

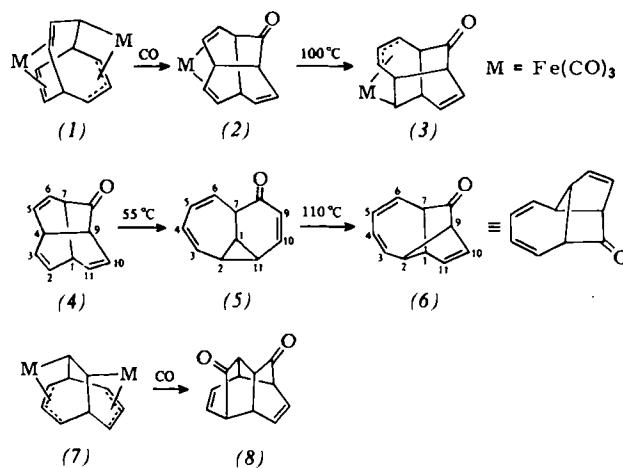
(1970); ¹¹ H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner u. A. Nissen, *ibid.* 104, 1159 (1971).
 [3] Siehe z. B. K. Endo, Y. Sakata u. S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2557; R. H. Wightman u. F. Sondheimer, *ibid.* 1975, 4179.
 [4] H. Günther, H. Schmidkler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 85, 261 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 243 (1973); R. T. Weavers u. F. Sondheimer, *ibid.* 86, 167 (1974) bzw. 13, 141 (1974); M. Iyoda, M. Morigaki u. M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* 1974, 817, 3677; R. H. Mitchell u. R. J. Carruthers, *ibid.* 1975, 4334.
 [5] Für diese Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen und Molekulargewichte (massenspektrometrisch) erhalten; die spektroskopischen Daten sind mit den angenommenen Strukturen im Einklang.
 [6] J. Dale, A. J. Hubert u. G. S. D. King, *J. Chem. Soc.* 1963, 73.
 [7] Wir danken Herrn Dr. W. Brügel, BASF, für die Aufnahme dieser Spektren.
 [8] L. M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky u. A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 4307 (1962).

C₁₂H₁₀O₂- und thermolabile C₁₁H₁₀O-Ketone aus Bullvalen via Carbonyleisenkomplexe^[1]

Von Rudolf Aumann^[*]

In den letzten Jahren sind Syntheseverfahren bekannt geworden, bei denen hochreaktive organische Moleküle (Carbene, Cyclobutadien, Trimethylenmethan, Norbornadienon^[2]) durch Koordination an Metallzentren zunächst stabilisiert und anschließend durch Änderung des Oxidationszustands des Metalls oder durch Verdrängungsreaktionen aus dem Komplex freigesetzt und zur Reaktion gebracht werden.

Nach einem solchen Verfahren konnten aus Bullvalen über die leicht zugänglichen Carbonyleisenkomplexe (1) und (7)^[3] das tetracyclische Diketon (8) und das thermolabile tricyclische Monoketon (4) erhalten werden. (4) sowie die Produkte seiner thermischen Isomerisierung (5) und (6) sind neue Vertreter der in theoretischer Hinsicht interessanten C₁₁H₁₀O-Ketone^[4].



Carbonylierung von (1) (100 atm CO, 75°C, 24 h) gibt unter Verdrängung^[5] der π -allyl/ σ -gebundenen Fe(CO)₃-Gruppe den einkernigen Carbonyleisenkomplex (2) [80%; gelbe Kristalle, Fp=100–102°C; m/e=298; IR (Hexan): v(C=O) 2039, 1977, 1966 cm⁻¹; IR (KBr): v(>C=O) 1710 cm⁻¹]. Durch oxidative Zersetzung von (2) mit FeCl₃ in Ether (0°C, 10 min) erhält man Tricyclo[5.4.0.0^{2,11}]undeca-3,5,9-trien-8-on (4) [80%; farblose Kristalle aus Benzol/Hexan, Fp=80°C; m/e=158; ¹H-NMR (CDCl₃): τ =3.39 (dd, H-5, H-11; J=6, 8.5 Hz), 4.06 (AA'XX'-System, H-2, H-3), 4.39 (dd, H-6, H-10; J=8, 8.5 Hz), 7.0 (,t, H-7, H-9; J=8, 8 Hz), 7.3 (m, X-Teil eines AA'XX'-Systems, H-1, H-4); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ _{TMS}(>C=O)=206.3 ppm; IR (KBr): v(>C=O) 1700 cm⁻¹].

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Aumann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, 4400 Münster

Im Gegensatz zum Carbonyleisenkomplex (2) des Ketons (4), der sich bei 100°C langsam zu (3) umlagert [95% in 3d; farblose Kristalle, Fp=115–117°C; m/e=298; IR (Hexan): v(C=O) 2054, 1986 cm⁻¹; IR (KBr): v(>C=O) 1720 cm⁻¹], isomerisiert freies (4) in Lösung bereits bei 25°C langsam, bei 55°C innerhalb 1 h quantitativ durch Cope-Umlagerung zu Tricyclo[5.4.0.0^{2,11}]undeca-3,5,9-trien-8-on (5) [farblose Kristalle aus Hexan, Fp=47°C; m/e=158; ¹H-NMR (CDCl₃): τ =3.02 (dd, H-10; J=6, 10 Hz), 3.56 (dd, H-6; J=8, 11 Hz), 3.9–4.1 (m, H-4, H-5), 4.02 (d, H-9; J=10 Hz), 4.35 (dd, H-3; J=11, ca. 3 Hz), 6.80 (dd, H-7; J=7.5, 8 Hz), 7.66 (,q, H-1; J=7.5, 7.5, 7.5 Hz), 7.93 (ddd, H-2; J=7.5, 8, ca. 3 Hz), 8.46 (ddd, H-11; J=6, 7.5, 8 Hz); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ _{TMS}(>C=O)=196.5 ppm; IR (KBr): v(>C=O) 1660 cm⁻¹].

Bei 110°C isomerisiert (5) durch eine Vinylcyclopropan/Cyclopenten-Umlagerung glatt (ca. 95% in 1 h) zu Tricyclo[5.4.0.0^{2,9}]undeca-3,5,10-trien-8-on (6) [farblose Kristalle aus Pentan, Fp=40°C; m/e=158; ¹H-NMR (CDCl₃): τ =3.12 (dd, H-11; J=5.5, 3.0 Hz), 3.72 (dd, H-10; J=5.5, 3.5 Hz), 3.7–4.3 (m, H-3, H-4, H-5, H-6), 6.55 (,s, H-7), 6.9–7.2 (m, H-2, H-9), 7.43 (,s, H-1); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ _{TMS}(>C=O)=210.0 ppm; IR (KBr): v(>C=O) 1735 cm⁻¹].

Das tetracyclische Diketon (8) [farblose Kristallnadeln, Fp=208°C; m/e=186; ¹H-NMR (CDCl₃): τ =3.84 (dd, 2H; J=8.0, 8.0 Hz), 4.15 (dd, 2H; J=6.0, 8.0 Hz), 6.55 (m, M-Teil eines AA'MM'-Systems, 2H), 7.36 (,dd, 2H; J=7.5, 8.0 Hz), 7.52 (A-Teil eines AA'MM'-Systems, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ _{TMS}(>C=O)=208.7 ppm; IR (KBr): v(>C=O) 1735 cm⁻¹] ist durch Carbonylierung von (7)^[3] (100 atm CO, 80°C, 2d) in quantitativer Ausbeute erhältlich.

Eingegangen am 17. November 1975 [Z 358]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 35443-07-3 / (2): 58312-76-8 / (3): 58312-77-9 / (4): 58298-58-1 / (5): 58298-59-2 / (6): 58298-60-5 / (7): 35443-09-5 / (8): 58298-61-6 / Bullvalen: 1005-51-2.

[1] 3. Mitteilung der Reihe: Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: [5b].

[2] Vgl. z. B. E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 86, 651 (1974); G. F. Emerson, L. Watts u. R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 131 (1965); J. M. Landesberg u. J. Sieczkowski, *ibid.* 91, 2120 (1969); G. F. Emerson, K. Ehrlich, W. P. Giering u. P. C. Lauterbur, *ibid.* 88, 3172 (1966).

[3] R. Aumann, *Chem. Ber.* 108, 1974 (1975).

[4] M. J. Goldstein u. S.-H. Dai, *Tetrahedron Lett.* 1974, 535; J. T. Groves u. K. W. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4435 (1975).

[5] a) R. Victor, R. Ben-Shoshan u. S. Sarel, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4253; b) R. Aumann u. J. Knecht, *Chem. Ber.* 109, 174 (1976).

Pentacarbonyl-monosulfan-wolfram, W(CO)₅SH₂^[**]

Von Max Herberhold und Georg Süß^[*]

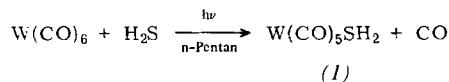
Obwohl Schwefelwasserstoff mit vielen Übergangsmetallverbindungen reagiert, sind bisher keine stabilen Übergangsmetallkomplexe mit H₂S-Liganden bekannt. Offenbar werden die primär entstehenden Produkte rasch umgewandelt, wobei sich Komplexe mit SH-Liganden oder mehrkernige Komplexe mit S-Brücken bilden^[1]. Außer den sehr unbeständigen „Thiohydrenen“ einiger Lewis-Säuren (z. B. TiCl₄·xH₂S, TiBr₄·xH₂S; x=1,2)^[2] gibt es ¹H-NMR-spektroskopische

[*] Doz. Dr. M. Herberhold und Dipl.-Chem. G. Süß
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, 8000 München 2

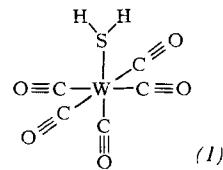
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. G. Süß dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

Hinweise auf einen Platin-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SH}_2)$, der jedoch schon in Lösung in das Hydrid $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{SH})$ übergeht^[31]. Ein zunächst als „ $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SH}_2$ “ beschriebener^[4a] grüner Mangankomplex hat die Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{S}^{[4b]}$ ^[10].

Wir haben gefunden, daß die Photolyse von Hexacarbonylwolfram in Lösung bei gleichzeitigem Durchleiten von H_2S -Gas zu einem relativ beständigen Komplex $\text{W}(\text{CO})_5\text{SH}_2$ (1) führt:



Das diamagnetische Produkt (1) ist aus n-Pentan in grünen, glänzenden Kristallen isolierbar, die sich im N_2 -gefüllten Röhrchen bei ca. 90°C zersetzen; in Lösung (Benzol, Ether, Aceton) zerfällt der Komplex schon bei Raumtemperatur langsam. (1) ist bei 20°C im Hochvakuum unter teilweiser Zersetzung flüchtig.



Alle spektroskopischen Befunde weisen darauf hin, daß (1) einen unveränderten H_2S -Liganden enthält:

Das Massenspektrum^[5] zeigt das Molekül-Ion $\text{W}(\text{CO})_5\text{SH}_2^+$ ($m/e = 358$, bez. auf ^{184}W) mit der erwarteten W/S-Isotopenverteilung sowie alle Fragmente der Reihe $\text{W}(\text{CO})_n\text{SH}_2^+$ ($n = 4$ bis 0); eine weitere Serie des Typs $\text{W}(\text{CO})_n\text{S}^+$ ($n = 4$ –0) ist auf Wasserstoffabspaltung aus $\text{W}(\text{CO})_4\text{SH}_2^+$ (bzw. den CO-ärmeren Fragmenten) und nachfolgende CO-Eliminierungen zurückzuführen.

Im IR-Spektrum von (1) erscheint das charakteristische Pentacarbonyl-Bandenmuster ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2076 (s), 1971 (m), 1935 (st) und 1916 (Sch) cm^{-1} in Benzol). Eine S—H-Valenzabsorption wird bei 2560 cm^{-1} (KBr) beobachtet^[6].

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum^[7] des Komplexes ist das Singulett der H_2S -Protonen im Vergleich zum freien H_2S nach niedrigem Feld verschoben ($\delta = 0.60 \text{ ppm}$ für (1) bzw. 0.20 ppm für freies H_2S , jeweils in $[\text{D}_8]$ -Toluol bei -11°C). Die aufgrund von $^{183}\text{W}-^1\text{H}$ -Spin-Spin-Kopplung zu erwartenden Sattelliten ließen sich nicht beobachten^[8a]. Eine sehr ausgeprägte Tieffeld-Verschiebung des H_2S -Protonensignals von (1) tritt in $[\text{D}_6]$ -Aceton auf; zudem zeigt das Signal eine lineare Temperaturabhängigkeit, wie sie für intermolekulare Wasserstoffbrücken charakteristisch ist [$\delta = 3.93$ (-8°C), 4.39 (-33°C) und 4.65 ppm (-60°C)]; die entsprechenden Signale des freien H_2S findet man bei $\delta = 1.39$, 1.47 und 1.65 ppm^[8b]. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren kann geschlossen werden, daß die Acidität des Schwefelwasserstoffs durch die Koordination an das Komplexfragment $[\text{W}(\text{CO})_5]$ zunimmt.

Arbeitsvorschrift^[9a]:

0.35 g (1 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 150 ml n-Pentan werden mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanovia S-200 W) bestrahlt, gleichzeitig wird trockenes H_2S -Gas durch die Lösung geleitet. Nach 3 h wird das trübe Reaktionsgemisch über Filterflocken filtriert und das grüne Filtrat bei -30°C auf 50 ml eingeengt. Dabei kristallisiert $\text{W}(\text{CO})_5\text{SH}_2$ (1) fast vollständig aus. Die grünen Kristalle werden mehrmals mit n-Pentan gewaschen und bei -10°C im Hochvakuum getrocknet; Ausbeute 0.11 g (31%)^[9b].

Eingegangen am 28. Januar 1976 [Z 416]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 58802-43-0 / $\text{W}(\text{CO})_5\text{SH}_2$: 14040-11-0.

- [1] H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).
- [2] W. Biltz u. E. Keunecke, Z. Anorg. Allg. Chem. 147, 171 (1925).
- [3] D. Morelli, A. Segre, R. Ugo, G. La Monica, S. Cenini, F. Conti u. E. Bonati, Chem. Commun. 1967, 524; R. Ugo, G. La Monica, S. Cenini, A. Segre u. F. Conti, J. Chem. Soc. A 1971, 522.
- [4] a) W. Strohmeier u. J. F. Guttenberger, Chem. Ber. 97, 1871 (1964); b) E. O. Fischer u. W. Bathelt, unveröffentlicht; vgl. W. Bathelt, Dissertation, TU München 1970.
- [5] Atlas CH4, Ionenquelle TO4; Untersuchungen von Dr. F. Kreißl und W. Uedelhoven. – Der weniger beständige Chromkomplex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}_2$ wurde ebenfalls massenspektroskopisch charakterisiert.
- [6] Die Grundschwingungen des H_2S -Moleküls im Gaszustand wurden bei $v_1 = 2615$ (A_1), $v_2 = 1183$ (A_1), und $v_3 = 2354$ (B_1) cm^{-1} zugeordnet: vgl. H. C. Allen Jr., L. R. Blaine u. E. K. Plyler, J. Chem. Phys. 24, 35 (1956); H. C. Allen Jr. u. E. K. Plyler, ibid. 25, 1132 (1956).
- [7] Jeol C 60 HL; Untersuchungen von Dr. C. G. Kreiter.
- [8] a) Die $^{183}\text{W}-^1\text{H}$ -Kopplungskonstante ist vermutlich klein; für $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ wurde $^2J(\text{W}-\text{H})$ zu 3.0 Hz gefunden: H. Shortland u. G. Wilkinson, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 318; J. C. S. Dalton 1973, 872. – b) Die Meßprobe enthielt Komplex (1) neben freiem H_2S ; die Temperatur wurde anhand der Signalaufspaltung von Methanol bestimmt.
- [9] a) Alle Operationen unter N_2 -Schutz. b) Als Folgeprodukt von (1) läßt sich ein zweikerniger Komplex $[\text{W}(\text{CO})_4\text{SH}_2]$ isolieren.
- [10] Anmerkung bei der Korrektur (5. April 1976): Über die Salze $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SH}_2](\text{BF}_4)_2$ (zersetzlich) und $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SH}_2)(\text{sn})](\text{BF}_4)_2$ (sn = Isonicotinsäureamid) wurde kürzlich berichtet: C. G. Kuehn u. H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 98, 689 (1976).

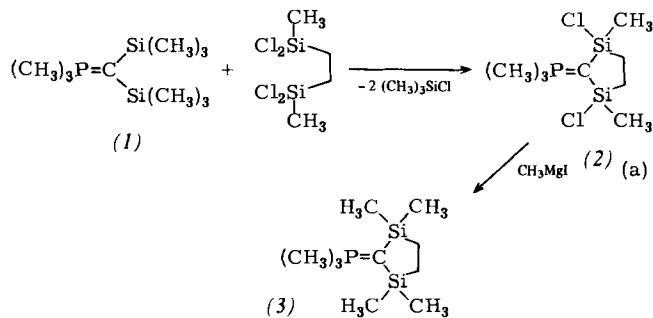
Base-induzierte intramolekulare Cyclisierung silicium-substituierter Phosphor-Ylide

Von Hubert Schmidbaur und Michael Heimann^[1]

Die Einführung von Organosilicium-Substituenten am Carbanion von Phosphor-Yliden gelingt außerordentlich leicht und führt zu deutlich stabilisierten Produkten^[1]. Dabei spielen häufig Umylidierungs- oder Metallierungsschritte eine Rolle, in deren Verlauf die Acidifizierung von Protonen in α -Stellung zum Onium-Zentrum des Ylids für synthetische Zwecke nutzbar wird^[2].

Bei Untersuchungen mit difunktionellen Organosilicium-Reagentien haben wir jetzt gefunden, daß durch zwei Umsilylierungsschritte auch eine Cyclisierung am Carbanion des Ylids erreicht werden kann [Gl. (a)]. Ist jedoch hierfür die Zahl der potentiellen Ringglieder zu gering, so kommt es zu einer ganz anders gearteten Cyclisierung, wenn durch ausreichendes Angebot an Ylid-Base oder durch Metallierung die aciden Wasserstoffatome von Methylgruppen am Phosphor mobilitiert werden [Gl. (b) und (c)].

Die Reaktion von Trimethyl-bis(trimethylsilyl)methylenphosphoran (1)^[3] mit 1,2-Bis(methyldichlorsilyl)ethan führt im Sinne einer Umsilylierung unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan schon bei Raumtemperatur und fast quantitativ



[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. M. Heimann
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, 8000 München 2