

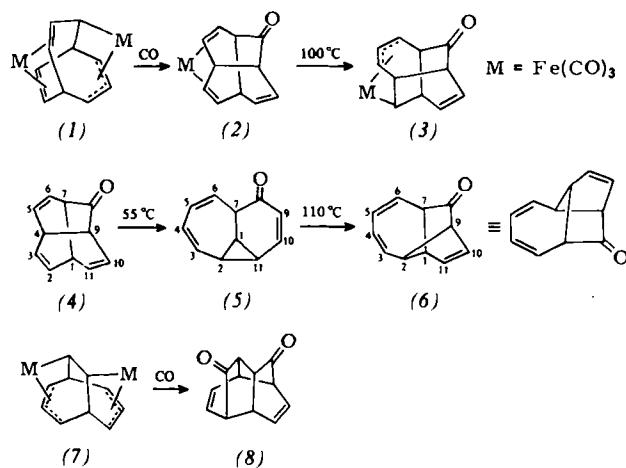
- (1970); f) H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner u. A. Nissen, *ibid.* 104, 1159 (1971).
- [3] Siehe z.B. K. Endo, Y. Sakata u. S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2557; R. H. Wightman u. F. Sondheimer, *ibid.* 1975, 4179.
- [4] H. Günther, H. Schmidkler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, *Angew. 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, Norbornadien^[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-2,5,10-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): $\delta_{\text{TMS}}(>\text{C=O})$ =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): $\delta_{\text{TMS}}(>\text{C=O})$ =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): $\delta_{\text{TMS}}(>\text{C=O})$ =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): $\delta_{\text{TMS}}(>\text{C=O})$ =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: [Sb].
- [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. S. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.