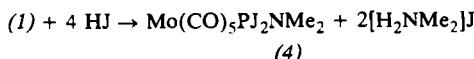


Einleiten von HCl-Gas in eine Pentan-Lösung des Komplexes (1) führt hingegen zu einem Gemisch von (1), $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PCl}(\text{NMe}_2)_2$, $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PCl}_2\text{NMe}_2$ und (3). Die Spaltungs methode (A) ermöglicht analog die Synthese von *trans*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PCl}_3)_2$ aus (2).

Um die Brauchbarkeit dieser erstmals an phosphansubstituierten Metallcarbonylen durchgeführten Spaltungsreaktion auch für die Darstellung von PBr_3 - und PJ_3 -Komplexen zu prüfen, setzten wir (1) mit HBr und HJ um. Die Reaktion mit HBr ergibt nach Methode (A) $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PBr}_3$ in ca. 50% Ausbeute. Mit HJ erhält man in Pentan bei -20°C in 30% Ausbeute ein Disubstitutionsprodukt:

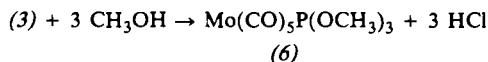


Wird die Reaktionstemperatur auf -5°C erhöht, so besteht ein nach 4 Std. isoliertes Substanzgemisch zu 70% aus (4) und zu 30% aus $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PJ}_3$ (5). Da sich der PJ_3 -Komplex (5) jedoch in Lösung bereits bei Raumtemperatur zersetzt, ist es bisher nicht gelungen, durch weitere Temperaturerhöhung eine weitergehende Umsetzung zu reinem (5) zu erzielen.

Die Reaktionsfähigkeit der Halogenwasserstoffe HX nimmt in der Reihenfolge $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HJ}$ zu. Daß die Reaktion mit HJ – im Gegensatz zu HCl und HBr – dennoch nicht quantitativ verläuft, wird hauptsächlich auf sterische Hinderung zurückgeführt.

Die spektroskopischen und physikalischen Eigenschaften der von uns dargestellten PX_3 -Komplexe stimmen mit früheren Angaben^[4,5] überein.

Von solchen PX_3 -Komplexen eignen sich vor allem diejenigen mit $\text{X} = \text{Cl}$, wegen der hohen Reaktivität der P–Cl-Bindung und der geringen Nucleophilie des Chlorid-Ions, ausgezeichnet zur Synthese weiterer Phosphan-Komplexe. Sie reagieren mit schwachen und schwächsten Basen unter Cl-Substitution. So verläuft die Umsetzung von (3) mit wasserfreiem Methanol bei Raumtemperatur nach:



Die Reaktion ist jedoch erst nach 3 Std. vollständig und somit wesentlich langsamer als die Methanolyse von freiem PCl_3 .

Da Aminophosphan-Komplexe im allgemeinen gut zugänglich und stabil sind, eröffnet sich damit ein neuer Syntheseweg für PX_3 -Komplexe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), welche ihrerseits zur Darstellung anderer Phosphan-Komplexe verwendet werden können.

Eingegangen am 2. Dezember 1970 [Z 342]

[*] Dr. M. Höfler und Dipl.-Chem. W. Marre
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln 41, Haedenkampstraße 2

[1] 1. Mitteilung der Reihe: Austauschreaktionen am komplexgebundenen Liganden von Elementen der V. Hauptgruppe.

[2] Th. Kruck, M. Höfler, H. Jung u. H. Blume, Angew. Chem. 81, 533 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 522 (1969).

[3] R. B. King, Inorg. Chem. 2, 936 (1963).

[4] R. Poilblanc u. M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. Fr. 1962, 1301.

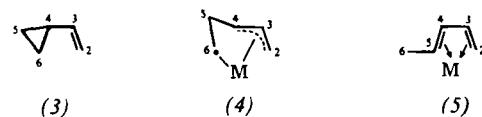
[5] E. O. Fischer u. L. Knauß, Chem. Ber. 102, 223 (1969).

Komplexbindung einer Vinylcyclopropan-Gruppe des Bullvalens über eine π -Allyl- und eine σ -Komponente an ein Übergangsmetall^[1]

Von Rudolf Aumann^[*]

Bei der Reaktion von Cyclopropan mit H_2PtCl_6 entsteht ein brauner Komplex^[2], der einen C_3 -Pt-Ring^[3] enthält. Analoge Ringsysteme mit Rhodium sind ebenfalls bekannt^[4]. Vinylcy-

clopropan (3)^[5] und Methylencyclopropan^[6] bilden stabile π -Allyl-Palladium-Komplexe, offensichtlich unter Ringöffnung der postulierten „Kantenkomplexe“^[7]. Aus Cyclopropylstyrol^[8] und Spiro[2.4]hepta-4,6-dien^[9] entstehen bei Einwirkung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ substituierte Dien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe. Von Mangan, Rhenium, Eisen und Iridium werden sehr stabile Cyclopropyl-Carbonyl-Komplexe beschrieben; die Manganverbindung ergibt bei der Decarbonylierung ein π -Allylderivat^[10].



Im folgenden wird über das erste Beispiel (2) der Komplexierung einer Vinylcyclopropan-Gruppe (3) über eine π -Allyl- und eine σ -Komponente (4) an eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit berichtet.

Frühere diesbezügliche Untersuchungen^[8] führten zur Isolierung von substituierten Butadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen (5). Die Zwischenstufe (4) konnte dabei nicht nachgewiesen werden, da die Wasserstoffatome der Methylenbrücke (C^5) in (4) leicht wandern. Die Gruppierung (4) erwies sich jedoch als äußerst stabil, wenn C^5 als Brückenkopf-C-Atom in ein polycyclisches System eingebaut ist, wie dies für den hier beschriebenen Komplex (2) zutrifft. (2), $F_p = 133-134^\circ\text{C}$, entsteht als Hauptprodukt bei der Reaktion von Bullvalen (1) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ^[11] neben sechs isomeren Komplexen der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ und einem Komplex $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$. Die Halbwertszeit für den thermischen Zerfall von (2) bei 135°C in n-Octan beträgt ca. 20 Std.

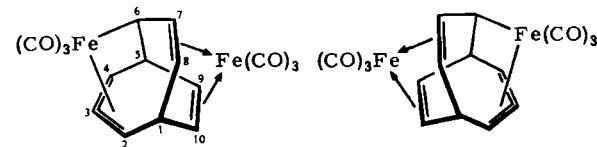


Abb. 1. Die Enantiomere der Verbindung (2).

Da (1) sowohl eine nichtkonjugierte Dien-Einheit als auch eine Vinylcyclopropan-Gruppe in der für die Komplexierung günstigen Anordnung enthält, können in Abhängigkeit vom verwendeten Metallsystem aus (1) sowohl 1,4-Dien-Komplexe als auch Vinylcyclopropan-Komplexe erhalten werden. An $\text{Mo}(\text{CO})_4$ - oder $\text{W}(\text{CO})_4$ -Gruppen wird das 1,4-Dien unter Erhaltung des Cyclopropanrings komplexbunden^[12]. An elektronenreicher Metalleinheiten wie $\text{Fe}(\text{CO})_3$ tritt Spaltung des Cyclopropanrings ein.

Störungsrechnungen am einfachen Hückel-Modell des Butadiens ergeben bei Vergrößerung des Abstands C^4-C^6 in (4) eine Energieabnahme der antibindenden und eine Energiezunahme der bindenden Orbitale. Dies bedeutet erhöhte Rückbindung vom Metall zum Ligand in (2) gegenüber Butadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (6). Experimentell läßt sich dies durch die Zunahme der ν_{CO} -Frequenzen im IR-Spektrum von (2) im Vergleich zu (6) nachweisen:

$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ in cm^{-1} (Hexan-Lösung)

(6): 2054, 1989, 1979

(2): (a) 2054, 1996, 1992;

(b) 2024, 1980, 1964.

$a = 2,3,4,6\text{-tetrahapto-Fe}(\text{CO})_3$

$b = 7,8,9,10\text{-tetrahapto-Fe}(\text{CO})_3$

Das CH-Gerüst von (2) wurde durch eine $^1\text{H-NMR}$ -Analyse mit Doppelresonanz- und „Tickling“-Experimenten aufgrund des beobachteten Kopplungsmusters bestimmt^[13]. Da die relative Lage der Resonanzsignale stark vom Lösungsmittel abhängt, wurden die Messungen sowohl in CS_2 - als auch in C_6H_6 -Lösung durchgeführt.

Die H-Atome H^2 , H^3 , H^4 bilden ein Allyl-System, dessen chemische Verschiebung^[14] $\text{H}^2 = 5.15$, $\text{H}^3 \approx \text{H}^4 \approx 5.4 \tau$ ^[15], den bei ähnlichen Komplexen beobachteten Werten entspricht^[16].

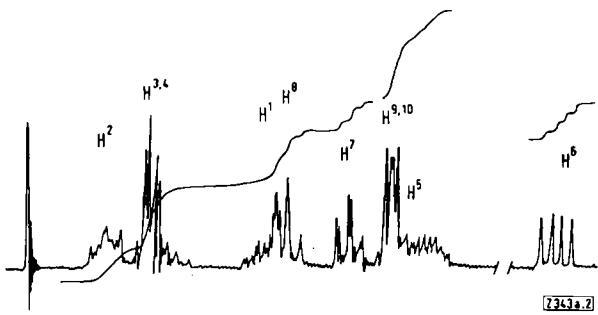


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von (2) in CS_2 -Lösung; 100 MHz; int. $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 4.70 \tau$.

H^2 ist stark mit $\text{H}^1 = 6.13 \tau$ ($J_{1,2} \approx 8.5 \text{ Hz}$), und $\text{H}^{3,4}$ stark mit $\text{H}^5 = 7.13 \tau$ gekoppelt. $\text{H}^{9,10} = 6.95 \tau$ koppeln mit H^1 und H^5 zu einem AA'CX-System ($J_{5,9} = 7.2 \text{ Hz}$; $J_{9,10} = 4.8 \text{ Hz}$; $J_{5,10} = J_{1,9} = 1.2 \text{ Hz}$; $J_{1,5} = 2.4 \text{ Hz}$)^[17]. Die gemessenen Kopplungskonstanten $J_{6,7} = J_{7,8} = J_{1,8} = 7.5 \text{ Hz}$ ($\text{H}^7 = 6.68$, $\text{H}^8 = 6.29 \tau$) stimmen gut mit erwarteten Werten überein. $J_{5,6} = 11.5 \text{ Hz}$ deutet auf einen kleinen Diederwinkel zwischen H^3 und H^6 und somit auf eine räumliche Annäherung von C^6 an das Allyl-System. $\text{H}^6 = 8.58 \tau$ ist erwartungsgemäß das durch das Metall am stärksten abgeschirmte Proton.

Die Enantiomere des bei der Synthese von (2) entstehenden Racemats sind auf der NMR-Zeitskala konfigurationsstabil.

Eingegangen am 18. Dezember 1970 [Z 343a]

[*] Dr. R. Aumann
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[1] 2. Mitteilung über Übergangsmetallkomplexe von $(\text{CH})_n$ -Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Ich danke Herrn Dr. D. Wendisch, Farbwerke Hoechst, für ^1H -NMR-Messungen bei 220 MHz, und der BASF, Ludwigshafen, für Cyclooctatetraen.

- 1. Mitteilung: R. Aumann, Angew. Chem. 82, 810 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 800 (1970).

[2] C. F. H. Tipper, J. Chem. Soc. 1955, 2045; D. M. Adams, J. Chatt, R. G. Guy u. N. Sheppard, Proc. Chem. Soc. (London) 1960, 179; J. Chem. Soc. 1961, 738.

[3] S. E. Binns, R. H. Cragg, R. D. Gillard, B. T. Heaton u. M. F. Pilbrow, J. Chem. Soc. A 1969, 1227.

[4] D. M. Roundhill, D. N. Lawson u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1968, 845; H. C. Volger, H. Hogeveen u. M. M. P. Gasbeek, J. Amer. Chem. Soc. 91, 218, 2137 (1969); L. Cassar, P. E. Eaton u. J. Halpern, ibid. 92, 3515 (1970); T. J. Katz u. S. A. Cerefice, ibid. 91, 2405, 6519 (1969).

[5] A. D. Ketley u. J. A. Braatz, J. Organometal. Chem. 9, P5 (1967); Chem. Commun. 1968, 169; T. Shono, T. Yoshimura, Y. Matsumura u. R. Oda, J. Org. Chem. 33, 876 (1968); R. G. Miller u. P. A. Pinke, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4500 (1968).

[6] R. Noyori u. H. Takaya, Chem. Commun. 1969, 525.

[7] W. J. Irwin u. F. J. McQuillin, Tetrahedron Lett. 1968, 1937; J. A. Roth, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6658 (1970).

[8] S. Sarel, R. Ben-Shoshan u. B. Kirson, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2517 (1965); R. Ben-Shoshan u. S. Sarel, Chem. Commun. 1969, 882.

[9] C. H. DePuy, V. M. Kobal u. D. H. Gibson, J. Organometal. Chem. 13, 266 (1968).

[10] M. I. Bruce, M. Z. Iqbal u. F. G. A. Stone, J. Organometal. Chem. 20, 161 (1969).

[11] Vgl. G. N. Schrauzer, P. Glockner, K. I. G. Reid u. I. C. Paul, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4479 (1970). Die Autoren isolieren bei dieser Reaktion Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-[Fe(CO)₃]₂ als einziges Reaktionsprodukt. Diese Verbindung wurde von uns unter ähnlichen Reaktionsbedingungen nur zu ca. 20% erhalten.

[12] Vgl. [1].

[13] Eine Röntgen-Strukturanalyse der Verbindung wird gegenwärtig von Dr. G. Huttner, München, durchgeführt.

[14] 5-proz. CS_2 -Lösung; 100 MHz; $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 4.70 \tau$.

[15] Anhand des Spektrums geschätzt.

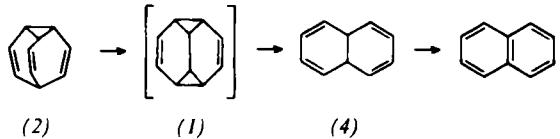
[16] R. Aumann, unveröffentlicht.

[17] Die Kopplungskonstanten wurden errechnet.

Ein stabiler Bis(tricarbonyleisen)-Komplex des Tetracyclo[4.4.0.0^{5,7}.0^{2,10}]deca-3,8-diens und dessen dynamisches Verhalten in Lösung^[1]

Von Rudolf Aumann^[*]

Tetracyclo[4.4.0.0^{5,7}.0^{2,10}]deca-3,8-dien (1) wurde von Schröder als Zwischenstufe bei der thermisch induzierten Umwandlung von Bullvalen (2) zu Naphthalin postuliert^[2] und kürzlich im photostationären Kohlenwasserstoff-Gemisch, das bei der Tieftemperatur-Photolyse von (2) entsteht, auf 40–50% angereichert^[3,4].



Wir berichten über einen stabilen, durch Komplexierung der beiden Vinylcyclopropan-Einheiten^[1] von (1) abgeleiteten Eisenkomplex (3), $\text{Fp} = 172^\circ\text{C}$, der bei der thermischen Reaktion von (2) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ neben sechs isomeren Verbindungen der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ und einer Verbindung $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ isoliert wurde^[1].

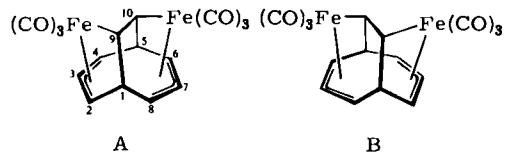


Abb. 1. Die Enantiomere A und B der Verbindung (3).

Das CH-Gerüst von (3) wurde durch ^1H -NMR-Messungen mit Doppelresonanz und unter Anwendung der üblichen Rechenverfahren analysiert.

Mößbauer-Messungen ergaben für beide Eisenatome die gleiche s-Elektronendichte am Kernort ($\text{IS} = 0.215 \pm 0.003 \text{ mm/s}$) und den gleichen Feldgradienten ($\text{QS} = 0.761 \pm 0.003 \text{ mm/s}$)^[6] und beweisen somit die Identität der chemischen Umgebung beider Eisenatome.

Bedingt durch die C_{2v} -Symmetrie des Moleküls, sind die NMR-Parameter von (3) paarweise äquivalent: $\text{H}^4 = \text{H}^8 = 5.29$, $\text{H}^2 = \text{H}^6 = 5.18$, $\text{H}^3 = \text{H}^7 = 5.66$, $\text{H}^1 = \text{H}^5 = 7.04$, $\text{H}^9 = \text{H}^{10} = 8.08 \tau$ ^[7]. Die H-Atome 2,3,4 und 6,7,8 zeigen bei 0°C im ^1H -NMR-Spektrum ein etwas verzerrtes Allylsystem. Die beobachteten Kopplungskonstanten $J_{2,3} = J_{6,7} = 8.0$, $J_{3,4} = J_{7,8} = 7.0$, $J_{1,2} = J_{5,6} = 7.0$ und $J_{4,5} = J_{1,8} = 8.0 \text{ Hz}$ sowie die chemischen Verschiebungen der Allylprotonen im NMR-Spektrum stimmen mit den bei ähnlichen Eisenkomplexen gefundenen Werten^[1,5] überein. Die chemische Verschiebung von $\text{H}^9,10$ kann bei entsprechendem CH-Gerüst gut durch eine Koordination von C^9 und C^{10} an das Metall erklärt werden, was zwangsläufig zu der in Abbildung 1 gezeigten Struktur führt.

Das von den H-Atomen 9,10 und 1,5 gebildete AA'XX'-System wurde rechnerisch analysiert. Die starke Vicinalkopplung $J_{1,9} = J_{5,10} = 10 \text{ Hz}$ deutet auf einen kleinen Diederwinkel zwischen H^1 und H^9 bzw. H^5 und H^{10} . Bei Betrachtung am Modell wird deutlich, daß dies eine räumliche Annäherung von C^9 an $\text{C}^{2,3,4}$ bzw. von C^{10} an $\text{C}^{6,7,8}$ bedeutet^[8].

Das bei 0°C gemessene ^1H -NMR-Spektrum von (3) ist ein Grenzspektrum, da weitere Temperaturniedrigung keine Änderung der Signalform bewirkt. Beim Erwärmen hingegen macht sich ein zunehmend rascher Austausch der magnetischen Umgebung von $\text{H}^2 \leftrightarrow \text{H}^4$ und $\text{H}^6 \leftrightarrow \text{H}^8$ durch eine Linienverbreiterung bemerkbar. Ab $\approx 45^\circ\text{C}$ kommt es zur Mittlung dieser Resonanzsignale (Abb. 2)^[10].

Das dynamische ^1H -NMR-Spektrum wird versuchsweise durch eine wechselseitige Umlagerung der Enantiomere A und B (Abb. 1) gedeutet. Von allen denkbaren Austauschprozessen ist dieser Vorgang mit der geringstmöglichen Änderung der