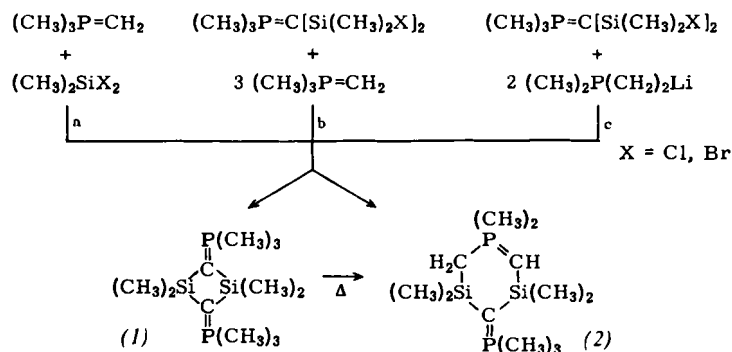
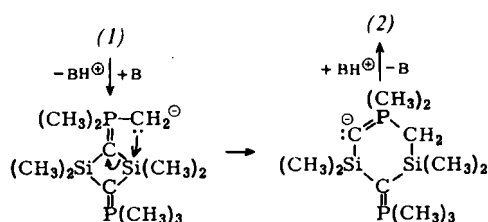


beim Erhitzen auf 120 °C in (2) um. Der Vorgang entspricht einer Ringexpansion unter Einbeziehung einer vorher exocyclischen Ylidfunktion.

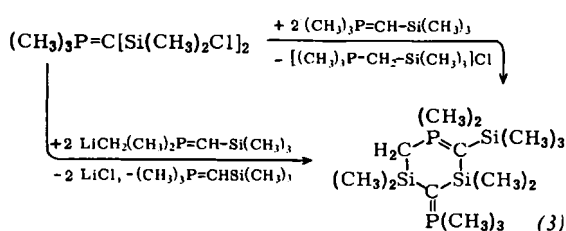


Der Isomerisierungsprozeß (1) → (2) wird eingeleitet durch Deprotonierung von (1) an einer PCH₃-Gruppe und nucleophilem Angriff des so gebildeten Carbanions an einem Si-Atom. Ringöffnung erzeugt ein neues Carbanion, das sich unter synchroner Aufnahme des Protons zur CH-Gruppe von (2) komplettiert.



Silacyclobutan-Ringöffnungen durch Ylide verlaufen ähnlich^[5]. Frühere Ergebnisse über Isomerisierungen fünf- und sechsgliedriger Disilanyl-ylid-Ringsysteme^[6] werden durch diese neue Variante carbanionischer Umlagerungen^[7] bestätigt und ergänzt.

Ein am ylidischen C-Atom des Rings (2) substituiertes Derivat (3) entsteht quantitativ bei der Umsetzung von Bis(dimethylchlorsilyl)methylen-trimethylphosphoran^[2] mit Trimethylsilylmethylen-trimethylphosphoran^[8] oder dessen Metallierungsprodukt^[4]. Die Silylierung des Ausgangs-Ylids verhindert hier von vornherein eine Vierringbildung.



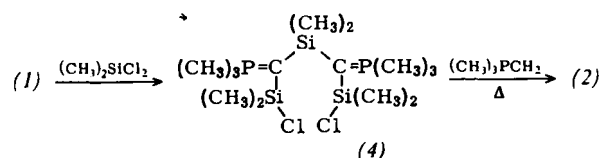
Die Zusammensetzung von (2), Fp = 32–34 °C, Kp = 113–115 °C/0.1 Torr, und (3), Fp = 65–67 °C, Kp = 119–121 °C/0.01 Torr, wurde durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung sichergestellt. Die Struktur folgt aus den NMR-Spektren:

¹H-NMR (C₆H₆, TMS i., 35 °C): (2): τ(CH₃)₃P 8.92 ppm (d, 9H), J(HCP) 11.9 Hz; τ(CH₃)₂P 8.88 (d, 6H), J(HCP) 11.8; τCH₂ 9.22 (dd, 2H), J(HCP) 15.0; τCH₃Si 9.59 (d, 6H), J(HCSiCP) 0.8; τCH₃Si' 9.72 (s, 6H) τCH 10.40 (ddt^[9], 1H). – (3): τ(CH₃)₃P 8.90 (d, 9H), J(HCP) 11.9; τ(CH₃)₂P 8.74 (d, 6H), J(HCP) 11.75; τCH₂ 9.05 (d, 2H), J(HCP) 14.75; τ(CH₃)₂Si 9.81 (dd, 6H), J(HCSiCP) 0.4, J(HCSiCP') 0.3;

τ(CH₃)₂Si' 9.68 (dd, 6H), J(HCSiCP) 0.4, J(HCSiCP') 0.8; τ(CH₃)₃Si 9.71 (s, 9H).

³¹P-NMR (C₆H₆, 85proz. H₃PO₄, 35 °C): (2): δP + 1.525 ppm, δP' + 1.274, AB, J(PP') 6.4 Hz. – (3): δP + 2.39, δP' – 2.86, AX, J(PP') 3.8 (¹H-entkoppelt).

(1) reagiert mit (CH₃)₂SiCl₂ bei –78 °C unter Ringöffnung zu (4), Fp = 88–89 °C^[10]. Der Versuch eines erneuten Ringschlusses mit (CH₃)₃P=CH₂ führt intermediär zu Yliden höheren Molekulargewichts, vermutlich auch zu größeren Ringen. Destillationsversuche ergeben jedoch wieder nur das offenbar besonders stabile (2).



Eingegangen am 23. Januar 1974 [Z 38]

[1] Die Organosiliciumchemie der Phosphor-ylide. 19. Mitteilung. – 18. Mitteilung: H. Schmidbaur u. H. Stühler, Angew. Chem. 85, 345 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 321 (1973).

[2] H. Schmidbaur u. W. Malisch, Angew. Chem. 82, 84 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 77 (1970); Chem. Ber. 103, 97 (1970).

[3] H. J. Bestmann u. R. Zimmermann in G. M. Kosolapoff u. L. Muir: Organic Phosphorus Compounds, Vol. 3, S. 1–185. Wiley-Interscience, New York 1972.

[4] H. Schmidbaur u. W. Malisch, Chem. Ber. 103, 3007, 3448 (1970); 104, 150 (1971).

[5] H. Schmidbaur u. W. Wolf, Angew. Chem. 85, 344 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 320 (1973).

[6] H. Schmidbaur u. W. Vornberger, Angew. Chem. 82, 773 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 737 (1970); Chem. Ber. 105, 3173 (1972).

[7] R. West, Pure Appl. Chem. 19, 291 (1969).

[8] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); zit. Lit.

[9] τCH stellt nur bei Analyse nach erster Ordnung annähernd ein verdoppeltes Dublett von Triplets dar, das durch P-Entkopplung zum 1:2:1-Triplett vereinfacht wird. J(HCPCH) 1.25. Die zusätzlichen Kopplungen aus den CH₃-Gruppen und die P-P'-Wechselwirkung führen zu Signalverbreiterungen der äußeren Linien, die bei partieller H-Entkopplung verschwinden.

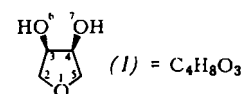
[10] ¹H-NMR: τCH₃P 9.33 (d, 18 H), J(HCP)12; τCH₃SiCl 9.85 (s, 12 H); τCH₃Si 10.13 (s, 6 H). ³¹P-NMR: δP – 3.16 (¹H-entkoppelt).

Kristallstruktur des 1:1-Komplexes von Natriumperchlorat mit 1,4-Anhydroerythrit (cis-3,4-Tetrahydrofurandiol)

Von R. E. Ballard, A. H. Haines, E. K. Norris und A. G. Wells^[*]

Die in vielerlei Hinsicht interessanten Alkali- und Erdalkalimetall-Komplexe neutraler Moleküle wie makrocyclischer Polyäther^[1] und Antibiotica^[2] oder makro- und -tricyclischer Aminopolyäther (Kryptate)^[3] werden zur Zeit intensiv untersucht.

Wir berichten über die Bildung neuer Komplexe aus 1,4-Anhydroerythrit (cis-3,4-Tetrahydrofurandiol) (1)^[4] und Natriumjodid, -thiocyanat oder -perchlorat, die sich beim Konzentrieren äquimolarer Lösungen der beiden Komponenten in Äthanol als hygroskopische Kristalle isolieren lassen.



Nach Umkristallisation aus 2-Propanol/Äthylacetat ergibt sich die Zusammensetzung dieser Komplexe durch Elementar-

[*] Dr. R. E. Ballard, Dr. A. H. Haines, E. K. Norris und A. G. Wells
School of Chemical Sciences, University of East Anglia
Norwich NOR 88C (England)

taranalyse als $[2(1) \cdot \text{NaJ}]$, $[(1) \cdot \text{NaSCN}]$ und $[(1) \cdot \text{NaClO}_4]$. Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, kristallisiert die zuletzt genannte Verbindung $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3 \cdot \text{NaClO}_4$ orthorhombisch mit $a = 12.77$, $b = 7.28$, $c = 17.69 \text{ \AA}$; $V = 1644.5 \text{ \AA}^3$; $d_{\text{exp}} = 1.79$, $d_{\text{ber}} = 1.83 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 8$; Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$.

Mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter) wurden die Reflexintensitäten eines Einkristalls visuell gemessen (Lindemann-Röhrchen, Weissenberg-Kamera). Die Koordinaten der Natrium- und Chlor-Ionen konnten wir nach direkten Methoden bestimmen^[5]. Durch Fourier-Synthese ließen sich alle Atome mit Ausnahme von Wasserstoff lokalisieren. Die Struktur wurde bis zum R-Wert 0.129 verfeinert.

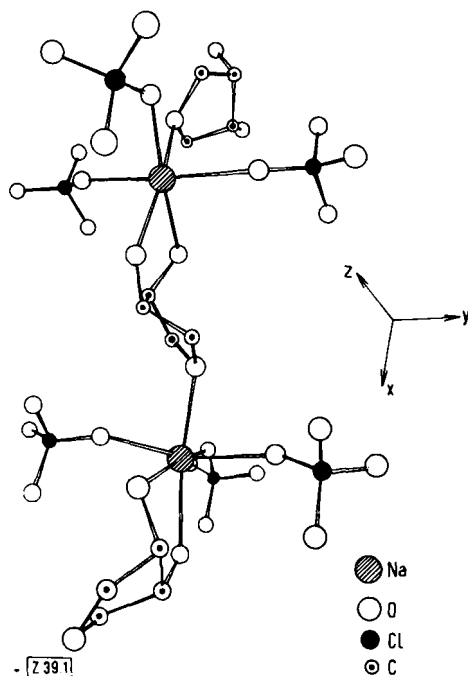


Abb. 1. Perspektivischer Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Komplexes $[(1) \cdot \text{NaClO}_4]$.

Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, gibt es für die Natrium-Ionen in $[(1) \cdot \text{NaClO}_4]$ zwei sehr ähnliche Koordinationsvarianten. Jedes Natrium-Ion ist jedoch von sechs Sauerstoff-Atomen umgeben, die sich an den Ecken eines verzerrten Oktaeders befinden: drei dieser O-Atome gehören verschiedenen Perchlorat-Ionen an, zwei den OH-Gruppen eines Moleküls (1), das übrige dem Tetrahydrofuran-Ring eines anderen Moleküls (1). Das Gitter baut sich durch dreidimensionale Verknüpfung solcher Einheiten auf.

Die beiden unterscheidbaren Tetrahydrofuran-Ringe in der Elementarzelle (vgl. Abb. 1) haben annähernd Briefumschlag-Konformation. In einem Enantiomer ist C(3) in beiden Ringen 0.57 \AA von der besten Ebene durch die restlichen vier Atome entfernt, und zwar nach der Seite, von wo die Numerierung der Atome (vgl. Formel (1)) entgegen dem Uhrzeigersinn

Tabelle 1. Torsionswinkel $[\circ]$ der Ringe (1) im Komplex $[(1) \cdot \text{NaClO}_4]$: Standardabweichung ≈ 0.8 .

Ring 1		Ring 2	
O(1)—C(2)—C(3)—C(4)	−40.0	O(1')—C(2')—C(3')—C(4')	−40.0
C(2)—C(3)—C(4)—C(5)	35.1	C(2')—C(3')—C(4')—C(5')	33.0
C(3)—C(4)—C(5)—O(1)	−17.7	C(3')—C(4')—C(5')—C(1')	−15.6
C(4)—C(5)—O(1)—C(2)	−6.5	C(4')—C(5')—O(1')—C(2')	−9.0
C(5)—O(1)—C(2)—C(3)	28.9	C(5')—O(1')—C(2')—C(3')	30.4
O(6)—C(3)—C(4)—O(7)	41.0	O(6')—C(3')—C(4')—O(7')	40.1

erscheint. Die Torsionswinkel der Ringe sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Na—O-Abstände haben normale Werte: 2.32 – 2.59 (ClO_3), 2.29 – 2.32 (OH) und 2.35 – 2.36 \AA (Äther-O); sie sind somit kleiner als die Na-(Äther-O)-Abstände im Komplex von „Dibenzo-[18]krone-6“ mit NaBr ^[6], aber ähnlich den entsprechenden Abständen im Komplex von „Benzo-[15]krone-5“ mit NaJ ^[7].

Eingegangen am 21. Januar,
in veränderter Form am 19. Februar 1974 [Z 39]

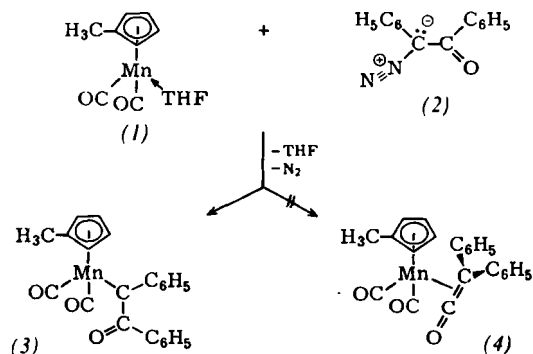
- [1] C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* 84, 16 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 16 (1972).
- [2] M. Pinkerton, L. K. Streinrauf u. P. Dawkins, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 35, 512 (1969); M. Dobler, J. D. Dunitz u. J. Krajewski, *J. Mol. Biol.* 42, 603 (1969); M. Dobler, J. D. Dunitz u. B. T. Kilbourn, *Helv. Chim. Acta* 52, 2573 (1969).
- [3] J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, *Chem. Commun.* 1971, 446; vgl. M. Mellinger, J. Fischer u. R. Weiss, *Angew. Chem.* 85, 828 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 771 (1973); zit. Lit.
- [4] J. S. Brimacombe, A. B. Foster, M. Stacey u. D. H. Whiffen, *Tetrahedron* 4, 351 (1958).
- [5] Programme: G. Sheldrick, University Chemistry Laboratory, Cambridge.
- [6] M. A. Bush u. M. R. Truter, *J. Chem. Soc. B* 1971, 1440.
- [7] M. A. Bush u. M. R. Truter, *J. C. S. Perkin II* 1972, 341.

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Übergangsmetall-Carben-Komplexen

Von Wolfgang Anton Herrmann^[*]

Die Wolff-Umlagerung der Diazoketone^[1] verläuft in der Regel so rasch, daß zumeist nur das entsprechende Keten isoliert werden kann, bei dem die intramolekulare Umordnung bereits vollständig abgeschlossen ist. Nur unter eng begrenzten Voraussetzungen gelingt es, das als Zwischenstufe auftretende Ketocarbon durch eine intermolekulare Reaktion abzufangen^[2]. Als wirksame Stabilisatoren der reaktiven Carbene haben sich insbesondere Ag^+ oder Cu^{2+} erwiesen^[3].

Setzt man nun Dicarbonyl(η -methylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)mangan (1) mit überschüssigem α -Diazo-deoxybenzoin (2) in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur um, so entsteht unter N_2 -Entwicklung ein braunschwarzes Rohprodukt, aus dem sich säulenchromatographisch luftbeständige, smaragdgrüne Kristalle isolieren lassen, die im geschlossenen Röhrchen bei 90.5°C verpuffen. Molekulargewichtsbestimmung und Elementaranalyse ergeben für die neue Verbindung die Zusammensetzung $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Mn}$; physikalische Daten sowie spektroskopische Befunde beweisen die Struktur eines Benzoyl-phenylcarben-Komplexes (3) und schließen zugleich die Bildung des isomeren Diphenylketen-Komplexes (4)^[4] aus.



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