet, W. A. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 297.
- [8] Neuere Übersicht: K. J. Ivin: *Olefin Metathesis*, Academic Press, London 1983.
- [9] M. J. McGeary, T. L. Tonker, J. L. Templeton, *Organometallics* 4 (1985) 2102, zit. Lit.
- [10] **3** ist triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a=6.848(1)$ ,  $b=8.412(1)$ ,  $c=13.353(2)$  Å,  $\alpha=92.74(1)$ ,  $\beta=100.14(1)$ ,  $\gamma=111.21(1)^\circ$ ,  $V=700.7$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}=1.489$  g cm<sup>-3</sup> für  $Z=2$  bei  $-40^\circ\text{C}$ ,  $F(000)=324$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=8.1$  cm<sup>-1</sup>. 2468 unabhängige Reflexe, davon 2232 „beobachtet“ mit  $I>2.0\sigma(I)$ ,  $L_p$  und empirische Absorptionskorrektur ( $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega=1.4^\circ$ ,  $+h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ ,  $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max.}}=0.595$ ,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda=0.71069$  Å). Patterson-Methoden,  $R=0.042$ ,  $R_w=0.056$ ,  $w=[\sigma^2(F_o)+0.00013 F_o^2]^{-1}$  für 181 verfeinerte Parameter (anisotrop, H konstant,  $\Delta\rho_{\text{fin.}}=+0.99/-0.28$  e/Å<sup>3</sup>, SHELX 76). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51952, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] Vgl. Cr-C 2.168(8) und 2.185(6) Å in  $[\eta^2\text{-Maleinsäure}(\eta^6\text{-Mesitylen})\text{-Cr}(\text{CO})_2]$ : Yu. T. Struchkov, V. G. Andrianov, V. N. Setkina, N. K. Baranetskaya, V. I. Losilkina, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* 182 (1979) 213. Auch die Cr-C-Abstände zu den konjugierten Doppelbindungen in  $\eta^6$ -gebundenen Arenen sind generell kürzer; vgl. B. Rees, P. Coppens, *Acta Crystallogr. B* 29 (1973) 2515.
- [12] Mono-Alken-Komplexe von Chrom sind bisher nur vereinzelt bekannt. Bei den weitaus meisten strukturell charakterisierten Beispielen ist die koordinierte Doppelbindung Teil eines Chelatliganden wie in **3**; vgl. R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 953.
- [13] U. Schubert in K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 73 ff.; U. Schubert, *Coord. Chem. Rev.* 55 (1984) 261.
- [14] Darstellung analog K. H. Dötz, W. Kuhn, K. Ackermann, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1351.