

Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 0.58 g (1.86 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]^{[7]}$ 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(o): 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. Dorner 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).

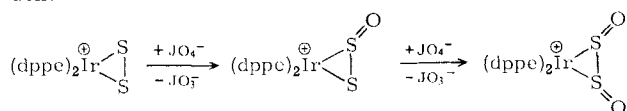
Dischwefelmonoxid als Komplexligand^[**]

Von Günter Schmid und Günter Ritter^[*]

Nach der Komplexierung von Schwefelmonoxid, SO, und Dischwefeldioxid, S_2O_2 ^[1], ist uns jetzt die Isolierung eines Komplexes gelungen, der 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 SO_2 und Polyschwefeloxiden^[2]. Struktur und Bindungsverhältnisse des Moleküls sind bekannt^[3].

Zur Synthese des ersten S_2O -Komplexes $[(\text{dppe})_2\text{Ir}(\text{S}_2\text{O})]\text{Cl}$ (1) $[(\text{dppe}) = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ benutzen wir zwei Wege, denen zum einen das Syntheseprinzip für den strukturell gesicherten S_2O_2 -Komplex $[(\text{dppe})_2\text{Ir}(\text{S}_2\text{O}_2)]\text{Cl}^{[1]}$ (2), zum anderen dessen chemische Eigenschaften zugrunde lagen.

(2) bildet sich aus dem Schwefelkomplex $[(\text{dppe})_2\text{Ir}(\text{S}_2)]\text{Cl}^{[4]}$ durch Oxidation mit $\text{JO}_4^{[1]}$. Die Vermutung, daß diese Reaktion in zwei Teilschritten abläuft, konnte nun durch die Isolierung des S_2O -Komplexes bewiesen werden:

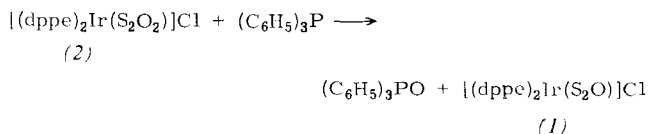


Um die Weiteroxidation zum S_2O_2 -Komplex zu verhindern, werden $[(\text{dppe})_2\text{Ir}(\text{S}_2)]\text{Cl}$ und NaJO_4 im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, was zunächst unter Anionenaustausch zu $[(\text{dppe})_2\text{Ir}(\text{S}_2)]\text{JO}_4$ führt, aus dem in Lösung durch intramolekulare Redoxreaktion der kationische S_2O -Komplex und JO_3^- entstehen. Zugabe von BaCl_2 ergibt $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ und (1).

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

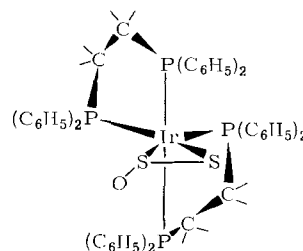
[**] 3. Mitteilung über die Komplexchemie niederer Schwefeloxide. ~ 2. Mitteilung: [1].

Der zweite Syntheseweg beruht auf der Reaktivität des S_2O_2 -Komplexes (2), der sich z. B. mit überschüssigem Triphenylphosphan zu $[(\text{dppe})_2\text{Ir}]\text{Cl}$ abbauen läßt, wobei $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{S}$ 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_2 -Komplexes.

Der neue Komplex (1), eine gelbe, weitgehend luftbeständige, kristalline Verbindung, weist im IR-Spektrum nur eine νSO -Bande bei 1043 cm^{-1} auf. Da der Molekulaufbau 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-oktaedrisch 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) $[(\text{dppe})_2\text{Ir}(\text{S}_2)]\text{Cl}$ 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 $[(\text{dppe})_2\text{Ir}(\text{S}_2)]\text{JO}_4$ 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 $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ 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_3^- 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) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 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 / $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: 603-35-0 / $[(\text{dppe})_2\text{Ir}(\text{S}_2)]\text{Cl}$: 31603-13-1 / NaJO_4 : 7790-28-5.

- [1] G. Schmid u. G. Ritter, Chem. Ber., im Druck.
[2] W. Genz u. P. W. Schenk, Z. Anorg. Allg. Chem. 379, 300 (1970).

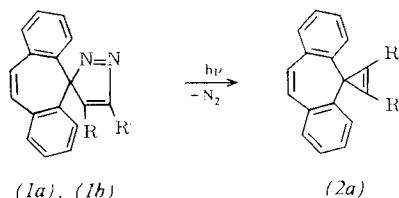
- [3] E. Tiemann, J. Hoefl, F. J. Lovas u. D. R. Johnson, J. Chem. Phys. 60, 5000 (1974); H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus u. R. Steudel, Angew. Chem. 85, 987 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 933 (1973); zit. Lit.
[4] A. P. Ginsberg u. W. E. Lindell, Chem. Commun. 1971, 232.

[2 π ,6 π]-Spirene. Synthese des ersten Vertreters einer neuen Verbindungsklasse^[**]

Von Heinz Dürr und Bernd Weiß^[*]

Herrn Professor Eugen Müller zum 70. Geburtstag gewidmet

In der Reihe der präparativ wie theoretisch interessanten Spirene konnten bis jetzt die [2 π ,4 π]-, [4 π ,4 π]- und [4 π ,6 π]-Spirene synthetisiert werden. Derivate vom Typ der [2 π ,6 π]-Spirene (2) waren unbekannt^[1] oder nur als nicht isolierbare Zwischenstufe postuliert worden^[2].



(a), R·R = -(CH₂)₆-

(b), R = CO₂CH₃

Uns gelang jetzt die erste Synthese eines durch Benzogruppen stabilisierten [2 π ,6 π]-Spirens. Als Reaktionsweg bot sich die Photolyse des bisher ebenfalls unbekannten Diaza[4 π ,6 π]-spirens (1) an^[1].

In einer glatt verlaufenden 1,3-dipolaren Cycloaddition von 5-Diazodibenzo[*a,d*]cyclohepten an Cyclooctin entstand (1a) mit 80proz. Ausbeute in Form farbloser Nadeln (Fp (Zers.) = 183–184°C). Eine analoge Reaktion tritt mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester zu (1b) ein (53% Ausbeute; Fp = 150°C), dessen Struktur durch eine Röntgen-Strukturanalyse gesichert wurde^[3]. Bestrahlung von (1a) in Benzol mit einer Hg-Hochdrucklampe (Pyrex-Filter) lieferte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Photolysats Spiro[5H-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5,1'-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-cyclopropacycloocten] (2a), Fp = 130–131°C, Ausbeute 10%. Die Photolyse von (1b) ergab kein [2 π ,6 π]-Spiren.

Arbeitsvorschrift

500 mg (1.53 mmol) (1a) wurden in 150 ml wasserfreiem Benzol gelöst und 6 h (Hg-Hochdrucklampe, GW-Filter) bestrahlt, wobei sich 18 ml (52%) Stickstoff entwickelten; die Reaktionslösung färbte sich hellgelb. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Fließmittel und zweimaliges Umkristallisieren der erhaltenen Fraktion aus Äther/Methanol konnten 47 mg (10%) (2a) in farblosen Kristallen isoliert werden.

Eingegangen am 30. Mai 1975 [Z 272a]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 56008-67-4 / (1b): 56008-68-5 / (2a): 56008-69-6 / 5-Diazodibenzo[*a,d*]cyclohepten: 6141-56-6 / Cyclooctin: 1781-78-8 / Acetylenedicarbonsäuredimethylester: 762-42-5.

[*] Prof. Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. B. Weiß
Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken

[**] [2 π ,6 π]-Spirene sind ungesättigte Monospiroverbindungen, die in einem Ring eine, im anderen Ring drei Doppelbindungen enthalten.

[1] H. Dürr u. L. Schrader, Z. Naturforsch. 24b, 536 (1969); Chem. Ber. 103, 1334 (1970); H. Dürr u. R. Sergio, Tetrahedron Lett. 1972, 3479; G. Ege, ibid. 1963, 1667.

[2] E. E. Waali u. W. M. Jones, J. Org. Chem. 38, 2572 (1973).

[3] B. Weiß, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken 1974; K. H. Pauly, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken 1975.

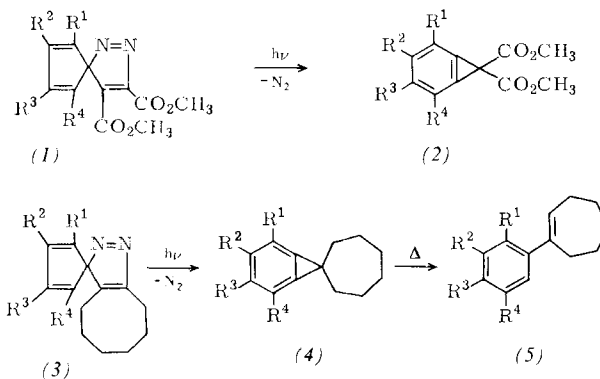
Synthese des ersten Spiro-cyclopropabenzols

Von Heinz Dürr und Heribert Schmitz^[*]

Herrn Professor Eugen Müller zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Photofragmentierung von Diaza-[4 π ,4 π]-spirenen des Typs (1) liefert Cyclopropabenzole oder -naphthaline vom Typ (2) mit guten Ausbeuten^[1].

Auf gleiche Weise gelang es uns, durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazo-cyclopentadienen an Cyclooctin^[2] und anschließende Photofragmentierung Spiro-cyclopropabenzole vom Typ (4) zu synthetisieren, in denen der Cyclopropenring durch die Spirokammer noch gespannter – das System also instabiler – sein sollte als in den Cyclopropabenzolen vom Typ (2). Die Photolyse der Diaza-[4 π ,4 π]-spirene (3a) bis (3c)^[2] wurde in Äther bei –20°C (mit einer Hg-Hochdrucklampe und Pyrex-Filter) durchgeführt. Nach quantitativer Stickstoffentwicklung wurden bei –20°C durch fraktionierende Kristallisation die Spiro-cyclopropabenzole (4a)–(4c) erhalten.



				(4)	
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%]	Fp [°C]
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	30	125–127
b	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	12 [a]	100–102 [b]
c	C ₆ H ₅	p-Br–C ₆ H ₄	p-Br–C ₆ H ₄	31	162–164

[a] Bereits während der Photolyse und Aufarbeitung lagert sich (4b) in (5b) um.

[b] Es handelt sich wahrscheinlich um den Schmelzpunkt von (5b).

Identifiziert wurden die Spiro-cyclopropabenzole (4) vorwiegend mit Hilfe der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie. Im ¹H-NMR-Spektrum treten bei δ = 7.2–8.1 ppm die aromatischen Protonen und bei δ = 1.0–2.4 ppm die Methylenprotonen auf. – Das umgelagerte Produkt (5) zeigt zusätzlich ein Triplett bei δ = 5.95 ppm. Das Protonenverhältnis ist im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.

Die Verbindungen (4a) und (4c) sind thermisch stabil und können nur bei hohen Temperaturen umgelagert werden, wobei neben (5) weitere Produkte entstehen. (4b) hingegen geht schon bei Raumtemperatur in kurzer Zeit quantitativ in (5b) über. Eine orientierende kinetische Untersuchung der Thermolyse (4b) \rightarrow (5b) ergab $\Delta G^* = 24 \pm 1$ kcal.

[*] Prof. Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. H. Schmitz
Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken