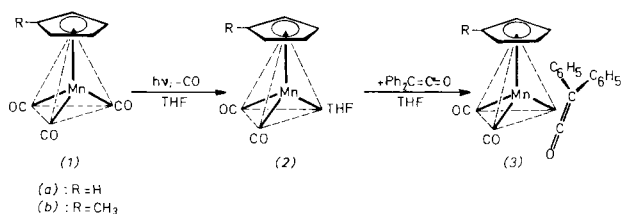


# Erste $\pi$ -Diphenylketen-Carbonyl-Übergangsmetall-Komplexe

Von Wolfgang Anton Herrmann<sup>[\*]</sup>

Die bekannten Reaktionen von Ketenen mit Carbonyl-Übergangsmetall-Komplexen verlaufen unter Desoxygenierung und/oder Decarbonylierung des Ketens und ergeben zumeist mehrkernige Metall-Derivate<sup>[1]</sup>. Andererseits kommt katalytisch wirksamen Schwermetall-Verbindungen in der Chemie der Ketene immer größere Bedeutung zu<sup>[2]</sup>. Die ersten Carbonyl-Übergangsmetall-Komplexe, in denen die Struktureinheit 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-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (3a) erscheint neben dem scharfen Singulett für den  $\eta$ -Cyclopentadienyl-Liganden das etwas breitere Signal der Phenylprotonen. Das im Vergleich zur Ausgangsverbindung (1a) im Spektrum von (3a) signifikant nach höherem Feld verschobene C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Signal spricht für eine Übertragung von Ladungsdichte im Sinne Keten→Metall<sup>[3]</sup> 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  $\pi$ -Olefin-Komplexe spricht auch das Reaktionsverhalten: Während die Cycloaddition von Cyclopentadien an freies Diphenylketen in siedendem Hexan nach 2 h vollständig ist<sup>[4]</sup>, reagieren (3a) und (3b) unter diesen Bedingungen nur sehr langsam. Mit Triphenylphosphan läßt sich hingegen der Keten-Ligand in Hexan bei 60°C unter Bildung von (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)Mn(CO)<sub>2</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>[5]</sup> 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<sup>[6]</sup>.

## Arbeitsvorschrift:

Zur durch UV-Bestrahlung hergestellten Lösung von 10 mmol C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>THF (2a) oder CH<sub>3</sub>—C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>THF (2b)<sup>[7]</sup> in 50 ml Tetrahydrofuran (Schutzgas N<sub>2</sub>) werden bei Raumtemperatur unter Rühren 10 mmol (1.8 ml) Diphenylketen<sup>[8]</sup> gegeben. Nach 2 h wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt, der tiefrote, ölige Rückstand mit 5 ml Benzol verrührt und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, Akt. I; wassergekühlte Säule) chromatographiert. (1a) bzw. (1b) sowie unumgesetz-

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

	IR			<sup>1</sup> H-NMR		
	$\nu(M)-C\equiv O$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(C)-C=O$ [cm <sup>-1</sup> ]		$\tau(C_5H_4-R)$ (ppm gegen i-TMS; in [D <sub>6</sub> ]-Aceton)	$\tau(C_6H_5)$	$\tau(CH_3)$
(1a) [3]	2026 sst (A <sub>1</sub> )	1935 sst (E)	—	5.04	—	—
(3a) [a]	1999 sst (A <sub>1</sub> )	1946 sst (B <sub>1</sub> )	1787 m, br	5.45	≈ 2.8	—
(3b) [a]	1996 sst (A <sub>1</sub> )	1943 sst (B <sub>1</sub> )	1750 m, br	5.67	≈ 2.7	8.07

[a]  $\nu(M)-C\equiv O$ -Frequenzen in n-Hexan,  $\nu(C)-C=O$ -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  $\pi$ -Konjugation an das Zentralmetall bewirkt eine langwellige Verschiebung der Bande  $\nu_{as}(C=C=O)$ , die für freies Diphenylketen bei 2093 cm<sup>-1</sup> (n-Hexan) erscheint. – Die Massenspektren von (3a) und (3b) (70 eV; Direkt einlaß: 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]

[\*] Dr. W. A. Herrmann

Fachbereich Chemie der Universität  
84 Regensburg 1, Universitätsstraße 31

[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. Hagihara, 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).

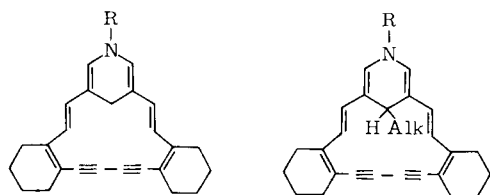
[5] R. S. Nyholm, S. S. Sandhu u. M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. A 1963, 5916.

- [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<sup>[1][\*\*\*]</sup>

Von Julian M. Brown und Franz Sondheimer<sup>[\*]</sup>

Die methylen-überbrückten „Didehydroaza[17]annulene“<sup>[\*\*\*]</sup> (1) bis (5) sind vor kurzem synthetisiert worden<sup>[1,2]</sup>. In diesen diatropen 18 $\pi$ -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  $\pi$ -Elektronen-Innenraum wurden ebenfalls dargestellt<sup>[1,3]</sup>. 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.<sup>[4]</sup>)

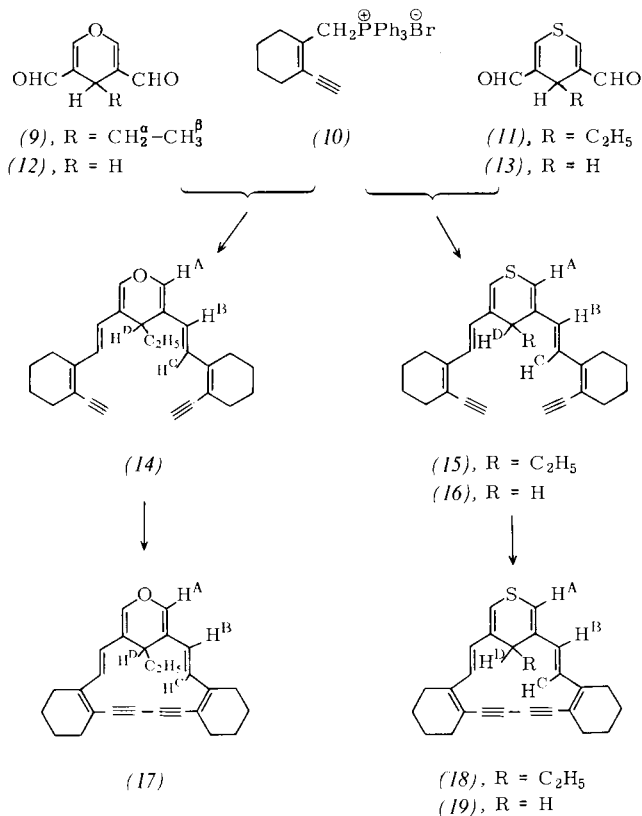


- (1), R =  $\ominus$   
 (2), R = CH<sub>3</sub>  
 (3), R = H  
 (4), R = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 (5), R = COCH<sub>3</sub>  
 (6), R =  $\ominus$   
 (7), R = CH<sub>3</sub>  
 (8), R = H

Die Wittig-Reaktion von 4-Äthyl-4H-pyran-3,5-dicarbaldehyd (9)<sup>[5]</sup> und 2 Äquivalenten des Phosphoniumsalzes (10)<sup>[6]</sup> in Dimethylformamid mit Lithiumäthanolat in Äthanol bei 90°C führte zu ca. 10% des *trans,trans*-Isomeren (14), eines blaßgelben Öls<sup>[7]</sup>. 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 Fp=167–168°C (Zers.);  $\lambda_{\max}$  (Cyclohexan)=260 Sch ( $\epsilon$ =8700), 305 Sch (45000), 312 (47000), 365 (6100), 386 (6900), 405 nm (6100).

Das Thiopyran-Derivat (11), Fp=98–99°C, wurde in 20% Ausbeute durch Hydrolyse von (9) mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH<sup>[8]</sup> 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-

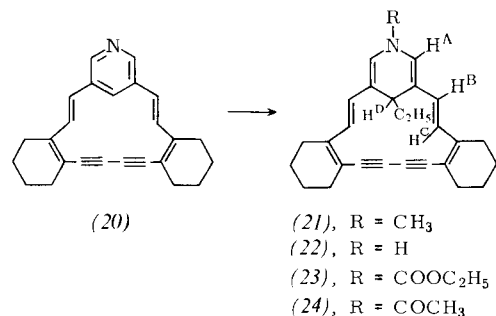
samtausbeute 13% bez. auf (11)]. (18) bildet orange-gelbe Kristalle, Fp=212–214°C (Zers.);  $\lambda_{\max}$  (CHCl<sub>3</sub>)=268



( $\epsilon$ =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), Fp=169°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<sup>[9]</sup>. Durch Wittig-Reaktion von (13) mit (10) wie oben erhielten wir 45% (16) als blaßgelbe Kristalle<sup>[10]</sup>, deren oxidative Kupplung zu 85% des gelben, kristallinen Thia[17]annulens (19)<sup>[10]</sup> führte;  $\lambda_{\max}$  (CHCl<sub>3</sub>)=265 Sch ( $\epsilon$ =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)<sup>[3]</sup> und (22)<sup>[11]</sup> sind bereits bekannt; (23)<sup>[10]</sup> und (24)<sup>[10]</sup>



- (20)  
 (21), R = CH<sub>3</sub>  
 (22), R = H  
 (23), R = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 (24), R = COCH<sub>3</sub>

[\*] 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 „Dehydroannulene“ s. F. Sondheimer u. R. Wolosky, J. Amer. Chem. Soc. 84, 260 (1962). Wir möchten Annulene mit zwei Acetylen-Einheiten auch weiterhin „Didehydroannulene“ oder „Bisdehydroannulene“ statt „Tetradidehydroannulene“ nennen, um Verwechslungen zu vermeiden.

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