

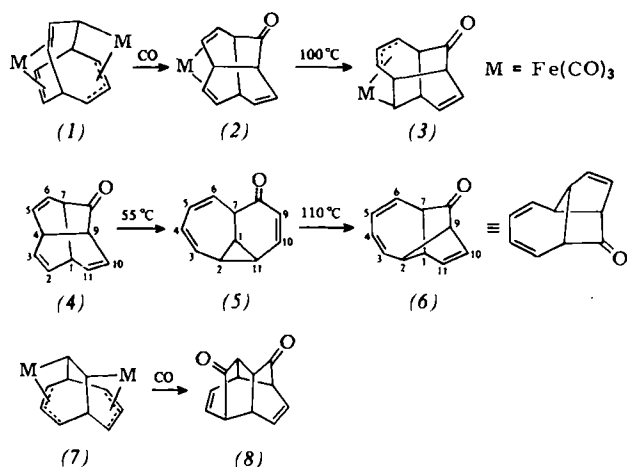
- (1970); f) H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner u. A. Nissen, *ibid.* 104, 1159 (1971).
- [3] Siehe z. B. K. Endo, Y. Sakata u. S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2557; R. H. Wightman u. F. Sondheimer, *ibid.* 1975, 4179.
- [4] H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, *Angew. 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).

## $C_{12}H_{10}O_2$ - und thermolabile $C_{11}H_{10}O$ -Ketone aus Bullvalen via Carbonylisenkomplexe<sup>[1]</sup>

Von Rudolf Aumann<sup>[\*]</sup>

In den letzten Jahren sind Syntheseverfahren bekannt geworden, bei denen hochreaktive organische Moleküle (Carbene, Cyclobutadien, Trimethylenmethan, Norbornadienon<sup>[2]</sup>) 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 Carbonylisenkomplexe (1) und (7)<sup>[3]</sup> 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  $C_{11}H_{10}O$ -Ketone<sup>[4]</sup>.



Carbonylierung von (1) (100 atm CO, 75°C, 24 h) gibt unter Verdrängung<sup>[5]</sup> der  $\pi$ -allyl/ $\sigma$ -gebundenen  $Fe(CO)_3$ -Gruppe den einkernigen Carbonylisenkomplex (2) [80%; gelbe Kristalle,  $F_p=100-102^\circ C$ ;  $m/e=298$ ; IR (Hexan):  $\nu(C=O)$  2039, 1977,  $1966\text{ cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu(>C=O)$   $1710\text{ cm}^{-1}$ ]. – Durch oxidative Zersetzung von (2) mit  $FeCl_3$  in Ether ( $0^\circ C$ , 10 min) erhält man Tricyclo[5.4.0.0.2.11]undeca-2,5,10-trien-8-on (4) [80%; farblose Kristalle aus Benzol/Hexan,  $F_p=80^\circ C$ ;  $m/e=158$ ;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau=3.39$  (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);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta_{TMS}(>C=O)=206.3\text{ ppm}$ ; IR (KBr):  $\nu(>C=O)$   $1700\text{ cm}^{-1}$ ].

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

Im Gegensatz zum Carbonylisenkomplex (2) des Ketons (4), der sich bei  $100^\circ C$  langsam zu (3) umlagert [95% in 3 d; farblose Kristalle,  $F_p=115-117^\circ C$ ;  $m/e=298$ ; IR (Hexan):  $\nu(C=O)$   $2054$ ,  $1986\text{ cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu(>C=O)$   $1720\text{ cm}^{-1}$ ], isomerisiert freies (4) in Lösung bereits bei  $25^\circ C$  langsam, bei  $55^\circ C$  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,  $F_p=47^\circ C$ ;  $m/e=158$ ;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau=3.02$  (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);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta_{TMS}(>C=O)=196.5\text{ ppm}$ ; IR (KBr):  $\nu(>C=O)$   $1660\text{ cm}^{-1}$ ].

Bei  $110^\circ C$  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,  $F_p=40^\circ C$ ;  $m/e=158$ ;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau=3.12$  (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);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta_{TMS}(>C=O)=210.0\text{ ppm}$ ; IR (KBr):  $\nu(>C=O)$   $1735\text{ cm}^{-1}$ ].

Das tetracyclische Diketon (8) [farblose Kristallnadeln,  $F_p=208^\circ C$ ;  $m/e=186$ ;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau=3.84$  (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);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta_{TMS}(>C=O)=208.7\text{ ppm}$ ; IR (KBr):  $\nu(>C=O)$   $1735\text{ cm}^{-1}$ ] ist durch Carbonylierung von (7)<sup>[3]</sup> (100 atm CO,  $80^\circ C$ , 2 d) 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, $W(CO)_5SH_2$ <sup>[\*]</sup>

Von Max Herberhold und Georg Süß<sup>[\*]</sup>

Obwohl Schwefelwasserstoff mit vielen Übergangsmetallverbindungen reagiert, sind bisher keine stabilen Übergangsmetallkomplexe mit  $H_2S$ -Liganden bekannt. Offenbar werden die primär entstehenden Produkte rasch umgewandelt, wobei sich Komplexe mit SH-Liganden oder mehrkernige Komplexe mit S-Brücken bilden<sup>[1]</sup>. Außer den sehr unbeständigen „Thiohydraten“ einiger Lewis-Säuren (z. B.  $TiCl_4 \cdot xH_2S$ ,  $TiBr_4 \cdot xH_2S$ ;  $x=1,2$ )<sup>[2]</sup> 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. S. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.