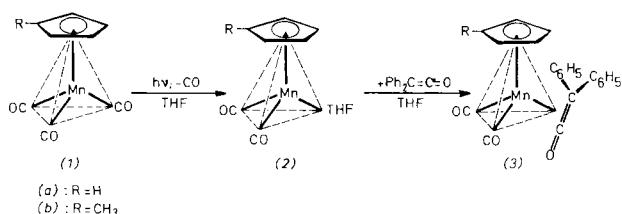


Erste π -Diphenylketen-Carbonyl-Übergangsmetall-Komplexe

Von Wolfgang Anton Herrmann^[*]

Die bekannten Reaktionen von Ketenen mit Carbonyl-Übergangsmetall-Komplexen verlaufen unter Desoxygenierung und/oder Decarbonylierung des Ketens und ergeben zumeist mehrkernige Metall-Derivate^[1]. Andererseits kommt katalytisch wirksamen Schwermetall-Verbindungen in der Chemie der Ketene immer größere Bedeutung zu^[2]. Die ersten Carbonyl-Übergangsmetall-Komplexe, in denen die Strukturseinheit des Diphenylketens unverändert als Ligand enthalten ist, konnten nun synthetisiert werden.



Durch Reaktion der aus (1a) bzw. (1b) photochemisch erzeugten THF-Komplexe (2a) bzw. (2b) mit Diphenylketen im Molverhältnis 1:1 bilden sich in hoher Ausbeute Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(diphenylketen)mangan (3a) sowie Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)(diphenylketen)mangan (3b).

Die Zusammensetzung der monomeren, diamagnetischen Produkte (3a) und (3b) wurde durch Elementaranalyse sowie spektroskopisch gesichert; die gelben, kristallinen Komplexe sind luftbeständig und zersetzen sich im geschlossenen Röhrchen bei 90 bzw. 93°C.

samt drei CO-Gruppen; eine davon wird aus dem komplexierten Diphenylketen entfernt, vermutlich unter Bildung eines Diphenylcarben-Metall-Fragments. – Im 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum von (3a) erscheint neben dem scharfen Singulett für den η -Cyclopentadienyl-Liganden das etwas breitere Signal der Phenylprotonen. Das im Vergleich zur Ausgangsverbindung (1a) im Spektrum von (3a) signifikant nach höherem Feld verschobene C₅H₅-Signal spricht für eine Übertragung von Ladungsdichte im Sinne Keten→Metall^[3] und macht eine Bindung des Ketens über die Carbonylfunktion an das Mn-Atom wegen der hohen Elektronegativität des O-Atoms unwahrscheinlich.

Für die Formulierung der neuen Verbindungen als π -Olefin-Komplexe spricht auch das Reaktionsverhalten: Während die Cycloaddition von Cyclopentadien an freies Diphenylketen in siedendem Hexan nach 2 h vollständig ist^[4], reagieren (3a) und (3b) unter diesen Bedingungen nur sehr langsam. Mit Triphenylphosphoran lässt sich hingegen der Keten-Ligand in Hexan bei 60°C unter Bildung von (C₅H₄R)Mn(CO)₂[P(C₆H₅)₃]^[5] abspalten (10 h). Bei der Druckreaktion von (3a) mit Äthylen (55 atm, 80°C, 12 h) in Benzol wird Diphenylketen gegen das Olefin ausgetauscht; es entsteht mit 21% Ausbeute Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-äthylen)mangan^[6].

Arbeitsvorschrift:

Zur durch UV-Bestrahlung hergestellten Lösung von 10 mmol C₅H₅Mn(CO)₂THF (2a) oder CH₃—C₅H₄Mn(CO)₂THF (2b)^[7] in 50 ml Tetrahydrofuran (Schutzgas N₂) werden bei Raumtemperatur unter Rühren 10 mmol (1.8 ml) Diphenylketen^[8] gegeben. Nach 2 h wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt, der tiefrote, ölige Rückstand mit 5 ml Benzol verrührt und an Al₂O₃ (Woelm, Akt. I; wassergekühlte Säule) chromatographiert. (1a) bzw. (1b) sowie unumgesetz-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Komplexe (1a), (3a) und (3b).

	v(M)—C≡O [cm ⁻¹]	IR v(C)—C=O [cm ⁻¹]	¹ H-NMR τ(C ₅ H ₄ —R) (ppm gegen i-TMS; in [D ₆]-Aceton)	τ(C ₆ H ₅)	τ(CH ₃)
(1a) [3]	2026 sst (A ₁)	1935 sst (E)	—	5.04	—
(3a) [a]	1999 sst (A ₁)	1946 sst (B ₁)	1787 m, br	5.45	≈ 2.8
(3b) [a]	1996 sst (A ₁)	1943 sst (B ₁)	1750 m, br	5.67	≈ 2.7 8.07

[a] v(M)—C≡O-Frequenzen in n-Hexan, v(C)—C=O-Frequenzen in KBr.

Die IR-Spektren (Tabelle 1) weisen zwei nahezu gleich intensive Banden im Valenzschwingungsbereich metallgebundener Carbonyl-Gruppen auf. Die Aufhebung der kumulativen Konjugation in der Keten-Gruppierung als Folge der π -Konjugation an das Zentralmetall bewirkt eine langwellige Verschiebung der Bande v_{as}(C=C)=O, die für freies Diphenylketen bei 2093 cm⁻¹ (n-Hexan) erscheint. – Die Massenspektren von (3a) und (3b) (70 eV; Direkteinlaß: 75 bzw. 85°C) weisen auf zwei synchrone Fragmentierungsprozesse hin: Neben der Abspaltung des Diphenylketen-Liganden vom Molekül-Ion beobachtet man auch die schrittweise Eliminierung von insge-

tes Diphenylketen werden mit Benzol, (3a) bzw. (3b) mit Diäthyläther als hellgelbe Zonen eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rückstands aus n-Hexan/Diäthyläther (5:2) bei -35°C erhält man 2.1 g (58%) (3a) bzw. 2.0 g (53%) (3b) als gelbe Kristalle.

Eingegangen am 15. November 1973 [Z 992]

[1] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, Chem. Commun. 1966, 444; J. Chem. Soc. A 1968, 1282.

[2] P. Hong, K. Sonogashira u. N. Hagiwara, Tetrahedron Lett. 1971, 1105; D. A. Young, Inorg. Chem. 12, 482 (1973).

[3] M. Herberhold u. Ch. Jablonski, Chem. Ber. 102, 778 (1969).

[4] H. Staudinger, Liebigs Ann. Chem. 356, 94 (1907).

[5] R. S. Nyholm, S. S. Sandhu u. M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. A 1963, 5916.

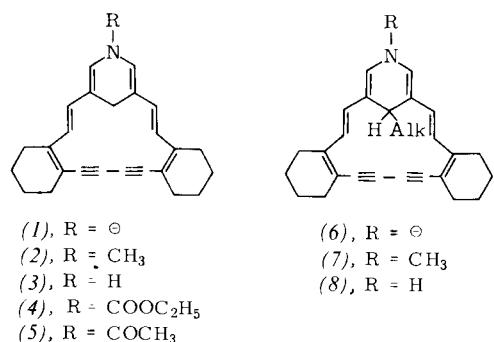
[*] Dr. W. A. Herrmann
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg 1, Universitätsstraße 31

- [6] H. P. Kögler u. E. O. Fischer, Z. Naturforsch. 15b, 676 (1960).
[7] M. Herberhold, Dissertation, Universität München 1963.
[8] H. Staudinger, Ber. Deut. Chem. Ges. 44, 1619 (1911); L. A. Feiler, Dissertation, Universität München 1967.

Synthese überbrückter „Didehydrooxa“- und „-thia[17]annulene“, diatropen Furan- bzw. Thiophen-Homologer^{[1][***]}

Von Julian M. Brown und Franz Sondheimer^[*]

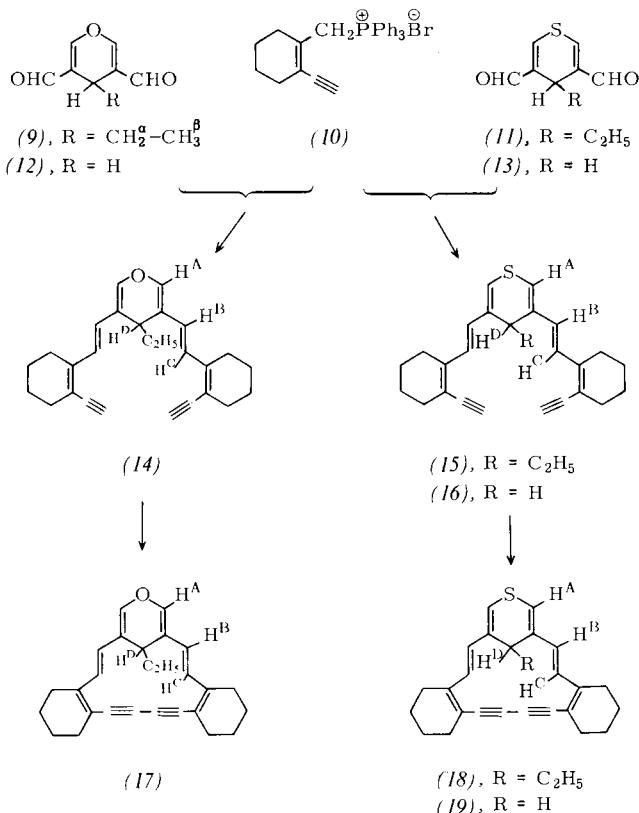
Die methylen-überbrückten „Didehydroaza[17]annulene“^[**] (1) bis (5) sind vor kurzem synthetisiert worden^[1, 2]. In diesen diatropen 18π-Elektronensystemen nimmt die Stärke des Ringstroms [(1)>(2)>(3)>(4)>(5)] mit zunehmender Elektronegativität des N-Substituenten ab. Die Derivate (6) bis (8) mit Alkylgruppen im π-Elektronen-Innenraum wurden ebenfalls dargestellt^[1, 3]. Auf dem gleichen Weg wie diese Aza[17]annulen-Derivate ließen sich nun die diatropen Sauerstoff- (17) und Schwefel-Analoga (18) und (19) synthetisieren, die wir benötigten, um den Einfluß von Heteroatomen auf den Ringstrom in überbrückten Hetero[17]-annulenen zu untersuchen. (Darstellung der paratropen und atropen S-Oxide von (18) und (19) s.^[4].)



Die Wittig-Reaktion von 4-Äthyl-4*H*-pyran-3,5-dicarbaldehyd (9)^[5] und 2 Äquivalenten des Phosphoniumsalzes (10)^[6] in Dimethylformamid mit Lithiummäthanolat in Äthanol bei 90°C führte zu ca. 10% des *trans, trans*-Isomeren (14), eines blaßgelben Öls^[7]. Die oxidative Kupplung von (14) mit Kupfer(II)-acetat bei 55–60°C in mäßig verdünnter Pyridin-Lösung ergab die Verbindung (17), ein überbrücktes „Didehydrooxa[17]annulen“ [Gesamtausbeute 4% bez. auf (9)]. (17) bildet gelbe Kristalle vom $\text{Fp} = 167\text{--}168^\circ\text{C}$ (Zers.); λ_{\max} (Cyclohexan) = 260 Sch ($\varepsilon = 8700$), 305 Sch (45000), 312 (47000), 365 (6100), 386 (6900), 405 nm (6100).

Das Thiopyran-Derivat (11), $\text{Fp} = 98\text{--}99^\circ\text{C}$, wurde in 20% Ausbeute durch Hydrolyse von (9) mit $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ ^[8] in wäßrigem Äthanol und anschließende Behandlung mit Phosphorpentasulfid in siedendem Toluol dargestellt. Die Wittig-Reaktion von (11) mit (10) zu (15) und die Kupplung dieses Produkts (20% Ausbeute, gelbes Öl), wie oben ergaben das überbrückte „Didehydrothia[17]annulen“ (18) [Ge-

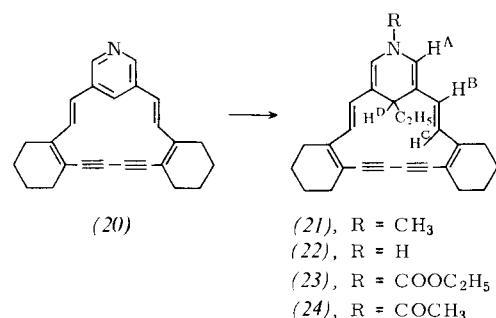
samtausbeute 13% bez. auf (11)]. (18) bildet orange-gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 212\text{--}214^\circ\text{C}$ (Zers.); λ_{\max} (CHCl_3) = 268



($\varepsilon = 14500$), 331 (54000), 361 (20800), 398 Sch (9400), 420 Sch nm (6700).

Ausgangsmaterial für die Synthese des Thia[17]annulens (19) mit unsubstituierter Brücke war das Thiopyran (13), $\text{Fp} = 169^\circ\text{C}$, das in 1–6% Ausbeute durch Ozonolyse von Norbornadien in Aceton bei -45°C (Aufarbeitung mit Dimethylsulfid) und anschließende Behandlung mit Phosphorpentasulfid in siedendem Toluol dargestellt wurde^[9]. Durch Wittig-Reaktion von (13) mit (10) wie oben erhielten wir 45% (16) als blaßgelbe Kristalle^[10], deren oxidative Kupplung zu 85% des gelben, kristallinen Thia[17]annulens (19)^[10] führte; λ_{\max} (CHCl_3) = 265 Sch ($\varepsilon = 13500$), 333 (57000), 365 (26000), 403 nm (9900).

Für den Vergleich mit (17) und (18) wurden die Aza[17]annulene (21) bis (24) mit äthylsubstituierter Brücke benötigt. (21)^[3] und (22)^[11] sind bereits bekannt; (23)^[10] und (24)^[10]



erhielten wir aus dem Pyridin-Derivat (20)^[12] in ca. 50% Ausbeute durch Reduktion in Tetrahydrofuran mit Äthyllithium (1 M in Benzol) bei -20°C und folgende direkte Behandlung mit Äthylchlorformiat bzw. Acetylchlorid^[11].

[*] J. M. Brown [**] und Prof. Dr. F. Sondheimer
Chemistry Department, University College
Gordon Street, London WC1H 0AJ (England)

[**] J. M. B. dankt der Australian National University für ein Reisestipendium.

[***] Zu den Trivialnamen der Art „Dehydroannulen“ s. F. Sondheimer u. R. Wolovsky, J. Amer. Chem. Soc. 84, 260 (1962). Wir möchten Annulene mit zwei Acetylen-Einheiten auch weiterhin „Didehydroannulene“ oder „Bisdehydroannulene“ statt „Tetradehydroannulene“ nennen, um Verwechslungen zu vermeiden.