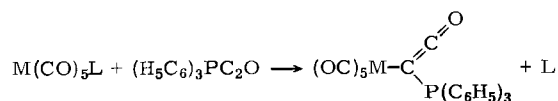


- [6] Alle Cycloaddukte ergaben korrekte Elementaranalysenwerte und nach der osmometrischen Methode bestimmte Molmassen.  
 [7] R. Sustmann, R. Huisgen u. H. Huber, Chem. Ber. 100, 1802 (1967).  
 [8] R. Huisgen u. W. Mack, Chem. Ber. 105, 2805 (1972).  
 [9] R. Huisgen, M. Seidel, G. Wällbillich u. H. Knapfer, 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. Phillipsborn, Helv. Chim. Acta 49, 897 (1966).

## Phosphorylid-Komplexe von Metallen der VI. Nebengruppe als Quelle für Carbonylmethylen<sup>[\*\*]</sup>

Von Heinz Berke und Ekkehard Lindner<sup>[\*]</sup>

Phosphorylid-Komplexe<sup>[1-5]</sup> sind wegen ihrer Labilität zu interessanten Umlagerungsreaktionen befähigt. Wir haben beobachtet, daß bei Einwirkung von Carbonylmethylentriphenylphosphoran<sup>[6]</sup> auf die Hexacarbonyl-Komplexe der Metalle der VI. Nebengruppe – offenbar aufgrund zu geringer Basizität des resonanzstabilisierten Ylids – keine wittig-analogen Reaktionen<sup>[2,4]</sup> 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  $M(CO)_5CH_3CN$ <sup>[7]</sup> aus:



M = Cr, W; L = CH<sub>3</sub>CN

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<sup>-1</sup>) 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 <sub>4</sub>
(1)	2051 st(A <sub>1</sub> ) 1977 ss(B <sub>1</sub> ) 1932 sst(E) 1904 st(A <sub>1</sub> )	2083 st		
(2)	2061 m-st(A <sub>1</sub> ) 1985 st(B <sub>1</sub> ) 1938 sst(E) 1906 st(A <sub>1</sub> )	2084 m-st	1310 m	fest/KBr Lsg./CCl <sub>4</sub>
(3)	2058 m-st(A <sub>1</sub> ) 1953 Sch(B <sub>1</sub> ) 1928 sst(E) 1903 st(A <sub>1</sub> )	2084 m-st	1314 m	fest/KBr Lsg./CCl <sub>4</sub>
			1311 s	fest/KBr

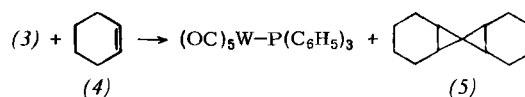
[\*] Prof. Dr. E. Lindner und Dipl.-Chem. H. Berke  
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität  
 74 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

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

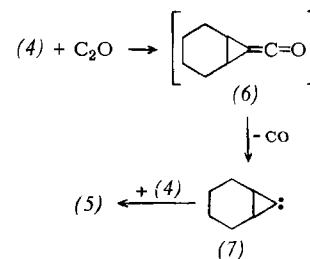
(1)–(3) ergeben sich aus Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung sowie den IR- und Massenspektren.

Die C<sub>2</sub>O-Gruppe im Carbonylmethylentriphenylphosphoran ist vor allem durch die asymmetrische und symmetrische C<sub>2</sub>O-Valenzschwingung charakterisiert (vgl. Tabelle 1). Bei Koordination des Liganden an Chrom, Molybdän oder Wolfram wird  $\nu_{as}(C_2O)$  um ca. 20 cm<sup>-1</sup> nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Die langwellige Lage der CO-Valenzschwingungen der M(CO)<sub>5</sub>-Gruppierung von (1)–(3) weist darauf hin, daß dem Ylid-Liganden erwartungsgemäß nur geringer  $\pi$ -Acceptorcharakter zukommt. Darauf ist auch seine leichte Austauschbarkeit durch Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid zurückzuführen, wie aus zeitabhängigen IR-Untersuchungen hervorgeht. In weniger polaren Solventien, wie CCl<sub>4</sub>, bilden sich aus (1) und (2) Cr(CO)<sub>6</sub> bzw. Mo(CO)<sub>6</sub> 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)<sub>5</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (M = Cr, Mo, W) und C<sub>2</sub>O auf. Erwärmt man den Wolfram-Komplex (3) mit einem Carben-Fänger, z. B. Cyclohexen (4), einige Stunden auf 110°C, so läßt sich W(CO)<sub>5</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> analysenrein isolieren ( $\nu(CO)$ : 2073 m, 1985 s, 1945 sst cm<sup>-1</sup>; Lsg. in CCl<sub>4</sub>); dünnstschichtchromatographisch wurde daneben 7,7'-Spirobinorcan (5)<sup>[8]</sup> 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 C<sub>2</sub>O und (4)<sup>[9]</sup> 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)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>CN (M = Cr, W) werden mit 906 mg (3 mmol) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PC<sub>2</sub>O in 50 ml siedendem Diäthyläther 3–4 Std. unter N<sub>2</sub> erhitzt. Man filtriert und extrahiert den Rückstand mit Äther. Nach Abziehen des Äthers aus der Lösung ergibt Chromatographie in Benzol unter N<sub>2</sub> an einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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-

stellung der Molybdän-Verbindung (2) erhitzt man 2.64 g (10 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und 3.02 g (10 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}_2\text{O}$  in 50 ml Benzol 4 Std. unter  $\text{N}_2$  auf  $80^\circ\text{C}$ . Nach Abziehen des Lösungsmittels wird überschüssiges  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  durch Sublimation im Hochvakuum entfernt. Reinigung des Produktes wie bei (1) und (3).

Eingegangen am 19. März, ergänzt am 16. April 1973 [Z 847]

- [1] J. C. Kotz u. D. G. Pedrotty, *J. Organometal. Chem.* 22, 425 (1970); D. Cashman u. F. Lalor, *ibid.* 32, 351 (1971).  
 [2] W. C. Kaska, D. K. Mitchell u. R. F. Reichelderfer, *J. Organometal. Chem.* 47, 391 (1973).  
 [3] F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel u. W. Stempfle, *Isr. J. Chem.* 10, 293 (1972).  
 [4] A. Greco, *J. Organometal. Chem.* 43, 351 (1972).  
 [5] K. A. O. Starzewski, H. tom Dieck, K. D. Franz u. F. Hohman, *J. Organometal. Chem.* 42, C 35 (1972); H. Alper u. R. A. Partis, *ibid.* 44, 371 (1972); F. R. Kreißl, C. G. Kreiter u. E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 84, 679 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 643 (1972).  
 [6] G. H. Birum u. C. N. Matthews, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3842 (1968).  
 [7] W. Strohmeier u. K. Gerlach, *Z. Naturforsch.* 15b, 622 (1960); W. Strohmeier u. G. Schönauer, *Chem. Ber.* 94, 1346 (1961).  
 [8] W. R. Moore u. H. R. Ward, *J. Org. Chem.* 21, 2073 (1960).  
 [9] C. Willis u. K. D. Bayes, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 3203 (1966).

## CIDNP-Beweis für das unterschiedliche Verhalten von Singulett- und Triplett-Radikalpaaren bei der Photo-Claisen-Umlagerung

Von Waldemar Adam, Hanns Fischer, Hans-Jürgen Hansen, Heinz Heimgartner, Hans Schmid und Hans-Rudolf Waespe<sup>[\*]</sup>

Das Auftreten von *m*-Produkt<sup>[1]</sup> neben den üblichen *o*- und *p*-Produkten<sup>[2]</sup> bei der Photo-Claisen-Umlagerung bietet die einzigartige Gelegenheit, die Möglichkeit des unterschiedlichen Verhaltens von Triplett- und von Singulett-Radikalpaar-Kombinationen zu überprüfen. Ein solches Verhalten könnte auf den Phasen der Spindichte Verteilung<sup>[3]</sup> der beteiligten Radikalpaare beruhen. Als Folge davon könnte zumindest im Prinzip die Notwendigkeit einer Entweichreaktion in der Radikalpaar-Theorie der chemisch induzierten dynamischen Kern-Polarisation (CIDNP)<sup>[4]</sup> entfallen.

Wir zeigen hier, daß die Photo-Claisen-Umlagerung von *p*-Kresyl- $\beta$ -methallyläther (1) wie die verwandte Photo-Fries-Umlagerung<sup>[5]</sup> in der Tat über intermediäre Radikalpaare verläuft und machen deutlich, daß der Nachweis von Triplett-Stößen, die *m*-, und von Singulett-Stößen, die *o*- und *p*-Kopplungsprodukte ergeben, ein unterschiedliches Verhalten von Singulett- und von Triplett-Radikalpaaren widerspiegelt.

[\*] Prof. Dr. W. Adam [\*\*]  
 Department of Chemistry, University of Puerto Rico,  
 Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

Prof. Dr. H. Fischer  
 Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
 CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

Dr. H.-J. Hansen, Dr. H. Heimgartner, Prof. Dr. H. Schmid  
 und Dipl.-Chem. H.-R. Waespe  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

[\*\*] Korrespondenzautor. – W. A. dankt der John Simon Guggenheim Memorial Foundation für ein Stipendium, das ihm ein Forschungsjahr an der Universität Zürich ermöglichte.

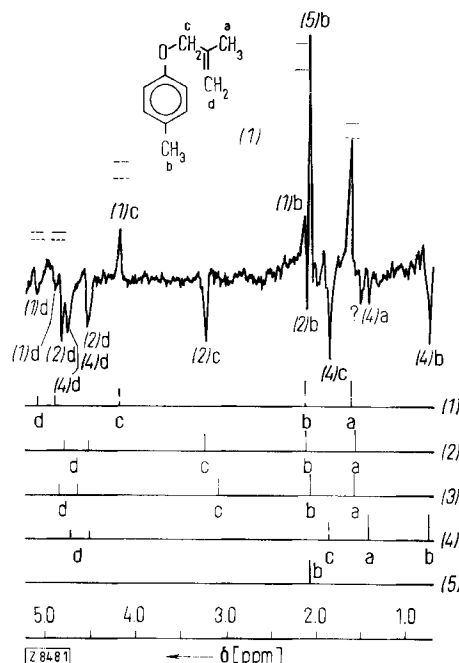
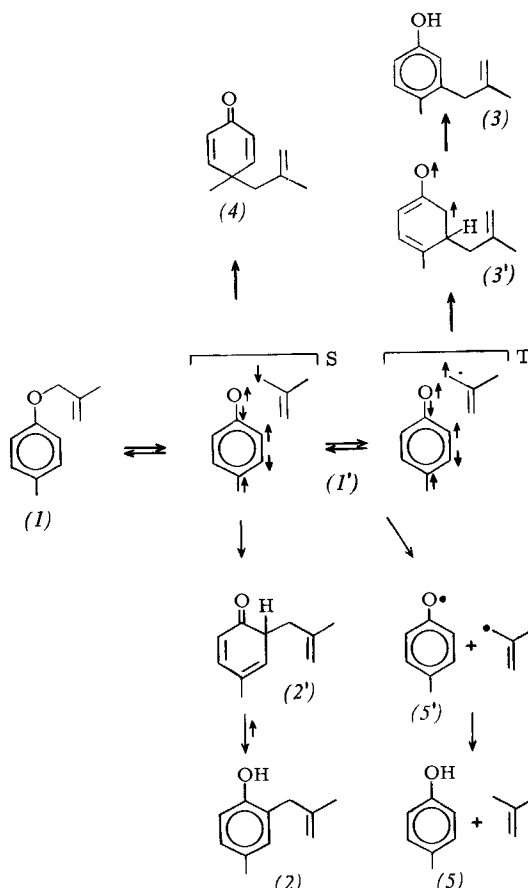


Abb. 1. CIDNP-Effekte bei der Photo-Claisen-Umlagerung von *p*-Kresyl- $\beta$ -methallyläther (1) in Benzol. Die Querstriche über dem Polarisationspektrum von (1) kennzeichnen die Intensität der Signale vor (—) und nach (---) der Bestrahlung. Die Längsstriche im unteren Teil der Abbildung geben die Lage der Signale der authentischen Produkte (1)–(5) wieder (Standard TMS). (1)d, (2)d usw. bedeuten  $\text{H}^d$  von (1),  $\text{H}^d$  von (2) usw.

Beim Bestrahlen einer benzolischen Lösung von (1) in einem Quarzröhrchen, das sich direkt in einem Varian-HA-100D-NMR-Spektrometer befand, mit dem ungefilterten



Schema 1. Radikal-Käfig-Mechanismus der Photo-Claisen-Umlagerung von *p*-Kresyl- $\beta$ -methallyläther (1).