

taranalyse als $[2(1) \cdot \text{NaJ}]$, $[(1) \cdot \text{NaSCN}]$ und $[(1) \cdot \text{NaClO}_4]$. Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, kristallisiert die zuletztgenannte 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 $\text{P}2_1\text{2}_1\text{2}_1$.

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.

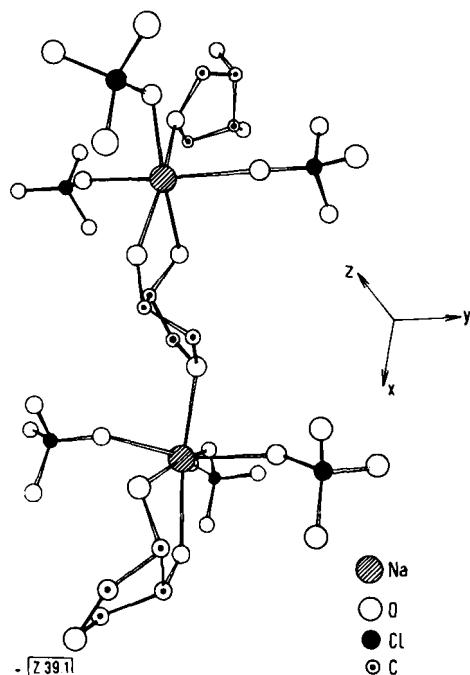


Abb. 1. Perspektivischer Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Komplexes $[(1) \cdot \text{NaClO}_4]$.

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

Ring 1		Ring 2	
$\text{O}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(4)$	-40.0	$\text{O}(1')-\text{C}(2')-\text{C}(3')-\text{C}(4')$	-40.0
$\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(4)-\text{C}(5)$	35.1	$\text{C}(2')-\text{C}(3')-\text{C}(4')-\text{C}(5')$	33.0
$\text{C}(3)-\text{C}(4)-\text{C}(5)-\text{O}(1)$	-17.7	$\text{C}(3')-\text{C}(4')-\text{C}(5')-\text{C}(1')$	-15.6
$\text{C}(4)-\text{C}(5)-\text{O}(1)-\text{C}(2)$	-6.5	$\text{C}(4')-\text{C}(5')-\text{O}(1')-\text{C}(2')$	-9.0
$\text{C}(5)-\text{O}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$	28.9	$\text{C}(5')-\text{O}(1')-\text{C}(2')-\text{C}(3')$	30.4
$\text{O}(6)-\text{C}(3)-\text{C}(4)-\text{O}(7)$	41.0	$\text{O}(6')-\text{C}(3')-\text{C}(4')-\text{O}(7')$	40.1

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

Die Na—O-Abstände haben normale Werte: 2.32–2.59 (ClO_4^-), 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 „Benzol-[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.

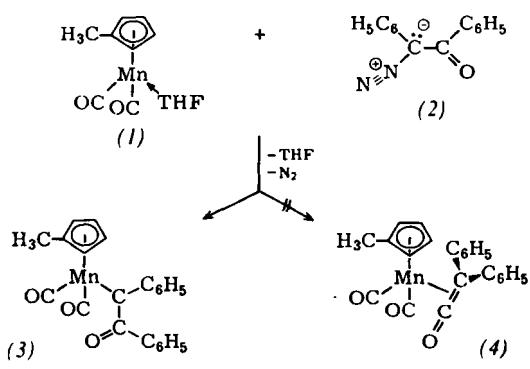
[7] M. A. Bush u. M. R. Truter, J. C. S. Perkin II 1972, 341.

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 Ketocarben 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 -Diazoo-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

Der in polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln gut lösliche Komplex (3) zeigt in THF-Lösung eine starke Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich ($\lambda = 387 \text{ nm}$; $\epsilon = 12800 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$), während (4) erst unterhalb von 250 nm absorbiert. – Das IR-Spektrum von (3) weist zwei starke, nahezu gleichintensive Banden im Valenzschwingungsbereich terminaler metallgebundener Carbonylgruppen auf (1979 und 1920 cm^{-1} , in Diäthyläther). Die $\nu_{\text{C=O}}$ -Frequenz der Benzoylgruppe des Carben-Liganden erscheint bei 1628 cm^{-1} (KBr; (2): 1631 cm^{-1}). – Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Aceton; int. TMS) findet man zwei stark strukturierte Multipletts bei $\tau \approx 2.4$ und 2.6 ppm, die den beiden C_6H_5 -Gruppen zuzuordnen sind. Das Spinsystem der C_5H_4 -Protonen tritt ebenfalls als Multiplett bei $\tau = 5.1 \text{ ppm}$ auf, das CH_3 -Singulett bei $\tau = 8.19 \text{ ppm}$. – Beim Zersetzen von (3) im Massenspektrometer (70 eV) werden zunächst die beiden an das Zentralmetall gebundenen CO-Gruppen eliminiert; ferner beobachtet man das Molekül-Ion von Tolan ($m/e = 178$), das durch Desoxygierung des Carben-Liganden gebildet wird.

Dicarbonyl(η -methylcyclopentadienyl)(benzoylphenylcarben)mangan (3):

Zur aus 1.09 g (5 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ photochemisch erzeugten Lösung des THF-Komplexes (1) in 30 ml THF werden unter Rühren 8 ml (8 mmol) einer Lösung von α -Diazodeoxybenzoin (2)^[5] in Benzol (1 M) getropft. Man röhrt das Gemisch 48 h bei Raumtemperatur, engt im Wasserstrahlvakuum ein und entgast den ölichen, braunschwarzen Rückstand 5 h im Hochvakuum. Bei Chromatographie an einer Kieselgel-Säule ($\text{I} = 45$, $\mathcal{Q} = 2.5 \text{ cm}$) mit Benzol wandert als erste hellgelbe Zone ein Gemisch aus $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ und Diphenylketen. Darauf folgt eine sehr kurze, blaue Zone, die bisher nicht charakterisiert werden konnte. Der Carben-Komplex (3) ist in der dritten, braunen Zone enthalten. Das Eluat wird eingeengt und das zurückbleibende zähe Öl im Hochvakuum getrocknet, bevor man es in möglichst wenig n-Pentan/Diäthyläther (3:1) aufnimmt. Aus der braunen Lösung kristallisiert bei -50°C smaragdgrünes (3), Ausb. 710 mg (37%).

Eingegangen am 8. Februar 1974 [Z 40]

[1] L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 325, 144 (1902).

[2] B. Eistert, M. Regitz, G. Heck u. H. Schwall in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 855 ff. Thieme-Verlag, Stuttgart 1968.

[3] R. Huisgen, H. König, G. Binsch u. H. J. Sturm, Angew. Chem. 73, 368 (1961); zit. Lit.

[4] W. A. Herrmann, Angew. Chem. 86, 345 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 335 (1974).

[5] Darstellung: H. Staudinger, Ber. Deut. Chem. Ges. 49, 1911 (1916).

Kristall- und Molekülstruktur von cis-„Benzol-trioxid“-Molekül (cis-„Benzol-trioxid“)^[**]

Von Walter Littke und Ulrich Drück^[*]

Die Chemie der carbo- und heterocyclischen cis-Tris- σ -homobenzol-Verbindungen wirft Fragen auf, zu deren Beantwortung die Kenntnis genauer Strukturparameter notwendig ist. Wir berichten hier über die Ergebnisse der Röntgen-Strukturuntersuchung an cis-Tris- σ -homobenzol^[1, 2].

[*] Dr. W. Littke und Dipl.-Chem. U. Drück
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Die Verbindung kristallisiert aus Aceton oder Methanol orthorhombisch. Die Elementarzelle mit den Dimensionen $a = 9.169 \pm 0.004$, $b = 10.325 \pm 0.006$, $c = 10.892 \pm 0.006 \text{ \AA}$ enthält acht Moleküle und ist der Raumgruppe Pbca zuzuordnen. Experimentell bestimmte ($d_{\text{exp}} = 1.62 \text{ g/cm}^3$) und berechnete Dichte ($d_{\text{ber}} = 1.61 \text{ g/cm}^3$) stimmen gut überein. Diese, für eine organische Substanz ohne Schweratome relativ hohen Dichtewerte sind auf die kompakte Zellpackung zurückzuführen. An einem zur Kugel (Durchmesser 0.7 mm) geschliffenen Ein-Kristall wurden mit einem computergesteuerten Vierkreisdiffraktometer (CAD 4, Enraf-Nonius) 1319 symmetrieeabhängige Reflexe mit MoK_α -Strahlung gemessen. Die Positionsparameter aller Atome, mit Ausnahme der Wasserstoffatome, konnten durch Anwendung des symbolischen Additionsverfahrens^[3] bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert werden. Durch Differenz-Fourier-Synthese ließen sich alle Wasserstoffatome lokalisieren, und weitere Schärfungen sämtlicher Atomparameter (C und O anisotrop, H isotrop) führten schließlich zum R-Wert 0.056.

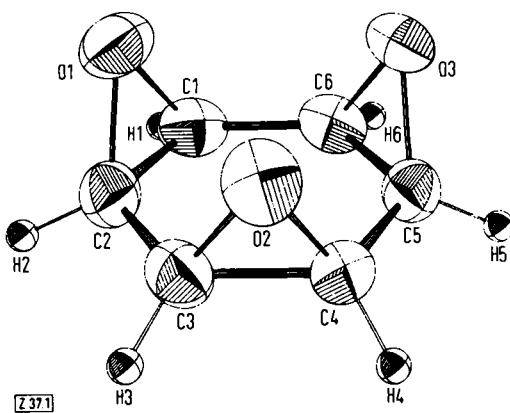


Abb. 1. cis-„Benzol-trioxid“-Molekül. Computerzeichnung.

Abbildung 1 zeigt die hochsymmetrische Struktur von cis-„Benzol-trioxid“. Die sechs Kohlenstoffatome (Cyclohexanring) liegen in einer Ebene (maximale Abweichung $\pm 0.01 \text{ \AA}$). Weitere Ebenen lassen sich 0.42 \AA unterhalb dieser Ringebene durch die sechs Wasserstoffatome (maximale Abweichung $\pm 0.06 \text{ \AA}$) sowie 1.19 \AA oberhalb der Ringebene durch die drei Sauerstoffatome legen. Alle drei Ebenen sind koplanar. Die drei Oxiran-Ringe sind vom C_6 -Ring nach außen gekippt (Diederwinkel = 106.9°). Die Sauerstoffatome befinden sich an den Ecken eines annähernd gleichseitigen Dreiecks mit den Kantenlängen $\text{O}_1-\text{O}_2 = 2.86$, $\text{O}_2-\text{O}_3 = 2.80$ und $\text{O}_3-\text{O}_1 = 2.81 \text{ \AA}$. Diese Distanzen entsprechen sehr genau den normalen Sauerstoff-Kontaktabständen (van-der-Waals-Radius 1.40 \AA); deshalb ist zu vermuten, daß für die beiden benachbarten Sauerstoffatome im trans-„Benzol-trioxid“ ähnliche Verhältnisse gelten.

Abbildung 2 enthält in schematischer Darstellung die wichtigsten intramolekularen Atomabstände und Bindungswinkel des Moleküls.

Die durch Sauerstoff überbrückten Kohlenstoffatome haben geringfügig kleinere Bindungsabstände (Mittelwert 1.470 \AA) als die nichtüberbrückten (Mittelwert 1.487 \AA). Insgesamt entsprechen die C—C-Bindungsabstände (Mittelwert für alle sechs Bindungen 1.479 \AA) einer sp^2-sp^2 -Einfachbindung (1.48 \AA). Der Mittelwert der sechs, den Oxiranringen abgewandten CCH-Winkel ($\text{C}_6-\text{C}_1-\text{H}_1$, $\text{H}_2-\text{C}_2-\text{C}_3$, $\text{C}_2-\text{C}_3-\text{H}_3$, $\text{H}_4-\text{C}_4-\text{C}_5$, $\text{C}_4-\text{C}_5-\text{H}_5$ und $\text{H}_6-\text{C}_6-\text{C}_1$) beträgt 116.50° .