

muß wegen seiner Lichtempfindlichkeit zusätzlich im Dunkeln vorgenommen werden. Die Addition des Phenylphosphonigsäuremonomethylesters gelang nur bei basischer Katalyse durch sein Natriumsalz, wobei Erhitzen der Reaktionslösung die Umsetzung erheblich beschleunigte. Der Reaktionsverlauf legt in allen Fällen einen polaren Mechanismus nahe.

Die Produkte (1) bis (4) konnten als farblose kristalline Verbindungen isoliert und durch ihre IR- und Massenspektren sowie durch Elementaranalyse charakterisiert werden. Sie sind in den üblichen polaren organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die Verbindung (5) wurde lediglich durch ihr Massenspektrum identifiziert, da sie bisher nur im Gemisch mit den Nebenprodukten Tetraphenyldistibian und Hydrazin-1,2-dicarbonsäurediäthylester erhalten werden konnte.

(1): Ausbeute 92.2%; Stäbchen aus Methylenchlorid/Petroläther, $F_p = 176\text{--}178^\circ\text{C}$. (2): Ausbeute 97%; büschelförmige Kristalle aus Methylenchlorid/Petroläther, $F_p = 107$ bis 108°C . (3): Ausbeute 77.5%; scherenförmige Kristalle aus Methylenchlorid/Petroläther, $F_p = 108\text{--}110^\circ\text{C}$. (4): Ausbeute 96.5%; feinkristallin, $F_p = 73\text{--}76^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 28. Mai 1975 [Z 265]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 55905-00-5 / (2): 55905-01-6 / (3): 55905-02-7 / (4): 55905-03-8 /
(5): 55905-04-9 / Azodicarbonsäurediäthylester: 1972-28-7 /
Diphenylphosphonigsäure: 24630-80-6 / Diphenylthiophosphonigsäure:
55905-05-0 / Phenylphosphonigsäuremonomethylester: 7162-15-4 /
Diphenylsarsan: 829-83-4 / Diphenylstiban: 5865-81-6.

- [1] 50. Mitteilung zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, - 49. Mitteilung: K.-H. Linke u. H. G. Kalker, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] K.-H. Linke u. H. J. Göhausen, *Chem. Ber.* **106**, 3438 (1973); K.-H. Linke, W. Brandt u. H. J. Göhausen, *ibid.* **106**, 707 (1973).
- [3] O. Diels u. M. Paquin, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **46**, 2000 (1913); K.-H. Linke u. H. J. Göhausen, *Chem. Ber.* **104**, 301 (1971).
- [4] D. C. Morrison, *J. Org. Chem.* **23**, 1072 (1958).

Aufbau des Naphtholgerüsts aus Pentacarbonyl-[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) und Tolan

Von Karl Heinz Dötz^[*]

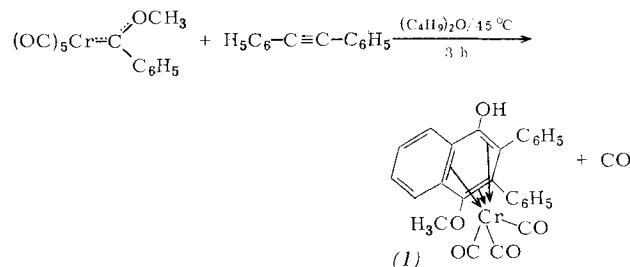
Die [2+1]-Cycloaddition von Carbenen an Alkene und Alkine ist als präparativ nutzbare Reaktion wohlbekannt^[1]. Die Umsetzung mit Alkenen gelingt auch im Falle von Carbenen, die an ein Metallcarbonylfragment koordiniert sind^[2]. Dieser Komplextyp, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OR})\text{R}']$ (z. B. $\text{M}=\text{Cr}$, $\text{R}=\text{Alkyl}$, $\text{R}'=\text{Aryl}$)^[3], zeigt jedoch gegenüber Alkinen ein überraschendes Verhalten.

Bei der Reaktion von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) mit Tolan läßt sich ein rotes Produkt isolieren, dem aufgrund von Elementaranalyse und massenspektroskopisch bestimmtem Molekulargewicht die Summenformel $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{CrO}_5$ zukommt. Spektroskopische Daten sowie der durch Einwirkung von Salpetersäure in Eisessig zu 2,3-Diphenyl-1,4-naphthochinon führende oxidative Abbau kennzeichnen diese Verbindung als Tricarbonyl(2,3-diphenyl-4-methoxy-1-naphthol)chrom(0) (1).

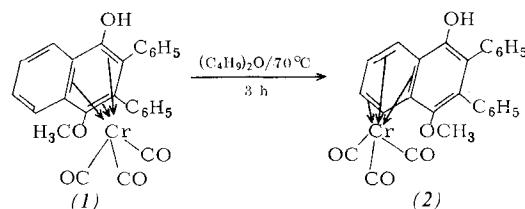
¹H-NMR-spektroskopisch läßt sich indirekt ermitteln, wie der neu aufgebaute Ligand an das Metall koordiniert ist. Von den vier zur π -Komplexbildung befähigten aromatischen Ringen trägt nur die persubstituierte Naphthalinhälfte keine Wasserstoffatome. Aus dem Fehlen einer für Protonen eines

[*] Dr. K. H. Dötz
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

an $(\text{CO})_5\text{Cr}$ koordinierten Benzolrings charakteristischen Hochfeldverschiebung ist für das Reaktionsprodukt die Struktur (1) zu folgern. Dies wird durch die Beobachtung gestützt, daß sich (1) in Lösung beim Erwärmen vollständig in das



Isomer (2) umlagert, das auch bei der Cyclisierungsreaktion unter entsprechenden Bedingungen als Hauptprodukt isoliert werden kann. (2) zeigt die Resonanzen für die ein Pseudo-AA'BB'-System bildenden Protonen der nun an das Metall gebundenen Naphthalinhälfte in dem zu erwartenden Bereich.



Das IR-Spektrum (in CS_2) von (1) weist im $\nu(\text{CO})$ -Bereich drei Banden bei 1953 sst, 1887 sst und 1869 cm^{-1} auf, wie sie für Tricarbonylchrom(0)-Komplexe kondensierter Aromaten zu erwarten sind^[4]. Die gleichen Banden des Isomers (2) erscheinen bei 1963 sst, 1896 sst und 1885 cm^{-1} . Daher ist dem Naphthol-Liganden in (1) ein größeres Donor-Acceptor-Verhältnis zuzuschreiben.

Für die überraschende Bildung des Komplexes (1) kommen zwei Wege in Frage:

1. Die Zersetzung des Carbenkomplexes liefert aus dem Carben- und einem Kohlenmonoxid-Liganden freies Methoxy(phenyl)keten^[5]. Dieses reagiert, wie für Umsetzungen von Diphenylketen mit Arylalkinen bekannt^[6], mit Tolan zum Naphtholgerivat, das schließlich an das Metall gebunden wird.

2. Der Aufbau des Naphtholgerüsts vollzieht sich – möglicherweise nach der Substitution eines CO-Liganden durch das Alkin – in der Koordinationsphäre des Metalls.

Gegen die erste Möglichkeit spricht der Befund, daß sich 2,3-Diphenyl-4-methoxy-1-naphthol, das aus (1) durch Abspaltung unter CO-Druck in ätherischer Lösung erhalten werden kann, unter den Bedingungen der Cyclisierungsreaktion weder in Gegenwart von Hexacarbonylchrom(0) noch von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) an das Metall koordinieren läßt.

Die zweite Alternative macht hingegen verständlich, daß unter kinetischer Kontrolle ausschließlich das Isomer (1) entsteht; denn in dieser Verbindung ist das Metall annähernd zentrisch über dem vollständig substituierten, aus Carben-, Carbonyl- und Alkinkomponenten aufgebauten Ring des Naphthalins angeordnet. Die Beteiligung des Metalls am Reaktionsgeschehen erscheint um so wahrscheinlicher, als unter gleichen Bedingungen aus dem homologen Wolfram-Carben-Komplex und Tolan kein den Verbindungen (1) oder (2) entsprechendes Produkt erhalten werden konnte.

Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 0.58 g (1.86 mmol) $(CO)_5Cr[C(OCH_3)C_6H_5]$ ^[7] und 0.33 g (1.86 mmol) Tolan in 6 ml Di-n-butyläther wird 3 h unter Rühren auf 45°C erwärmt, wobei ein roter Niederschlag auftritt. Zur weitergehenden Ausfällung des Reaktionsprodukts werden 5 ml Pentan zugegeben. Nach Abkühlen der Suspension auf – 20°C wird der Niederschlag auf einer G3-Kühlfritte gesammelt und zur Reinigung an Kieselgel (Merck, Akt. 2–3) bei – 20°C chromatographiert. Mit Methylchlorid/Pentan (1 : 1) ist eine rote Zone eluierbar, aus der man nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rückstands aus Methylchlorid/Pentan (1 : 5) ziegelrote Kristalle von (1) erhält. Ausbeute 0.53 g (62%).

Eingegangen am 11. Juni 1975 [Z 267]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 55904-96-6 / (2): 55904-97-7 / Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)-carben]chrom(0): 27436-93-7 / Tolan: 501-65-5.

- [1] W. Kirmse: Carbene Chemistry, 2nd Edit. Academic Press, New York 1971.
- [2] K. H. Dötz, Naturwissenschaften, im Druck.
- [3] E. O. Fischer, Angew. Chem. 86, 651 (1974).
- [4] R. D. Fischer, Chem. Ber. 93, 165 (1960).
- [5] Vgl. B. Dorrer u. E. O. Fischer, Chem. Ber. 107, 2683 (1974).
- [6] L. I. Smith u. H. H. Hoehn, J. Am. Chem. Soc. 63, 1181 (1941); zit. Lit.
- [7] E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller u. H. Werner, J. Organometal. Chem. 16, P29 (1969).

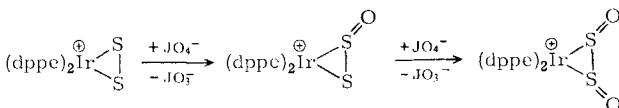
Dischwefelmonoxid als Komplexligand^{**}

Von Günter Schmid und Günter Ritter^[*]

Nach der Komplexbildung von Schwefelmonoxid, SO, und Dischwefeldioxid, S_2O_2 ^[1], ist uns jetzt die Isolierung eines Komplexes gelungen, der das Dischwefelmonoxid, S_2O , als Ligand enthält. Zwar ist freies S_2O – verglichen mit SO und S_2O_2 , deren Lebensdauer nur Millisekunden beträgt – relativ langlebig, jedoch monomer auch nur in der Gasphase bei ≈ 1 Torr haltbar; beim Kondensieren zerfällt es unter Bildung von SO₂ und Polyschwefeloxiden^[2]. Struktur und Bindungsverhältnisse des Moleküls sind bekannt^[3].

Zur Synthese des ersten S_2O -Komplexes $[(dppe)_2Ir(S_2O)]Cl$ (1) [$dppe = (C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$] benutzten wir zwei Wege, denen zum einen das Syntheseprinzip für den strukturell gesicherten S_2O_2 -Komplex $[(dppe)_2Ir(S_2O_2)]Cl$ ^[1] (2), zum anderen dessen chemische Eigenschaften zugrunde lagen.

(2) bildet sich aus dem Schwefelkomplex $[(dppe)_2Ir(S_2)]Cl$ ^[4] durch Oxidation mit JO_4^- ^[1]. Die Vermutung, daß diese Reaktion in zwei Teilschritten abläuft, konnte nun durch die Isolierung des S_2O -Komplexes bewiesen werden:

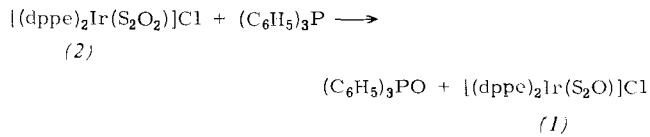


Um die Weiteroxidation zum S_2O_2 -Komplex zu verhindern, werden $[(dppe)_2Ir(S_2)]Cl$ und $NaJO_4$ im Molverhältnis 1 : 1 umgesetzt, was zunächst unter Anionenaustausch zu $[(dppe)_2Ir(S_2)]JO_4$ führt, aus dem in Lösung durch intramolekulare Redoxreaktion der kationische S_2O -Komplex und JO_4^- entstehen. Zugabe von $BaCl_2$ ergibt $Ba(JO_4)_2$ und (1).

[*] Prof. Dr. G. Schmid und Dr. G. Ritter
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg/Lahn, Lahnberge

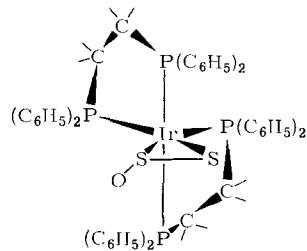
[**] 3. Mitteilung über die Komplexchemie niedriger Schwefeloxide. – 2. Mitteilung: [1].

Der zweite Syntheseweg beruht auf der Reaktivität des S_2O_2 -Komplexes (2), der sich z.B. mit überschüssigem Triphenylphosphan zu $[(dppe)_2Ir]Cl$ abbauen läßt, wobei $(C_6H_5)_3P=O$ und $(C_6H_5)_3P=S$ gebildet werden^[1]. Auch diese Reaktion muß schrittweise ablaufen, so daß gezielte partielle Desoxygenierung ebenfalls den S_2O -Komplex (1) liefern sollte:



In der Tat führt derartige Reduktion von (2) glatt zum gleichen Produkt wie die partielle Oxidation des entsprechenden S_2O_2 -Komplexes.

Der neue Komplex (1), eine gelbe, weitgehend luftbeständige, kristalline Verbindung, weist im IR-Spektrum nur eine vSO-Bande bei 1043 cm^{-1} auf. Da der Molekülaufbau von (2) durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert ist^[1], folgt daraus mit großer Wahrscheinlichkeit auch die Struktur des S_2O -Komplexes:



Demnach ist das Iridium verzerrt-octaedrisch von vier P- und zwei S-Atomen koordiniert. Wie im S_2O_2 -Komplex (2) liegt wohl auch im S_2O -Komplex (1) eine S—S-Einfachbindung vor, während der S—O-Bindung, vor allem nach Aussage des IR-Spektrums, Doppelbindungscharakter zukommt.

Arbeitsvorschrift:

Methode 1: Man löst 0.425 g (0.37 mmol) $[(dppe)_2Ir(S_2)]Cl$ in 70 ml CH_3OH und gibt dazu 0.08 g (0.37 mmol) $NaJO_4$, ebenfalls gelöst in Methanol. 0.38 g (0.3 mmol) des so hergestellten $[(dppe)_2Ir(S_2)]JO_4$ werden in 30 ml Methanol unter Zusatz von 1 ml Wasser 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Fällung mit 0.10 g (0.4 mmol) $BaCl_2$ in 2 ml H_2O filtriert man von $Ba(JO_4)_2$ ab. Das zur Trockne gebrachte Filtrat wird mit 60 ml Toluol und 10 ml Methanol extrahiert. Einengen des Extrakts liefert 0.25 g Rohprodukt (70%), das noch JO_4^- enthält. Zweimaliges Umkristallisieren aus Toluol/Methylchlorid ergibt analysenreines (1).

Methode 2: 0.411 g (0.367 mmol) (2) werden mit 0.193 g (0.73 mmol) $P(C_6H_5)_3$ in einem Lösungsmittelgemisch aus 50 ml Toluol und 15 ml CH_2Cl_2 1 h unter Rückfluß erhitzt. Aus der ockergelben Lösung erhält man durch Einengen 0.277 g (68%) (1), das – aus Toluol/Methylchlorid umkristallisiert – mit dem nach Methode 1 dargestellten Produkt analytisch (C, H, Cl, O, S) und spektroskopisch identisch ist.

Eingegangen am 11. Juni 1975 [Z 268]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 56391-52-7 / (2): 56391-51-6 / $P(C_6H_5)_3$: 603-35-0 / $[(dppe)_2Ir(S_2)]Cl$: 31603-13-1 / $NaJO_4$: 7790-28-3.

[1] G. Schmid u. G. Ritter, Chem. Ber., im Druck.

[2] W. Genz u. P. W. Schenk, Z. Anorg. Allg. Chem. 379, 300 (1970).