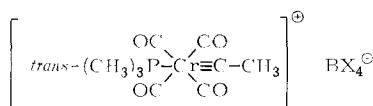


einer Resonanz für die CO-Kohlenstoffatome zeigt die Äquivalenz der CO-Gruppen, was gut mit dem IR-spektroskopischen Befund übereinstimmt, daß bei der Reaktion die *trans*-Disubstitution erhalten bleibt.

Es fällt auf, daß die Verbindungen (2) und (3) in ihren spektroskopischen Daten fast völlig übereinstimmen. Dies läßt den Schluß zu, daß der die CO-Gruppen, die Protonen und die Kohlenstoffatome enthaltende Verbindungsteil wenigstens in Lösung vom halogenhaltigen Teil unabhängig und eventuell in beiden Verbindungen identisch ist.

Aufgrund dieser Argumente schreiben wir den neuen Komplexen die Struktur



zu. Wir nehmen an, daß sich in Pentan zunächst ein „Addukt“ *trans*-Cr(CO)₄P(CH₃)₃[C(OCH₃)CH₃]·BX₃ bildet, das aber wegen seiner Unlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und der bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukte nicht untersucht werden kann. Beim Lösen in CH₂Cl₂ dissoziert das „Addukt“, wobei selbst bei -20°C in rascher Reaktion das primär gebildete {BX₃OCH₃⁻} mit überschüssigem BX₃ zu BX₄⁻ und B(OCH₃)₃ disproportionieren dürfte.

Der salzartige Charakter von (2) und (3) ist aus der elektrolytischen Leitfähigkeit ihrer Lösungen in CH₂Cl₂ zu folgern: An stark verdünnten Lösungen beobachteten wir lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration.

Einen endgültigen Strukturbeweis brachte uns die Reaktion von (2) mit wasserfreiem C₂H₅OH. Sie führt – wie IR-, ¹H-NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen sowie die Totalanalyse beweisen – zu *trans*-Cr(CO)₄P(CH₃)₃·[C(OCH₂H₅)CH₃] (4), also zurück zu einem Carbenkomplex, bei dem die OCH₃-Gruppe (des Ausgangskomplexes (1)) durch die OCH₂H₅-Gruppe ersetzt ist.

(4): IR (in Hexan; ν_{CO}): 2008 ss (A_{1g}), 1936 s (B_{1g}), 1891 sst, br (F_w) cm⁻¹. ¹H-NMR (in [D₆]-Toluol, 0°C; τ-Werte, TMS int.): 5.28 q OCH₂, 7.18 s CCH₃, 8.85 t OCH₂CH₃, 9.00 d (J = 7.5 Hz) P(CH₃)₃. Das Massenspektrum zeigt das Molekül-Ion (m/e=312) und den sukzessiven Verlust von 4CO (284, 256, 228, 200); es folgt die Abspaltung von C₂H₅ (171), von COC₂H₅ (143) sowie des gesamten Carbenliganden (128).

Der neue ionische Verbindungstyp ähnelt in vielen Eigenschaften den ungeladenen Carbinkomplexen. Er macht deutlich, daß bei Blockierung der *trans*-Stellung in Carbenkomplexen die Umsetzung mit BX₃ bei der Abspaltung der OCH₃-Gruppe stehen bleibt. Untersuchungen an π-C₅H₅Mn(CO)₂·C(OCH₃)₂C₆H₅^[7] sowie an π-C₆H₅(CH₃)₃Cr(CO)₂·C(OCH₃)₂C₆H₅^[8] weisen darauf hin, daß dieses Reaktionsprinzip verallgemeinert werden kann. Zugleich ergeben sich wertvolle Hinweise zum Mechanismus der Carbinkomplexbildung. Schließlich eröffnet seine Reaktion mit Nucleophilen, wie die Umsetzung von (2) mit Äthanol exemplarisch zeigt, eine neue Möglichkeit zur Synthese von Carbenkomplexen.

Arbeitsvorschriften:

Alle Arbeiten sind unter N₂ und mit getrockneten (CaH₂, P₄O₁₀) sowie N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen!

1. Auf einer kühlbaren Fritte wird in die Lösung von 3 g (1) in 75 ml Pentan bei -25°C BCl₃ eingeleitet (bzw. BBr₃ im geringen Überschuß eingesetzt). Wenn sich die anfangs orangefarbene Lösung völlig entfärbt hat, wird das Pentan abgesaugt und der gelblichweiße Niederschlag mit Pentan gewaschen.

Das Produkt wird schließlich mit wenig CH₂Cl₂ von der Fritte gelöst. Die bei -78°C langsam kristallisierende Substanz wird noch zweimal aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Abgießen der Mutterlauge, dreifaches Waschen mit Pentan bei -78°C und mehrstündigem Trocknen am HV liefert schöne hellgelbe Kristalle. Aus den Mutterlauge kann durch Pentanzugabe noch weitere Substanz (gelbes Pulver) erhalten werden. Ausbeute: 72% (2) bzw. 60% (3).

2. Zu 2 g (2) gibt man bei -30°C 100 ml abs. C₂H₅OH. Beim langsamen Erwärmen unter Rühen auf 0°C geht (2) mit orangeroter Farbe in Lösung. Nach Zugabe von etwas Pentan wird die Lösung bei 0°C in eine NaH₂PO₄/Na₂HPO₄-Pufferlösung eingerührt. Die sich abscheidende orangefarbene Pentanphase enthält hauptsächlich (4) neben wenig Cr(CO)₅P(CH₃)₃. Die wäßrige Phase wird noch dreimal mit Pentan extrahiert, dann trocknet man die vereinigten Extrakte über Na₂SO₄. Die Trennung von Cr(CO)₅P(CH₃)₃ und Zersetzungsprodukten gelingt durch Chromatographie bei 0°C über Kieselgel mit Pentan als Laufmittel. Ausbeute: 65% (4).

Eingegangen am 18. November 1974 [Z 156]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 51717-33-0 / (2): 54460-86-5 / (3): 54460-81-6 / (4): 54460-88-7 · BCl₃: 10294-34-5 / BBr₃: 10294-33-4 / C₂H₅OH: 64-17-5.

[1] 6. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carbin-Komplexe. - 5. Mitteilung: E. O. Fischer H. J. Kalder u. F. H. Köhler, J. Organometal. Chem. 81, C 23 (1974).

[2] E. O. Fischer u. A. Massböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

[3] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huitner u. H. Lorenz, Angew. Chem. 85, 618 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 564 (1973).

[4] H. Fischer u. E. O. Fischer, J. Organometal. Chem. 69, C 1 (1974).

[5] E. O. Fischer, K. Weiss u. C. G. Kreiter, Chem. Ber. 107, 3554 (1974).

[6] E. O. Fischer u. H. Fischer, Chem. Ber. 107, 657 (1974).

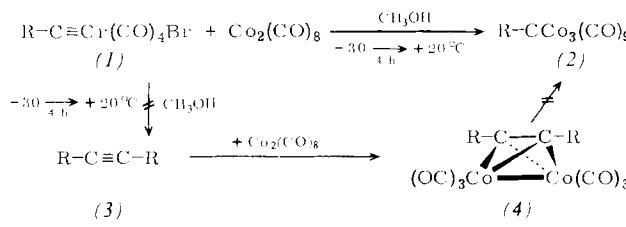
[7] E. O. Fischer u. E. W. Meineke, noch unveröffentlicht.

[8] E. O. Fischer u. P. Stückler, noch unveröffentlicht.

Übertragung von Carbinliganden von Chrom auf Kobalt^[1]

Von Ernst Otto Fischer und Albrecht Däweritz^[*]

Es ist uns erstmals gelungen, Carbinliganden von einem Metall auf ein anderes zu übertragen: *trans*-Bromomethyl- und -phenylcarbin-tetracarbonylchrom-Komplexe (1a, b)^[2] reagieren in Methanol unter sehr milden Bedingungen (-30 bis +20°C, 4 h) mit Octacarbonyldikobalt zu den seit langem bekannten^[3-5] μ₃-Methinyl-enneacarbonylkobalt-Komplexen (2a, b). Die Produkte wurden ¹H-NMR-spektroskopisch [(CD₃)₂CO, TMS intern, (2a): δ = 3.73 ppm (⁶¹: 3.65)], IR-spektroskopisch (Tabelle), massenspektrometrisch [M⁺ (2a): m/e=456, (2b): m/e=518, Fragmentierungen identisch mit



(a), R = CH₃

(b), R = C₆H₅

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. A. Däweritz
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

Angaben in [7, 8], 50 eV, Ofenschiffchen] und durch Totalanalysen gesichert.

Es konnte ausgeschlossen werden, daß die μ_3 -Methinyl-enneacarbonyltrikobalt-Komplexe (2) unter den genannten Bedingungen über eine Dimerisierung der Carbinliganden zu Alkinen (3) und Bildung von Alkin-hexacarbonyldikobalt-Komplexen (4) entstehen. Alkin hätte sofort zu stabilem (4) reagiert, das nicht gefunden wurde. Das Fehlen von (3) und (4) deutet außerdem darauf hin, daß – anders als bei der photolytischen Umsetzung von Diäthylquecksilber-bisdiacetat mit Bromopentacarbonylmangan^[9] oder Alkenen^[10] angenommen – während der Reaktion keine freien Carbene auftreten.

IR-spektroskopische Daten (ν_{CO} , cm^{-1} , n-Hexan):

(2a):	2101 (w)	2050 (vs)	2037 (s)	2016 (w)
	2102.4	2052.0	2038.2	2018.0 [5]
(2b):	2101 (m)	2053 (vs)	2039 (s)	2020 (sh)
	2101.4	2054.2	2039.9	2020.9 [5]

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten wurden in wasser- und sauerstoff-freien Lösungsmitteln unter N_2 durchgeführt. 677 mg (2.5 mmol) (1a) [833 mg (2.5 mmol) (1b)] werden mit 1.29 g (3.75 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei -30°C mit gekühltem Methanol versetzt und in 4 Stunden unter Röhren auf $+20^\circ\text{C}$ gebracht. Das Gemisch verfärbt sich dabei von ocker nach braun-violett, nach Ende der Gasentwicklung wird es bei ca. -95°C mehrmals mit Pentan extrahiert. Aus den Extrakten wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum an einen mit Trockeneis gekühlten Finger sublimiert. (2a): $\text{Fp}=183-185^\circ\text{C}$ (Zers.)

[183–185 °C (Zers.)^[11]], Ausbeute: 130 mg (0.29 mmol) = 10.6% bezogen auf (1a); (2b): $\text{Fp}=104-105^\circ\text{C}$ [105–107 °C^[12]], Ausbeute: 92 mg (0.18 mmol) = 7.1% bezogen auf (1b).

Eingegangen am 22. Januar 1975 [Z. 191]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 51005-78-8 / (1b): 50701-13-8 / (2a): 13682-04-7 / (2b): 20756-47-2 / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 10210-68-1.

[1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe. 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: E. O. Fischer u. U. Schubert, J. Organometal. Chem., im Druck.

[2] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Hattner u. H. Lorenz, Angew. Chem. 85, 618 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 564 (1973); G. Kreis, Dissertation, Technische Universität München 1973.

[3] R. Markby, I. Wender, R. A. Friedel, F. A. Cotton u. H. W. Sternberg, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6529 (1958).

[4] U. Krüger u. W. Hübel, Chem. Ind. 1960, 1264.

[5] G. Bor, L. Markó u. B. Markó, Chem. Ber. 95, 333 (1962).

[6] D. Seyerth, R. J. Spohn u. J. E. Hallgren, J. Organometal. Chem. 28, C 34 (1971).

[7] M. J. Mays u. R. N. F. Simpson, J. Chem. Soc. A 1968, 1444.

[8] B. H. Robinson u. W. S. Tham, J. Chem. Soc. A 1968, 1784.

[9] W. A. Herrmann, Angew. Chem. 86, 895 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 812 (1974).

[10] T. DoMinh, H. E. Gunning u. O. P. Strausz, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6785 (1967); O. P. Strausz, T. DoMinh u. J. Font, ibid. 90, 1930 (1968); O. P. Strausz, G. J. A. Kennepohl, F. X. Garneau, T. DoMinh, B. Kim, S. Valenty u. P. S. Skell, ibid. 96, 5723 (1974).

[11] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 6, Kobalt-organische Verbindungen. Teil 2, S. 155, Tab. 29. Verlag Chemie, Weinheim 1973.

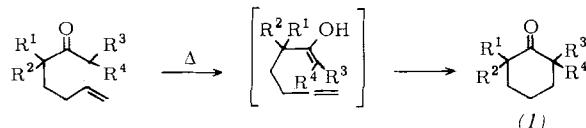
[12] D. Seyerth, J. E. Hallgren u. P. L. K. Hung, J. Organometal. Chem. 50, 265 (1973).

RUNDSCHEAUF

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die thermische Cyclisierung ungesättigter Carbonylverbindungen, die in großem Umfang zur Synthese von C—C- σ -Bindungen herangezogen wird, beschreiben zusammenfassend J. M. Conia und P. Le Perche. Die Reaktion umfaßt zwei Schritte: Enolisierung (durch katalytisch ausgelöste [1,3]-H-Verschiebung) und Cyclisierung (durch thermische Enol-H-Verschiebung). Das Verfahren läßt sich auf die Synthese zahlreicher Mono-, Bi- und Polycyclen sowie Spiro- und verbrückter Carbonylverbindungen anwenden, häufig mit ausgezeichneten Ausbeuten. Nach Erörterung der Reaktionsmechanismen, der notwendigen Kettenlängen, der Natur der H-Acceptoren und -Donoren, des Orientierungsphänomens der α' -Thermocyclisierung sowie der Stereochemie und Geometrie des Übergangszustandes werden u.a. die Synthesen von Cycloalkanonen



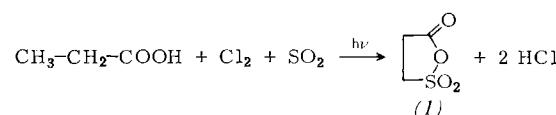
(1) sowie die thermische Cyclisierung zweifach ungesättigter Carbonylverbindungen besprochen. [The Thermal Cyclisation of Unsaturated Carbonyl Compounds. Synthesis 1975, 1–19; 78 Zitate]

[Rd 770 –M]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

3-Sulfopropionsäureanhydrid (1,2-Oxathiolan-5-on-2,2-dioxid) (1) entsteht in guter Ausbeute durch photochemische Umsetzung von Propionsäure mit Chlor und Schwefeldioxid, wenn die Umsetzung mit weniger als 1 mol Chlor je mol Propionsäure und mit der 0.95- bis 7fachen Gewichtsmenge Schwefeldioxid, bezogen auf die Gewichtsmenge Chlor, durchgeführt wird.



(1) eignet sich u.a. zur Einführung hydrophiler Gruppen in Farbstoffvorprodukte. [DOS 2317601; BASF AG, Ludwigshafen]

[PR 263 –D]