

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 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -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 Zerfall 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 Desoxygenierung 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)^[1] in Benzol (1 M) getropft. Man rührt das Gemisch 48 h bei Raumtemperatur, engt im Wasserstrahlvakuum ein und entgast den öligen, braunschwarzen Rückstand 5 h im Hochvakuum. Bei Chromatographie an einer Kieselgel-Säule ($l = 45$, $\varnothing = 2.5 \text{ cm}$) 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 eingengt 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. Köniig, 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*-Trioxa-tris- σ -homobenzol (*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*-Trioxa-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 $a = 9.169 \pm 0.004$, $b = 10.325 \pm 0.006$, $c = 10.892 \pm 0.006 \text{ Å}$ 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 Einkristall wurden mit einem computergesteuerten Vierkreisdiffraktometer (CAD 4, Enraf-Nonius) 1319 symmetrieeunabhängige Reflexe mit $\text{MoK}\alpha$ -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 .

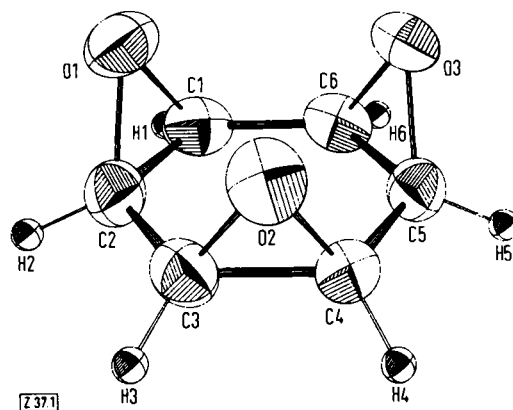


Abb. 1. *cis*-„Benzol-trioxid“-Molekül. Computerzeichnung.

Abbildung 1 zeigt die hochsymmetrische Struktur von *cis*-„Benzol-trioxid“. Die sechs Kohlenstoffatome (Cyclohexanring) liegen in einer Ebene (maximale Abweichung $\pm 0.01 \text{ Å}$). Weitere Ebenen lassen sich 0.42 Å unterhalb dieser Ringebene durch die sechs Wasserstoffatome (maximale Abweichung $\pm 0.06 \text{ Å}$) sowie 1.19 Å 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 $= 106.9^\circ$). Die Sauerstoffatome befinden sich an den Ecken eines annähernd gleichseitigen Dreiecks mit den Kantenlängen $\text{O1—O2} = 2.86$, $\text{O2—O3} = 2.80$ und $\text{O3—O1} = 2.81 \text{ Å}$. Diese Distanzen entsprechen sehr genau den normalen Sauerstoff-Kontaktständen (van-der-Waals-Radius 1.40 Å); 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 Å) als die nichtüberbrückten (Mittelwert 1.487 Å). Insgesamt entsprechen die C—C-Bindungslängen (Mittelwert für alle sechs Bindungen 1.479 Å) einer sp^2 - sp^2 -Einfachbindung (1.48 Å). Der Mittelwert der sechs, den Oxiranringen abgewandten CCH-Winkel (C6—C1—H1 , H2—C2—C3 , C2—C3—H3 , H4—C4—C5 , C4—C5—H5 und H6—C6—C1) beträgt 116.50° .

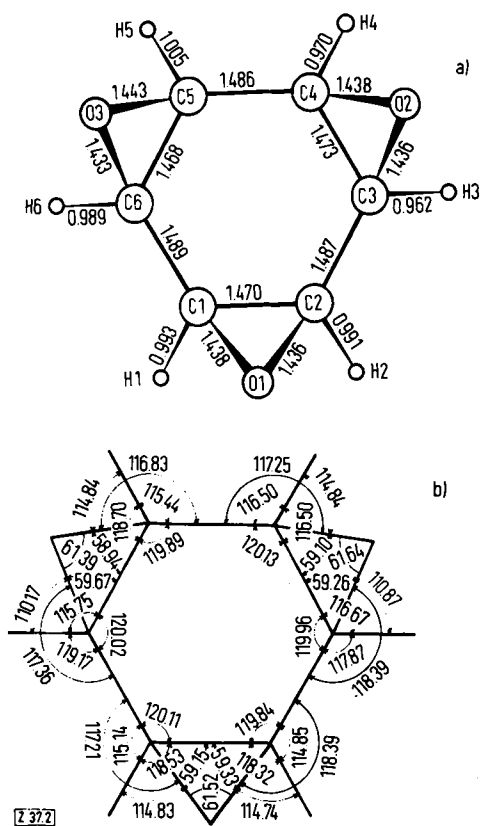


Abb. 2. Molekülgeometrie von cis-„Benzol-trioxid“: a) Bindungslängen [Å]; b) Bindungswinkel [°].

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	C–H	0,985
C–C	1,472	C–C (Oxiranring)	1,470
C–O	1,436	C–O	1,437
Winkel	[°]	Winkel (Mittelwerte)	[°]
H–C–H	116,68	C–C–H	116,50
C–O–C	61,40	C–O–C	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-σ-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-Triaza-tris-σ-homobenzol (cis-„Benzol-triimin“) ist inzwischen ebenfalls abgeschlossen (W. Litke 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).

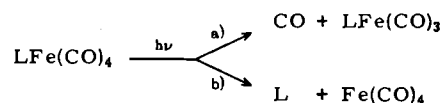
[4] W. Gordy in W. West: Chemical Applications of Spectroscopy. Wiley-Interscience, New York 1956, S. 92.

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

Photochemische Synthese von Bis(η-acrylsäuremethylester)tricarbylisen

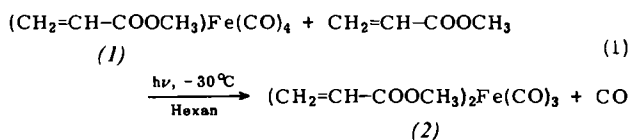
Von Friedrich-Wilhelm Grevels, Dorothea Schulz und Ernst Koerner von Gustorf^[*]

Elektronische Anregung eines Olefintetracarbylisen-Komplexes kann sowohl zur Spaltung der Olefin-Eisen-Bindung als auch zur Eliminierung von CO führen^[1].



Das nach a) entstehende koordinativ ungesättigte Olefintricarbylisen sollte sich mit überschüssigem Olefin (L) zum bisher unbekannten^[2] Bis(olefin)tricarbylisen $\text{L}_2\text{Fe(CO)}_3$ umsetzen lassen; nach b) gebildetes Tetracarbylisen reagiert mit L zur Ausgangsverbindung zurück.

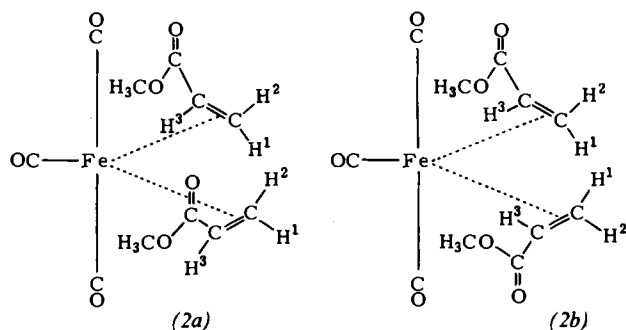
Belichtung von (η-Acrylsäuremethylester)tetracarbylisen (1) in Gegenwart überschüssigen Acrylsäuremethylesters in n-Hexan bei –30°C erzeugt so Bis(η-acrylsäuremethylester)tricarbylisen (2), das wir als hellgelbes, bei –78°C längere Zeit beständiges, festes Produkt isolieren konnten.



Die Zusammensetzung von (2) ergibt sich aus der Elementaranalyse und dem Massenspektrum, das bei –30°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°C) von (2) erscheinen im Bereich der Metallcarbonyl-Streckschwingungen drei Banden bei 2087 (ss, $A_1^{(1)}$), 2024 (sst, B_1) und 2012 cm^{-1} (st, $A_1^{(2)}$), aus deren Intensitätsverteilung zu schließen ist, daß die olefinischen Liganden je eine äquatoriale Position im trigonal-bipyramidalen Komplex einnehmen (Lokalsymmetrie C_{2v})^[3].

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. Leitch danken wir für seine Hilfe bei der Diskussion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.