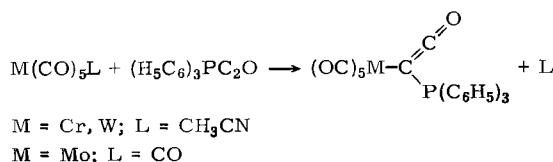


- [6] Alle Cycloaddukte ergaben korrekte Elementaranalysenwerte und nach der osmotometrischen Methode bestimmte Molmassen.
 [7] R. Sustmann, R. Huisgen u. H. Huber, *Chem. Ber.* 100, 1802 (1967).
 [8] R. Huisgen u. W. Mack, *Chem. Ber.* 105, 2805 (1972).
 [9] R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich u. 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. Philipshorn, *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	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

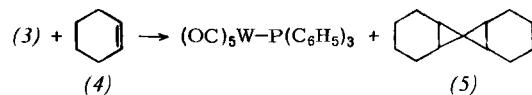
Tabelle 1. Charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) der Ylid-Komplexe (1)–(3).

Verbindung	$\nu(CO)$	$\nu_{as}(C_2O)$	$\nu(C_2O)$	Phase
(1)	$(H_5C_6)_3PC_2O$	2104 sst 2104 sst	1312 m	fest/KBr Lsg./ CCl_4
	2051 st(A_1) 1977 ss(B_1) 1932 sst(E) 1904 st(A_1)	2083 st		
			1310 m	fest/KBr Lsg./ CCl_4
	2061 m-st(A_1) 1985 s(B_1) 1938 sst(E) 1906 st(A_1)	2084 m-st		
(2)				
	2058 in-st(A_1) 1953 Sch(B_1) 1928 sst(E) 1903 st(A_1)	2084 m-st	1314 m	fest/KBr Lsg./ CCl_4
			1311 s	fest/KBr
(3)				

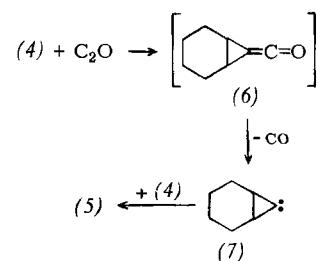
[*] Prof. Dr. E. Lindner und Dipl.-Chem. H. Berke
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität
 74 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle
 [[*]] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(1)–(3) ergeben sich aus Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung sowie den IR- und Massenspektren. Die C_2O -Gruppe im Carbonylmethylentriphenylphosphoran ist vor allem durch die asymmetrische und symmetrische C_2O -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 CCl_4 , 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 $M(CO)_5P(C_6H_5)_3$ ($M = Cr, Mo, W$) und C_2O auf. Erwärmst man den Wolfram-Komplex (3) mit einem Carben-Fänger, z. B. Cyclohexen (4), einige Stunden auf 110°C , so läßt sich $W(CO)_5P(C_6H_5)_3$ analysenrein isolieren ($\nu(CO)$: 2073 m, 1985 s, 1945 sst cm^{-1} ; Lsg. in CCl_4); dünnenschichtchromatographisch wurde daneben 7,7'-Spirobinorcaran (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 C_2O und (4)^{[[9]]} über ein instabiles Cyclohexanylenketen (6), das sich unter spontaner CO-Abspaltung in das Carben (7) umwandelt und so mit überschüssigem (4) weiterreagiert.



Arbeitsvorschrift:

3 mmol $M(CO)_5CH_3CN$ ($M = Cr, W$) werden mit 906 mg (3 mmol) $(C_6H_5)_3PC_2O$ in 50 ml siedendem Diäthyläther 3–4 Std. unter N_2 erhitzt. Man filtriert und extrahiert den Rückstand mit Äther. Nach Abziehen des Äthers aus der Lösung ergibt Chromatographie in Benzol unter N_2 an einer Al_2O_3 -Säule (Akt. III) ein Eluat, das bei verminderter Druck eingeengt 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) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_2\text{O}$ in 50 ml Benzol 4 Std. unter N_2 auf 80°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. Schrot, 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. Kreifl, 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^{1*}

Das Auftreten von *m*-Produkt^[1] neben den üblichen *o*- und *p*-Produkten^[2] 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 SpindichteVerteilung^[3] 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)^[4] entfallen.

Wir zeigen hier, daß die Photo-Claisen-Umlagerung von *p*-Kresyl- β -methallylather (1) wie die verwandte Photo-Fries-Umlagerung^[5] 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.

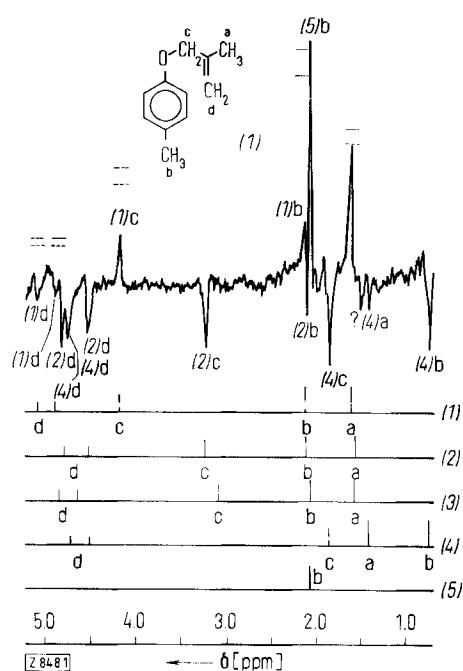
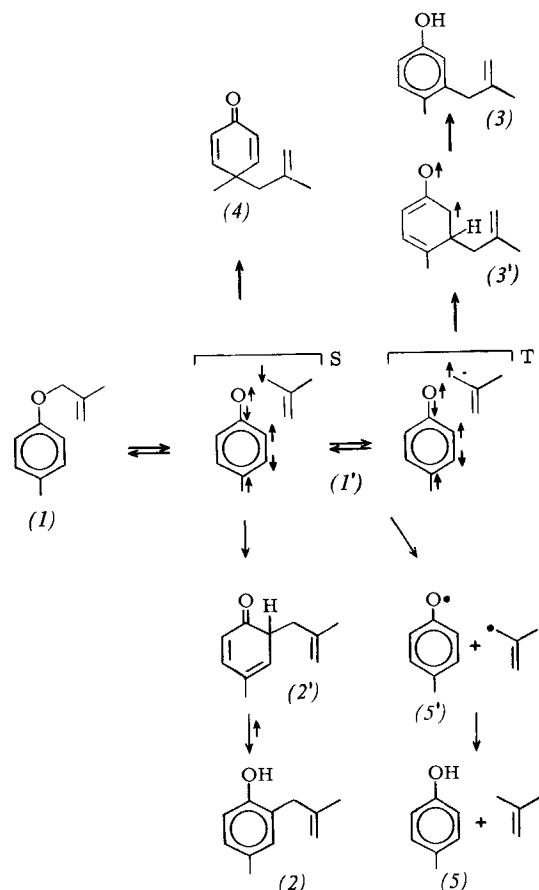


Abb. 1. CIDNP-Effekte bei der Photo-Claisen-Umlagerung von *p*-Kresyl- β -methallylather (1) in Benzol. Die Querstriche über dem Polarisationspektrum von (1) kennzeichnen die Intensität der Signale vor (—) und nach (—) der Bestrahlung. Die Längsstriche im unteren Teil der Abbildung geben die Lage der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

Beim Bestrahen 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- β -methallylather (1).