

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*-Triäta-tris- σ -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).

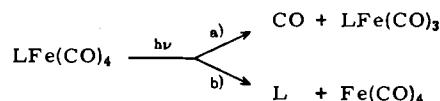
[4] W. Gordy in W. West: Chemical Applications of Spectroscopy. Wiley-Interscience, New York 1956, S. 92.

[5] C. Kuboto, 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)tricarbonyleisen

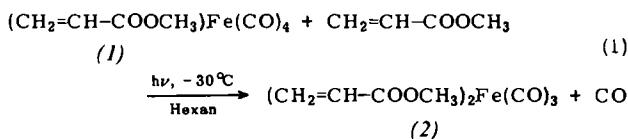
Von Friedrich-Wilhelm Grevels, Dorothea Schulz und Ernst Koerner von Gustorf [**]

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



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

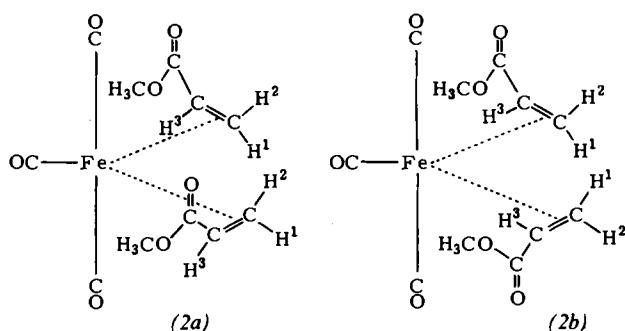
Belichtung von (η -Acrylsäuremethylester)tetracarbonyleisen (1) in Gegenwart überschüssigen Acrylsäuremethylesters in n-Hexan bei -30°C erzeugt so Bis(η -Acrylsäuremethylester)-tricarbonyleisen (2), das wir als hellgelbes, bei -78°C längere Zeit beständiges, festes Produkt isolieren konnten.



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

Unter der Annahme von Rotation um die Metall-Olefin-Bindungssachse^[4] sind weitere denkbare Isomere lediglich Konformere von (2a) oder (2b). Die Zuordnung der Strukturen basiert auf den ¹H-NMR-Spektren: Der Anisotropie-Effekt

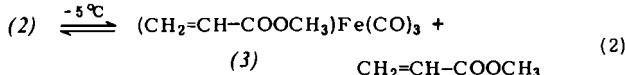
Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der isomeren Komplexe (**2**) (0.4 M in $[\text{D}_8]$ -Toluol, -31°C).

	τ [ppm]				Kopplungskonstanten [Hz]		
	H ¹	H ²	H ³	H ^{CH₃}	J ₁₂	J ₁₃	J ₂₃
(2a)	7.58	6.78	6.48	6.59	<1	6.5	12
(2b)	7.38	6.98	6.74	6.62	<1	6.5	12

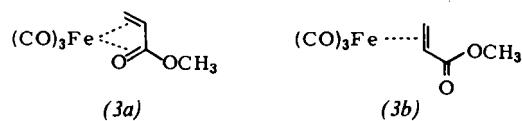
der Estercarbonylgruppen auf die Vinylprotonen des anderen Olefin-Liganden sollte beim Wechsel von (2a) nach (2b) eine Signalverschiebung für H¹ zu tieferem, für H² und H³ zu höherem Feld bewirken (unter Voraussetzung der in den Formeln angedeuteten Koplanarität der C=O- und C=C-Bindungsebenen^[5]).

Beim Aufwärmen auf 0°C wandelt reines (2a) (0.4 M) sich zum Teil in (2b) um, beide Isomere liegen in gleicher Konzentration vor; die Isomerisierung (2a) → (2b) erfordert zwischenzeitlich die Lösung einer Eisen-Olefins-Bindung.

Beim Erwärmen einer verdünnten Lösung (0,003 M) von (2) in n-Hexan von -30 auf -5°C verschwinden die IR-Banden von (2) weitgehend, und es erscheinen drei neue Banden bei 2064 (m), 1994 (st) und 1979 cm^{-1} (st). Der Vorgang ist durch Zugabe von Acrylsäuremethylester umkehrbar, woraus hervorgeht, daß (2) bei dieser Temperatur reversibel einen Olefin-Liganden verliert und sich mit (Acrylsäuremethylester)-tricarbonyleisen (3) im Gleichgewicht befindet.



Da das IR-Spektrum des bisher noch nicht rein isolierten (3) bezüglich Intensitätsverteilung und Aufspaltungsmuster der M(C≡O)-Banden den Spektren der Tricarbonyleisen-Komplexe α,β -ungesättigter Ketone^[6] entspricht, favorisieren wir Struktur (3a), in der der α,β -ungesättigte Ester als 1-Oxabutadien-System koordiniert ist^[7].

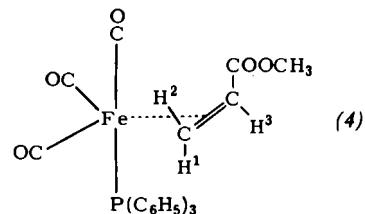


Man kann erwarten, daß (3a) leicht in (3b.) übergeht und sich de facto wie eine koordinativ ungesättigte Spezies verhält, da eine Estergruppe im allgemeinen nur geringe Tendenz zur Koordination an Metall(0) zeigt^[7]. Möglicherweise liegt (3b) auch in geringer Menge im Gleichgewicht mit (3a) vor.

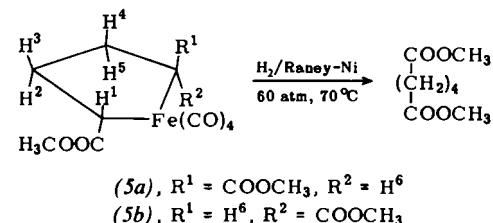
Beim Erwärmen auf 20°C unter CO-Atmosphäre wird (1) aus (2) zurückgebildet, mit Triphenylphosphan entsteht (η -Acrylsäuremethylester)tricarbonyl(triphenylphosphan)eisen (4)^[8] (vgl. Gleichgewicht (2)). Die Röntgen-Strukturanalyse^[9] von (4) zeigt, daß der überwiegend σ -gebundene Phosphan-Ligand die axiale^[10] und der π -gebundene Olefin-Ligand die äquatoriale Position der trigonalen Bipyramide besetzen.

An (2) \rightleftharpoons (3) lässt sich „im Dunkeln“ die Chemie von L-Fe(CO)₃, eines wichtigen Primärprodukts der Photolyse von

$L-Fe(CO)_4$, studieren. Der Nachweis von $LFe(CO)_3$ als Zwischenprodukt komplexer photochemischer Reaktionen von $LFe(CO)_4$ sollte dann erbracht sein, wenn einerseits Verbindungen wie (2) „im Dunkeln“ und andererseits $LFe(CO)_4$ im Licht mit ein und demselben Reaktanden das gleiche Produkt liefern^[11].



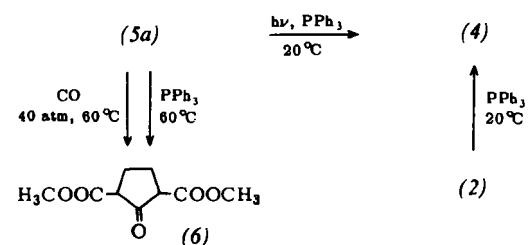
Werden (1) (0.05 M) und Acrylsäuremethylester (0.5 M) in Hexan nicht bei -30°C , sondern bei $+20^{\circ}\text{C}$ belichtet, so wird statt 1 nur etwa 1/3 mol CO pro mol (1) entbunden, und die Reaktion kommt nach Umsatz von etwa 50% (1) zum Stillstand, bedingt durch die Rückreaktion von (2) mit CO. Aus 20% des umgesetzten (1) werden zwei isomere Komplexe der Zusammensetzung $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ gebildet – nach IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren^[12] *trans*- bzw. *cis*-1,1,1,1-Tetracarbonylferracyclopentan-2,5-dicarbonsäure-dimethylester (*5a*) bzw. (*5b*) – wovon (*5a*) überwiegt.



Beide Verbindungen sind mit H₂/Raney-Nickel zu Adipinsäure-dimethylester hydrierbar.

Die thermische Reaktion von (5a) mit CO ergibt Cyclopentanon-2,5-dicarbonsäuredimethylester (6), mit PPh_3 ebenfalls (6) und außerdem Tricarbonylbis(triphenylphosphan)eisen. Photochemisch lässt sich die bei der Bildung von (5) geknüpfte C—C-Bindung wieder spalten, in Gegenwart von PPh_3 findet man (4). Als Ergebnis einer Wasserstoffverschiebung konnten wir auch *trans*-2-Hexen-1,6-disäuredimethyl-ester sowie dessen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplex isolieren.

Verbindungen vom Typ (2) und (5) sind in letzter Zeit als Zwischenstufen photochemischer Synthesen von Cyclopentanonen aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und cyclischen Olefinen postuliert worden^[13]. Wir konnten in der Tat zeigen, daß (5) thermisch aus (2) gebildet wird und sich mit CO in das Cyclopentanon-Derivat (6) überführen läßt. Diese Befunde demonstrieren erneut den Nutzen der Tieftemperaturphotolyse bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Über den die C—C-



Verknüpfung auslösenden Schritt werden wir in anderem Zusammenhang berichten^[14].

Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 2.54 g (0.01 mol) (1) und 8.6 g (0.10 mol) Acrylsäuremethylester in 200 ml Hexan wurde in einer Tauchlampenapparatur (Solidex-Glas, Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W) 4.5 h bei -30°C bestrahlt, wobei 1.02 mol CO pro mol (1) entbunden wurden. Während 2-3 Tagen bei -78°C schied sich (2) als hellgelbe Kristalle ab, die durch inverse Filtration von der Lösung getrennt und anschließend bei -30°C am Ölumpenvakuum getrocknet wurden^[15]. Ausbeute: 2.72 g (87%).

Eingegangen am 10. Dezember 1973,
ergänzt am 8. Juli 1974 [Z 3]

[1] F.-W. Grevels, D. Schulz u. E. A. Koerner von Gustorf, VII. Int. Conf. Photochem., Jerusalem 1973, Abstr. S. 57; J. Buchkremer, F.-W. Grevels, O. Jaenicke, P. Kisch, R. Knoesel, E. A. Koerner von Gustorf u. J. Shields, ibid. S. 61; E. A. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, F.-W. Grevels, J. M. Kelly u. R. Knoesel, 164th Nat. Meeting Amer. Chem. Soc., New York 1972, Abstr. Inor 44.

[2] M. Herberhold: Metal π-Complexes, Vol. II/1. Elsevier, Amsterdam 1972. Ein zunächst als Tricarbonylbis(η-tetrafluoräthylen)jeisen bezeichneter Komplex erwies sich als 1.1.1.1-Tetracarbonyloctafluoracyclopentan, möglicherweise tritt der Bis(tetrafluoräthylen)-Komplex als Zwischenprodukt auf. K. F. Watterton u. G. Wilkinson, Chem. Ind. (London) 1959, 991; 1960, 1358; R. Fields, M. M. Germain, R. N. Huszeldine u. P. W. Wiggans, J. Chem. Soc. A 1970, 1969.

[3] Ein quadratisch-pyramidaler Komplex mit *trans*-Anordnung der olefinischen Liganden besäße ebenfalls lokale C_{2v}-Symmetrie und ließe ein ähnliches IR-Spektrum erwarten. Für eine solche Abweichung von der trigonal-bipyramidalen Struktur gibt es jedoch bisher in der Reihe der Fe⁰-Komplexe mit ausschließlich einzähnigen Liganden kein Beispiel.

[4] R. Cramer, J. Amer. Chem. Soc. 86, 217 (1964); B. F. G. Johnson u. J. A. Seyal, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 1312.

[5] Die Röntgen-Strukturanalyse von Carbonylbis(2-5-η-sorbinsäuremethylester)jeisen zeigt weitgehende Koplanarität der Ester-Carbonylgruppe und der Dien-Einheit: C. Krüger u. Y. H. Tsay, noch unveröffentlicht.

[6] E. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels, C. Krüger, G. Olbrich, F. Mark, D. Schulz u. R. Wagner, Z. Naturforsch. B 27, 392 (1972).

[7] E. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke u. O. E. Polansky, Z. Naturforsch. B 27, 575 (1972); T. Kruck u. L. Knoll, Chem. Ber. 106, 3578 (1973).

[8] Hellgelbe Kristalle, Zers. 120-125°C. ¹H-NMR (CDCl₃, 0°C): τ = 8.62 (H¹), 7.34 (H²), 7.48 (H³), 6.33 (H^{CH3}), 2.4-2.7 ppm (H^{C=H}); J₁₂ < 1, J₁₃ = 7, J₂₃ = 11.4, J_{1p} = 5.4, J_{2p} = 7, J_{3p} = 7.8 Hz. IR (n-Hexan): Metall-Carbonyl-Bereich: ν = 2042.5, 2035, 1981, 1975, 1945 cm⁻¹; Ester-Carbonyl-Bereich: ν = 1710 cm⁻¹.

[9] C. Krüger u. Y. H. Tsay, noch unveröffentlicht.

[10] E. H. Schubert u. R. K. Sheline, Inorg. Chem. 5, 1071 (1966); H. Haas u. R. K. Sheline, J. Chem. Phys. 47, 2996 (1967); M. L. Ziegler, Angew. Chem. 80, 239 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 222 (1968).

[11] E. Koerner von Gustorf, M. K. Das u. F.-W. Grevels, unveröffentlicht; F.-W. Grevels u. E. Koerner von Gustorf, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[12] (5a): blaßgelbe Kristalle, Fp = 133-135°C (Zers.). ¹H-NMR (C₆D₆): τ ≈ 6.8-7.1 (H¹, H⁹), 8.0-8.3 (H², H³, H⁴, H⁵), 6.60 ppm (H^{CH3}). IR (n-Hexan): Metall-Carbonyl-Bereich: ν = 2115.5, 2056, 2047, 2034 (Sch), 2029.5 cm⁻¹; Ester-Carbonyl-Bereich: ν = 1714 cm⁻¹. - (5b): blaßgelbe Kristalle, Fp = 114-115°C (Zers.). ¹H-NMR: τ ≈ 7.0-7.2 (H¹, H⁹), 7.5-7.8 (H², H³), 8.4-8.8 (H⁴, H⁵), 6.64 ppm (H^{CH3}). IR: ν = 2114.5, 2062, 2043, 2032, 1718 cm⁻¹. - In den Massenspektren beider Verbindungen sind die Molekül-Ionen (m/e = 340) nicht zu erkennen. Man beobachtet jedoch die Bruchstücke [M - OCH₃] (m/e = 309) und [M - CO] (m/e = 312) sowie die sukzessive Abspaltung weiterer CO. - Anhand der ¹H-NMR-Spektren haben wir (5a) die *trans*- und (5b) die *cis*-Anordnung der Estergruppen zugeschrieben, da man für die *cis*-Verbindung eine Aufteilung der Methylenprotonen-Signale in zwei Gruppen eher erwarten kann als für die *trans*-Verbindung. Diese Zuordnung wurde inzwischen durch Röntgen-Strukturanalyse von (5a) bestätigt (C. Krüger u. Y. H. Tsay, noch unveröffentlicht).

[13] J. Grandjean, P. Laszlo u. A. Stockis, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1622 (1974); J. Mantzaris u. E. Weissberger, ibid. 96, 1873, 1880 (1974).

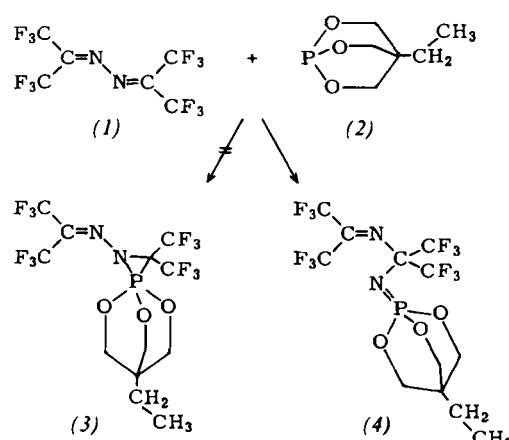
[14] F.-W. Grevels, B. E. Foulger, J. Leitich u. E. Koerner von Gustorf, noch unveröffentlicht.

[15] (C₄H₆O₂)₂Fe(CO)₃ (312.1); ber. C 42.34, H 3.88, Fe 17.90; gef. C 42.45, H 3.85, Fe 17.90.

Struktur des 1:1-Addukts aus Hexafluoracetonazin und 4-Äthyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan

Von Alfred Gieren, Poojappan Narayanan, Klaus Burger und Willy Thenn^[*]

Kürzlich wurde über die Umsetzung von Hexafluoracetonazin (1) mit Phosphiten und mit Tris(dimethylamino)phosphan berichtet und für die 1:1-Addukte die Struktur von 1,2λ⁵-Azaphosphiridinen (3) vorgeschlagen^[11]. Eine Röntgen-Strukturanalyse zeigte nun, daß das nach dem gleichen Verfahren gewonnene 1:1-Addukt von (1) und 4-Äthyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan (2)^[2] die Konstitution des 4-Äthyl-1-[5,5,5-trifluor-2,2,4-tris(trifluormethyl)-1,3-diaza-3-pentenyliden]-2,6,7-trioxa-1λ⁵-phosphabicyclo[2.2.2]octans (4) hat. Demnach sind auch die älteren Verbindungen^[11] keine Azaphosphiridine (3), sondern Iminophosphorane vom Typ (4).



Zur Strukturanalyse wurden aus Hexan erhaltene orthorhomische Einkristalle von (4) verwendet: Raumgruppe Pna2₁ oder Pnam; a = 12.19 Å, b = 15.34 Å, c = 10.00 Å; d_{exp} = 1.71, d_{ber} = 1.73 g · cm⁻³; Z = 4 (ein bzw. ein halbes Molekül pro asymm. Einheit). Die Entscheidung zwischen Pna2₁ (azentrisch) und Pnam (zentrosymmetrisch) ist schwierig (s. u.), da das Molekül eine Spiegel- oder Pseudospiegelebene besitzt, deren Orientierung mit der kristallographischen Spiegelebene in Pnam zusammenfällt. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer wurden mit Cu_{Kα}-Strahlung 1696 unabhängige Reflexe bis zu einem Θ-Wert von 65° gemessen. Wegen Zersetzung der Substanz wurden hierzu zwei Kristalle gebraucht. Die Intensität von 868 Reflexen lag unterhalb der Signifikanzgrenze (I ≤ 2σ). Dies deutet auf einen ungewöhnlich hohen Temperaturfaktor (Mittelwert über alle Atome 15 Å²) oder eine Fehlordnung der Moleküle im Kristall.

Da die E-Wert-Statistik für eine azentrische Raumgruppe sprach, haben wir zunächst die Raumgruppe Pna2₁ angenommen. Gelöst wurde die Struktur mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms PHASDT^[3]. Die Lösung mit der besten Konsistenz ergab Phasen für 211 Reflexe. Eine damit berechnete E-Fourier-Synthese zeigte außer dem terminalen Kohlenstoff der C₂H₅-Gruppe alle Atomlagen (außer H). Dieses C-Atom (Temperaturfaktor 19 Å²) war erst nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren bei R = 14.0%

[*] Dr. A. Gieren und Dipl.-Phys. P. Narayanan
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I
8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz
Priv.-Doz. Dr. K. Burger und Dipl.-Chem. W. Thenn
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21