

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  $1920 \text{ cm}^{-1}$ , in Diäthyläther). Die  $\nu_{C=O}$ -Frequenz der Benzoylgruppe des Carben-Liganden erscheint bei  $1628 \text{ cm}^{-1}$  (KBr; (2):  $1631 \text{ cm}^{-1}$ ). – 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  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen zuzuordnen sind. Das Spinsystem der  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Protonen tritt ebenfalls als Multiplett bei  $\tau = 5.1$  ppm auf, das  $\text{CH}_3$ -Singulett bei  $\tau = 8.19$  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( $\eta$ -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  $\alpha$ -Diazodeoxybenzoin (2)<sup>[5]</sup> 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 Kieselgelsäule ( $l = 45, \varnothing = 2.5 \text{ cm}$ ) 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  $-50^\circ\text{C}$  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“)<sup>[\*\*]</sup>

Von Walter Littke und Ulrich Drück<sup>[\*]</sup>

Die Chemie der carbo- und heterocyclischen cis-Tris- $\sigma$ -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- $\sigma$ -homobenzol<sup>[1, 2]</sup>.

[\*] 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  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung gemessen. Die Positionsparameter aller Atome, mit Ausnahme der Wasserstoffatome, konnten durch Anwendung des symbolischen Additionsverfahrens<sup>[3]</sup> 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.

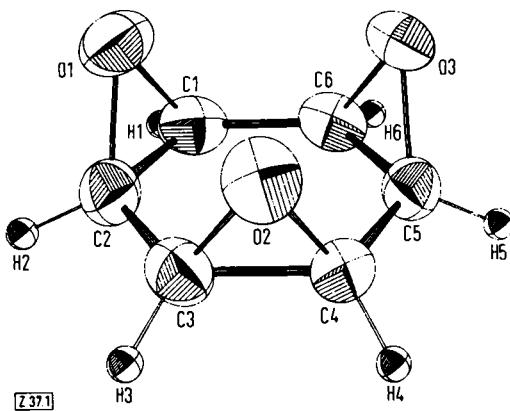


Abb. 1. cis-„Benzol-trioxid“-Molekül. Computerzeichnung.

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  $0.42 \text{ \AA}$  unterhalb dieser Ringebene durch die sechs Wasserstoffatome (maximale Abweichung  $\pm 0.06 \text{ \AA}$ ) sowie  $1.19 \text{ \AA}$  oberhalb der Ringebene durch die drei Sauerstoffatome legen. Alle drei Ebenen sind koplanar. Die drei Oxiran-Ringe sind vom  $\text{C}_6$ -Ring nach außen gekippt (Diederwinkel =  $106.9^\circ$ ). 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  $1.40 \text{ \AA}$ ); 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  $1.470 \text{ \AA}$ ) als die nichtüberbrückten (Mittelwert  $1.487 \text{ \AA}$ ). Insgesamt entsprechen die C—C-Bindungslängen (Mittelwert für alle sechs Bindungen  $1.479 \text{ \AA}$ ) einer  $\text{sp}^2$ — $\text{sp}^2$ -Einfachbindung ( $1.48 \text{ \AA}$ ). 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  $116.50^\circ$ .

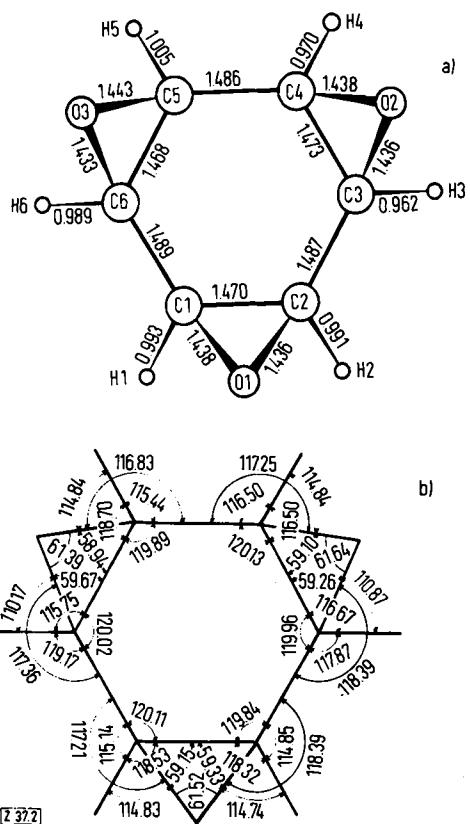


Abb. 2. Molekülgeometrie von *cis*-„Benzol-trioxid“: a) Bindungslängen [Å]; b) Bindungswinkel [°].

Bemerkenswert ist – mit Ausnahme der C—H-Bindungslängen – der Grad der Übereinstimmung der entsprechenden Strukturparameter von *cis*-„Benzol-trioxid“ und Äthylenoxid (Tabelle 1). Die für die Konjugationswechselwirkung günstige *cis*-Anordnung der drei Oxiranringe im *cis*-„Benzol-trioxid“

Tabelle 1. Strukturdaten von Äthylenoxid (gasf., Mikrowellenspektroskopie) [4] und *cis*-„Benzol-trioxid“.

| Äthylenoxid  | Benzoltrioxid              |        |
|--------------|----------------------------|--------|
| Abstände [Å] | Abstände (Mittelwerte) [Å] |        |
| C—H          | 1.082                      | 0.985  |
| C—C          | 1.472                      | 1.470  |
| C—O          | 1.436                      | 1.437  |
| Winkel [°]   | Winkel (Mittelwerte) [°]   |        |
| H—C—H        | 116.68                     | 116.50 |
| C—O—C        | 61.40                      | 61.52  |

hat also keine diesbezüglichen Konsequenzen. Dementsprechend wird auch eine gute Übereinstimmung mit den von Kitahara et al. [5] für das 9-Cyan-*trans*-dioxa-tris- $\sigma$ -homobenzol publizierten Werten festgestellt.

Eingegangen am 19. Dezember 1973,  
in veränderter Form am 7. Januar 1974 [Z 37]

[1] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 85, 1107 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 989 (1973). Die Röntgen-Strukturanalyse von *cis*-Triäta-tris- $\sigma$ -homobenzol (*cis*-„Benzol-triimin“) ist inzwischen ebenfalls abgeschlossen (W. Littke u. U. Drück, noch unveröffentlicht).

[2] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 84, 990 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 942 (1972); E. Vogel, H.-J. Altenbach u. C.-D. Sommerfeld, *ibid.* 84, 986 (1972); bzw. 11, 939 (1972).

[3] J. Karle u. I. L. Karle, *Acta Crystallogr.* 21, 849 (1966).

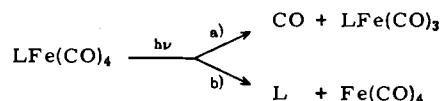
[4] W. Gordy in W. West: *Chemical Applications of Spectroscopy*. Wiley-Interscience, New York 1956, S. 92.

[5] C. Kubuto, M. Yagihara, T. Asao u. Y. Kitahara, *Angew. Chem.* 85, 860 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 836 (1973).

## Photochemische Synthese von Bis( $\eta$ -acrylsäuremethylester)tricarbonyleisen

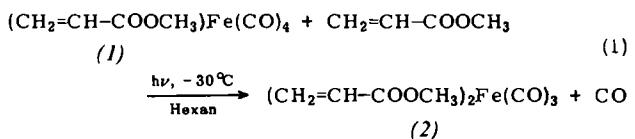
Von Friedrich-Wilhelm Grevels, Dorothea Schulz und Ernst Koerner von Gustorf<sup>[\*]</sup>

Elektronische Anregung eines Olefintetracarbonyleisen-Komplexes kann sowohl zur Spaltung der Olefin-Eisen-Bindung als auch zur Eliminierung von CO führen<sup>[1]</sup>.



Das nach a) entstehende koordinativ ungesättigte Olefintricarbonyleisen sollte sich mit überschüssigem Olefin (L) zum bisher unbekannten<sup>[2]</sup> Bis(olefin)tricarbonyleisen  $L_2Fe(CO)_3$  umsetzen lassen; nach b) gebildetes Tetracarbonyleisen reagiert mit L zur Ausgangsverbindung zurück.

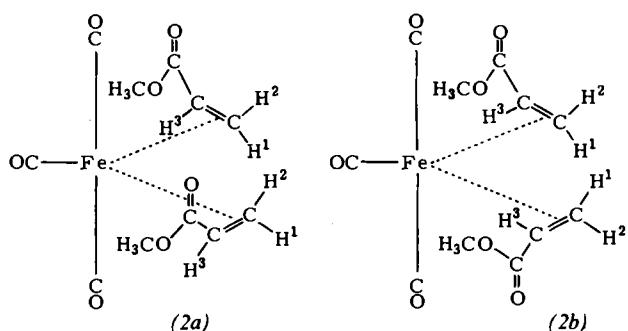
Belichtung von ( $\eta$ -Acrylsäuremethylester)tetracarbonyleisen (1) in Gegenwart überschüssigen Acrylsäuremethylesters in n-Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  erzeugt so Bis( $\eta$ -acrylsäuremethylester)-tricarbonyleisen (2), das wir als hellgelbes, bei  $-78^{\circ}\text{C}$  längere Zeit beständiges, festes Produkt isolieren konnten.



Die Zusammensetzung von (2) ergibt sich aus der Elementaranalyse und dem Massenspektrum, das bei  $-30^{\circ}\text{C}$  Verdampfungstemperatur das Molekül-Ion ( $m/e = 312$ ) und den sukzessiven Verlust zum einen von 3 CO ( $m/e = 284, 256, 228$ ), zum anderen eines Acrylsäuremethylester-Liganden ( $m/e = 226$ ) gefolgt von 3 CO ( $m/e = 198, 170, 142$ ) zeigt.

Im IR-Spektrum (n-Hexan,  $-30^{\circ}\text{C}$ ) von (2) erscheinen im Bereich der Metallcarbonyl-Streckschwingungen drei Banden bei 2087 (ss,  $\text{A}_1^{(1)}$ ), 2024 (sst,  $\text{B}_1$ ) und  $2012 \text{ cm}^{-1}$  (st,  $\text{A}_1^{(2)}$ ), aus deren Intensitätsverteilung zu schließen ist, daß die olefinischen Liganden je eine äquatoriale Position im trigonal-bipyramidalen Komplex einnehmen (Lokalsymmetrie  $\text{C}_{2v}$ )<sup>[3]</sup>.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 1) zeigt zwei Sätze von Signalen, deren Intensitätsverhältnis von der Temperatur und den Aufarbeitungsbedingungen abhängt, was für zwei Isomere [(2a) und (2b)] spricht, in denen jeweils die Protonen beider Acrylsäuremethylester-Liganden äquivalent sind. Es gelang, das Spektrum von reinem (2a) aufzunehmen.



[\*] Dr. F.-W. Grevels, D. Schulz und Dr. E. Koerner von Gustorf [\*\*]  
Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim-Ruhr, Stiftstraße 34–36

[\*\*] Herrn Dr. J. Leitich danken wir für seine Hilfe bei der Diskussion der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.