

Tabelle 1. Elektronenbindungsenergien E_B [a] für die Komplexe (1)–(5).

	Cr2p _{1/2} [eV]	Cr2p _{3/2} [eV]	Linienbreite Cr2p _{3/2} [eV]	Cr3s [eV]	$\Delta E_{Cr3s/Cr3d}$ [eV]	Cr3p [eV]
(1a)	586.7	577.7	2.5	79.0 76.8	2.2	46.6
(1b) [b]						
(2b)	586.2	577.1	1.7	79.5 77.2	2.3	46.5
(2a)	586.8	577.3				
(3)	585.5	576.3	1.8	76.9	1	45.4
(4)	584.8	575.7	1.7	76.7	—	45.4
(5)	585.3	576.0	1.5	77.1	—	45.7
Cr-Metall	—	—	—	—	—	44.8 [10]

[a] Bezogen auf E_B (C1s) = 286.6 eV [3].[b] Zersetzung während der Messung (Bindungsenergien und Multiplettaufspaltung identisch mit CrF₃ [8]).

(Cr3d → C_nH_n, π*) der Liganden übertrifft ihren Donorcharakter (Cr3d,4s ← C_nH_n, π). Zum gleichen Ergebnis kommen neuere semiempirische^[11] und ab-initio^[12]-MO-Rechnungen. Betrachtet man die beiden isoelektronischen Komplexe (4) und (5), so weisen die größeren E_B (Cr)-Werte von (5) auf stärkere π*-Acceptoreigenschaften der unsymmetrischen Liganden-Kombination π-C₅H₅|π-C₇H₇ im Vergleich zur symmetrischen Kombination π-C₆H₆|π-C₆H₆ hin.

Die Cr-Bindungsenergien (2p_{1/2}, 2p_{3/2}, 3s, 3p) lassen ferner erkennen, daß (3), obwohl formal als Cr^I(d⁵)-Komplex beschreibbar, bezüglich der intramolekularen Ladungsverteilung eindeutig der Gruppe der Cr⁰-Komplexe angehört. Die Entfernung eines 3s-Elektrons aus einem paramagnetischen Molekül führt zu Zuständen verschiedener Spin-Multiplizität, die sich aufgrund verschiedener Werte für das Austausch-Integral in ihrer Energie unterscheiden (Multiplett-Aufspaltung).

In Tabelle 2 sind den ESCA-Multiplettaufspaltungen ΔE (Cr3s-3d) die entsprechenden ESR-Hyperfeinkopp-

Tabelle 2. Vergleich von ESR- und ESCA-Daten für die Komplexe (1)–(3).

	(2)	(1)	(3)
$a(^{53}\text{Cr})$ [G]	19.0	18.1	14.7
ΔE (Cr3s-3d) [eV]	2.3	2.2	<1
E_B (Cr2p _{1/2}) [eV]	586.8	586.7	585.5

lungskonstanten^[13] $a(^{53}\text{Cr})$ sowie die Bindungsenergien E_B (Cr2p_{1/2}) gegenübergestellt. Mit abnehmender Ladung am Zentralmetall, entsprechend zunehmender Delokalisierung des ungepaarten Cr3d_{z²}-Elektrons, verringern sich sowohl die ESR-Kopplungskonstanten als auch die ESCA-Multiplettaufspaltungen. Eine derartige Korrelation zwischen ΔE (Cr3s-3d) und $a(^{53}\text{Cr})$ erscheint plausibel, wenn man berücksichtigt, daß auch die isotrope Hyperfeinwechselwirkung des ungepaarten Elektrons in (1)–(3), welches überwiegend Cr3d_{z²}-Charakter besitzt^[9], von der Größe des Austauschintegrals zwischen 3d_{z²} und 3s abhängt, da Spindichte aus einem d-Orbital auf den Cr-Kernort nur durch Polarisierung innerer s-Schalen übertragen werden kann.

Eingegangen am 13. April 1973 [Z 845]

[1] S. Evans, J. C. Green u. S. E. Jackson, J. C. S. Faraday II 1972, 249.

[2] C. Nordling, Angew. Chem. 84, 144 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 83 (1972).

[3] R. Gleiter, R. Seeger, H. Binder, E. Fluck u. M. Cais, Angew. Chem. 84, 1107 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1028 (1972).

[4] G. S. Olah, G. D. Mateescu, L. A. Wilson u. M. H. Gross, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7231 (1970).

[5] E. O. Fischer u. S. Breitschaft, Angew. Chem. 75, 94 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 44 (1963).

[6] R. D. Fischer, Z. Naturforsch. 18a, 1373 (1963).

[7] C. S. Fadley in D. A. Shirley: Electron Spectroscopy. North Holland, Amsterdam 1972, S. 781.

[8] J. C. Carver, G. K. Schweitzer u. T. A. Carlson, J. Chem. Phys. 57, 973 (1972).

[9] R. Prins u. F. J. Reinders, Chem. Phys. Lett. 3, 45 (1969).

[10] D. N. Hendrickson, J. M. Hollander u. W. L. Jolly, Inorg. Chem. 9, 612 (1970).

[11] S. E. Anderson u. R. S. Drago, Inorg. Chem. 11, 1564 (1972).

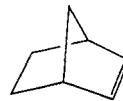
[12] M. M. Coutière, J. Demuinck u. A. Veillard, Theor. Chim. Acta 27, 281 (1972).

[13] Ch. Elschenbroich u. F. Gerson, J. Organometal. Chem. 49, 445 (1973).

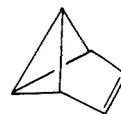
Cycloaddition an Benzvalen

Von Manfred Christl^[*]

Olefine mit gespannter Doppelbindung zeichnen sich in vielen Cycloadditionen durch eine hohe Reaktionsbereitschaft aus. Als Beispiele seien nur die Diels-Alder-Additionen^[1,2] und 1,3-dipolaren Cycloadditionen^[3] des Norbornens (1) erwähnt. Ähnliche sterische Verhältnisse wie in (1) bei vermutlich noch größerer Spannung liegen im Benzvalen (2)^[4] vor, so daß es eine vergleichbar gute dipolarophile und dienophile Aktivität aufweisen sollte. Die Frage ist: Wie verhält sich das Bicyclobutansystem?



(1)



(2)

Auflösen des stabilen 2,4,6-Trimethylbenzoxonitroxids^[5] in ätherischer (2)-Lösung erbrachte nach 15 h bei Raumtemperatur 98 % farbloses (3a), $F_p = 101-103^\circ\text{C}$ ^[6]. Über die Struktur gibt das ¹H-NMR-Spektrum Auskunft (Tabelle 1), das neben den Absorptionen des Mesitylrests die charak-

[*] Dr. M. Christl

Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

teristischen Signale der dem 2-Isoxazolinsystem^[7] angehörenden Protonen in 1- und 6-Position sowie ein 4-Protonen-Multipllett aufweist. Die Abwesenheit von Signalen olefinischer Protonen legt nahe, daß das Bicyclobutansystem unangetastet blieb.

Aus 3,4-Dihydroisochinolin-*N*-oxid und (2) bildete sich in einer Rohausbeute von 95% (7) [Fp=143–145°C (Zers.). NMR (CDCl₃): δ=7.15–7.60 (m, 4 arom. H), 5.05 (br. d, 3-H), J_{3,8}=7.6 Hz; 4.35 (br. d, 9-H), J_{8,9}=6.3 Hz; 2.75–3.60 (m, 5H), 2.00–2.75 (m, 4H)].

Tabelle 1. NMR-Signale der Verbindungen (3a), (3b), (4), (5), (6), (8) und (9); δ-Werte [ppm], TMS intern, Kopplungskonstanten in Hz.

Verb. Lösungsmittel	1-H	6-H	J _{1,6}	2-H	5-H	J _{2,5}	3-H	4-H	J _{3,4}	andere Protonen
(3a) CCl ₄	3.64 br. d	4.94 br. d	8.5		2.0	bis m		2.6		Mesityl: 6.78 (2H) br. s 2.27 (3 CH ₃) s
(3b) CCl ₄	3.79 br. d	4.98 br. d	7.9		2.48 br. s		2.05 u. 2.20 br. AB-System	≈ 9		C ₆ H ₅ : 7.1–7.9 m
(4) [a] CDCl ₃	3.89 m	4.56 m	9.2	2.58 u. 2.74 m		4.75	1.93 u. 2.19 m		9.1	2 C ₆ H ₅ : 6.6–8.0 m
(5) [b] CDCl ₃	4.13 m	5.00 m	9.1	2.67 u. 2.80 m		4.75	1.95 u. 2.13 m		8.9	C ₆ H ₅ : 6.8–7.4 m
(6) CCl ₄	[c]	5.00 m			[c]			[c]		9-H ₂ : 3.5–4.3 m
(8) CDCl ₃		3.14 br. s		2.85 m			2.03 u. 2.47 AB-System		9.5	2 OCH ₃ : 4.05 s
(9) [d] C ₆ H ₆	1.86 m			2.02 m			2.52 m	2.27 m	8.0	

[a] J_{2,3} ≈ J_{2,4} ≈ J_{3,5} ≈ J_{4,5} ≈ 1.8 Hz. Alle weiteren Kopplungskonstanten sind < 1.5 Hz.

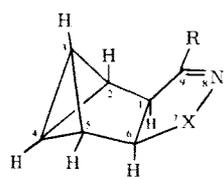
[b] J_{2,3} ≈ J_{2,4} ≈ J_{3,5} ≈ J_{4,5} ≈ 1.9 Hz.

[c] Von 1-H bis 5-H stammen ein Multipllett zwischen 1.5 und 2.3 (4 H) und ein Multipllett bei 2.66 (1 H).

[d] J_{2,3} = J_{3,5} = 1.05 Hz; J_{2,4} = J_{4,5} = 2.4 Hz.

Benzonitriloxid ergab nach der in-situ-Arbeitsweise^[8] mit (2) 88% (3b) (Fp=106–108°C. NMR s. Tabelle 1).

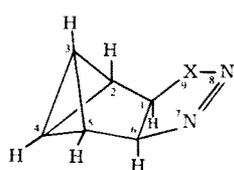
Diphenylnitrilimin^[9] nahm (2) in quantitativer Rohausbeute unter Bildung des gelblichen (4), Fp=171–173°C, auf. Im NMR-Spektrum (Tabelle 1) erscheinen die Signale von 1-H und 6-H in einem Bereich, der für 2-Pyrazolinprotonen^[7] typisch ist. Die Kopplungskonstanten der Protonen am Bicyclobutangerüst stimmen qualitativ gut mit jenen überein, die am Bicyclobutan selbst gefunden worden sind^[10].



(3a), X = O, R = Mesityl

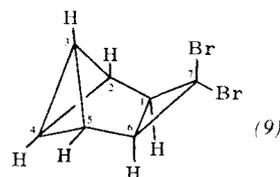
(3b), X = O, R = C₆H₅

(4), X = N-C₆H₅, R = C₆H₅



(5), X = N-C₆H₅

(6), X = CH₂

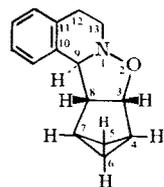


3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin lieferte mit (2) unter heftiger Stickstoffentwicklung 65% orangefarbenes (8), Fp=104–108°C. Im NMR-Spektrum (s. Tabelle 1) drückt sich die erwartete c_s-Symmetrie aus.

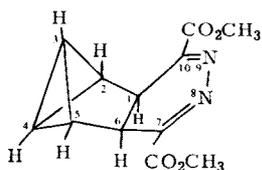
Dibromcarben^[11] addierte sich zu 19% an (2) zum flüssigen Quadricyclus (9), Kp=55–60°C (Bad)/0.1 Torr. Aus dem NMR-Spektrum (s. Tabelle 1) läßt sich die c_s-Symmetrie herleiten. Die Zuordnung stützt sich auf eine 0.4-Hz-Fernkopplung von 4-H zu 1-H und 6-H (M-Mechanismus^[12]), die 3-H wegen der ungünstigeren sterischen Anordnung der Bindungen nicht aufweist.

Die Einfachheit obiger Reaktionen macht ein breites Spektrum quadricyclischer Verbindungen zugänglich. Das hochgespannte Bicyclobutansystem sollte ihnen interessante Eigenschaften hinsichtlich ihrer Reaktivität verleihen, die gegenwärtig untersucht werden.

Eingegangen am 7. Mai 1973 [Z 846]



(7)



(8)

[1] K. Alder, *Experientia Suppl.* 11, 86 (1965).

[2] W. Dittmar, G. Heinrichs, A. Steigel, T. Troll u. J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1623.

[3] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 565 (1963).

[4] T. J. Katz, E. J. Wang u. N. Acton, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3782 (1971).

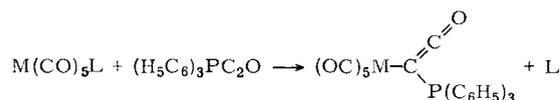
[5] C. Grundmann u. J. M. Dean, *J. Org. Chem.* 30, 2809 (1965).

- [6] Alle Cycloaddukte ergaben korrekte Elementaranalysenwerte und nach der osmotrischen Methode bestimmte Molmassen.
 [7] R. Sustmann, R. Huisgen u. H. Huber, Chem. Ber. 100, 1802 (1967).
 [8] R. Huisgen u. W. Mack, Chem. Ber. 105, 2805 (1972).
 [9] R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich u. H. Knupfer, Tetrahedron 17, 3 (1960).
 [10] K. Wüthrich, S. Meiboom u. L. C. Snyder, J. Chem. Phys. 52, 230 (1970).
 [11] P. S. Skell u. A. Y. Garner, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5430 (1956).
 [12] Vgl. A. Dieffenbacher u. W. v. Philipsborn, Helv. Chim. Acta 49, 897 (1966).

Phosphorylid-Komplexe von Metallen der VI. Nebengruppe als Quelle für Carbonylmethylen^[**]

Von Heinz Berke und Ekkehard Lindner^[*]

Phosphorylid-Komplexe^[1-5] sind wegen ihrer Labilität zu interessanten Umlagerungsreaktionen befähigt. Wir haben beobachtet, daß bei Einwirkung von Carbonylmethylentriphenylphosphoran^[6] auf die Hexacarbonyl-Komplexe der Metalle der VI. Nebengruppe – offenbar aufgrund zu geringer Basizität des resonanzstabilisierten Ylids – keine wittig-analogen Reaktionen^[2,4] stattfinden, sondern unter CO-Substitution Ylid-Komplexe gebildet werden. Im Falle von Chrom oder Wolfram geht man präparativ am besten von den photochemisch erzeugten Komplexen $M(CO)_5CH_3CN$ ^[7] aus:



M = Cr, W; L = CH₃CN

M = Mo; L = CO

M	Cr	Mo	W
	(1)	(2)	(3)
Fp (Zers.) [°C]	146	105	145

Zusammensetzung und Struktur der gelben, zum Teil schon in unpolaren Solventien löslichen neuen Ylid-Komplexe

Tabelle 1. Charakteristische IR-Frequenzen (in cm⁻¹) der Ylid-Komplexe (1)–(3).

Verbindung	$\nu(CO)$	$\nu_{as}(C_2O)$	$\nu_s(C_2O)$	Phase
$(H_5C_6)_3PC_2O$		2104 sst 2104 sst	1312 m	fest/KBr Lsg./CCl ₄
(1)	2051 st(A ₁) 1977 ss(B ₁) 1932 sst(E) 1904 st(A ₁)	2083 st		
(2)	2061 m-st(A ₁) 1985 s(B ₁) 1938 sst(E) 1906 st(A ₁)	2084 m-st	1310 m	fest/KBr Lsg./CCl ₄
(3)	2058 m-st(A ₁) 1953 Sch(B ₁) 1928 sst(E) 1903 st(A ₁)	2084 m-st	1314 m 1311 s	fest/KBr Lsg./CCl ₄ fest/KBr

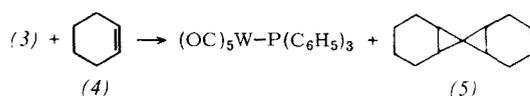
[*] Prof. Dr. E. Lindner und Dipl.-Chem. H. Berke
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität
 74 Tübingen I, Auf der Morgenstelle

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

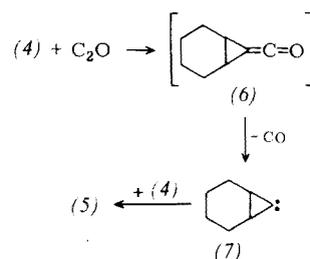
(1)–(3) ergeben sich aus Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung sowie den IR- und Massenspektren.

Die C₂O-Gruppe im Carbonylmethylentriphenylphosphoran ist vor allem durch die asymmetrische und symmetrische C₂O-Valenzschwingung charakterisiert (vgl. Tabelle 1). Bei Koordination des Liganden an Chrom, Molybdän oder Wolfram wird $\nu_{as}(C_2O)$ um ca. 20 cm⁻¹ nach niedrigen Frequenzen verschoben. Die langwellige Lage der CO-Valenzschwingungen der M(CO)₅-Gruppierung von (1)–(3) weist darauf hin, daß dem Ylid-Liganden erwartungsgemäß nur geringer π -Acceptorcharakter zukommt. Darauf ist auch seine leichte Austauschbarkeit durch Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid zurückzuführen, wie aus zeitabhängigen IR-Untersuchungen hervorgeht. In weniger polaren Solventien, wie CCl₄, bilden sich aus (1) und (2) Cr(CO)₆ bzw. Mo(CO)₆, sowie noch nicht identifizierte Produkte. Beim stabileren Wolfram-Komplex (3) beobachtet man den analogen Effekt erst oberhalb 50°C. Auch die durch Thermolysereaktionen charakterisierten Massenspektren weisen auf solche Umlagerungsreaktionen hin.

Als besonders hervorzuhebende Thermolyseprodukte treten M(CO)₅P(C₆H₅)₃ (M=Cr, Mo, W) und C₂O auf. Erwärmt man den Wolfram-Komplex (3) mit einem Carbenfänger, z. B. Cyclohexen (4), einige Stunden auf 110°C, so läßt sich W(CO)₅P(C₆H₅)₃ analysenrein isolieren ($\nu(CO)$: 2073 m, 1985 s, 1945 sst cm⁻¹; Lsg. in CCl₄); dünnstichtchromatographisch wurde daneben 7,7'-Spirobinorcan (5)^[8] erhalten.



Für die Bildung von (5) spricht insbesondere das Massenspektrum: Molekül-Ion bei m/e=176. Im IR-Spektrum treten keine olefinischen $\nu(C-H)$ - und $\nu(C=C)$ -Absorptionen, sondern nur mehr aliphatische C-H- und C-C-Valenzschwingungen auf. (5) entsteht wahrscheinlich aus dem Carben C₂O und (4)^[9] über ein instabiles Cyclohexanolenketen (6), das sich unter spontaner CO-Abspaltung in das Carben (7) umwandelt und so mit überschüssigem (4) weiterreagiert.



Arbeitsvorschrift:

3 mmol M(CO)₅CH₃CN (M=Cr, W) werden mit 906 mg (3 mmol) (C₆H₅)₃PC₂O in 50 ml siedendem Diäthyläther 3–4 Std. unter N₂ erhitzt. Man filtriert und extrahiert den Rückstand mit Äther. Nach Abziehen des Äthers aus der Lösung ergibt Chromatographie in Benzol unter N₂ an einer Al₂O₃-Säule (Akt. III) ein Eluat, das bei vermindertem Druck eingengt wird. Mit Petroläther im Überschuß bilden sich bei –30°C nadelförmige Kristalle der Ylid-Komplexe (1) oder (3), die nach der Isolierung im Vakuum getrocknet werden (Ausbeute 20–30%). Zur Dar-