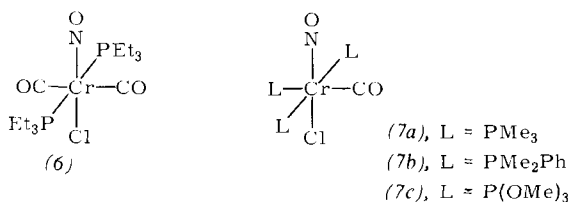


In beiden Fällen ist eine *pentahapto*-Koordination des π -gebundenen Liganden anzunehmen, wie sie auch für die isoelektronischen Komplexe Indenyl- und Fluorenyl-tricarbonylmangan postuliert wurde^[5].

3. Bei der Reaktion der roten THF-Lösung von (3) mit N- oder P-haltigen Zweielektronenliganden (L) werden diamagnetische Komplexe erhalten, die sich von einer bisher nicht bekannten Stammverbindung *trans*-[CrCl(CO)₄NO] ableiten. Mit Pyridin (py) bildet sich CrCl(CO)₂(py)₂NO (5), das *cis*-ständige CO-Liganden enthält. Ähnliche Addukte mit *cis*-Dicarbonyl-Gruppierung entstehen auch mit zweizähligen Chelatliganden wie 2,2'-Bipyridyl (bpy) oder Ethylenbis(diphenylphosphan) (diphos).

Hingegen führt die Reaktion der THF-Lösung von (3) mit einzähligen P-haltigen Liganden entweder zu *trans*-Dicarbonyl- oder zu Monocarbonyl-Komplexen. Im gelben Komplex des Triethylphosphans, CrCl(CO)₂(PEt₃)₂NO (6), müssen aufgrund des IR-Spektrums (Tabelle 1) die beiden CO-Liganden und aufgrund des ³¹P-NMR-Spektrums (Singulett bei $\delta = 35.02$ ppm)^[6] die beiden PEt₃-Liganden jeweils *trans*-ständig zueinander angeordnet sein (Symmetrie C_{2v})^[7].



Mit einem Überschuß an Trimethylphosphan, Dimethylphenylphosphan sowie Trimethylphosphit lassen sich Verbindungen des Typs *mer*-[CrCl(CO)L₃(NO)] (7) erhalten. Die meridionale Konfiguration folgt aus dem ³¹P-NMR-Spektrum^[6], das ein AB₂-Muster zeigt (z. B. (7c): $\delta(A) = 166.5$, $\delta(B) = 173.3$ ppm; $J_{AB} = 89$ Hz); von den drei Strukturalternativen sollte die mit *trans*-Stellung von Cl- und NO-Ligand bevorzugt sein.

Tabelle 1. Charakteristische IR-Absorptionen (in THF-Lösung).

Komplex	Farbe	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [cm ⁻¹]	$\nu(\text{N}\equiv\text{O})$ [cm ⁻¹]
CrCl(CO) ₂ (py) ₂ NO	(5) gelb	2033 1955	1669
CrCl(CO) ₂ (bpy)NO	rotbraun	2033 1951	1684 [a]
CrCl(CO) ₂ (diphos)NO	braungelb	2029 1968	1676
CrCl(CO) ₂ (PEt ₃) ₂ NO	(6) gelb		1949 1658
CrCl(CO)(PMe ₃) ₃ NO	(7a) braungelb	1921	1627
CrCl(CO)(PMe ₂ Ph) ₃ NO	(7b) orangegelb	1922	1627
CrCl(CO)[P(OMe) ₃] ₃ NO	(7c) gelb	1969	1662

[a] Die Bande ist etwas aufgespalten.

Arbeitsvorschrift^[8]:

Zur Lösung von (Mesitylen)Cr(CO)₃ (0.93 g, 3.63 mmol) in 60 ml THF wird bei -78°C eine THF-Lösung von ClNO (6 ml, 3.24 mmol) getropft; unter Rotfärbung und Gasentwicklung entsteht eine Lösung der reaktiven Zwischenstufe (3).

Dicarbonyl(indenyl)nitrosylchrom (4b): Zur THF-Lösung von (3) gibt man bei -78°C eine Lösung von 7 mmol Indenyllithium (dargestellt aus Inden und CH₃Li bei -30°C in Et₂O). Nach Auftauen wird bei Raumtemperatur 2 h weitergerührt, filtriert, aus dem Rückstand des zur Trockne eingedampften Filtrats (4b) mit Pentan herausgelöst und durch Chromatographie (Al₂O₃/Pentan) sowie durch zweimaliges Umkristallisieren aus Pentan gereinigt. Rotgoldene Blättchen, $F_p = 41-42^\circ\text{C}$ (unter N₂); Ausbeute 0.28 g (34.1 %).

Carbonylchloronitrosyl[mer-tris(trimethylphosphit)]chrom (7c): Zur THF-Lösung von (3) gibt man bei -78°C 2 ml (16.9 mmol) P(OMe)₃ und rührt ohne Kühlung ca. 10 h. Aus dem Rückstand der filtrierten Reaktionslösung wird (7c) mit CH₂Cl₂ herausgelöst und durch Chromatographie (Al₂O₃/CH₂Cl₂) gereinigt. Gelbe Kristalle aus CH₂Cl₂/Pentan (-78°C), $F_p = 81^\circ\text{C}$ (unter N₂); Ausbeute 0.51 g (30.1 %).

Eingegangen am 24. Mai 1976 [Z 510]

CAS-Registry-Nummern:

(1) (ar = Benzol): 12082-08-5 / (1) (ar = Mesitylen): 12129-67-8 /
(1) (ar = Hexamethylbenzol): 12088-11-8 /
(1) (ar = Cycloheptatrien): 12125-72-3 /
(1) (ar = F-C₆H₄-p-Me): 12116-25-5 /
(1) (ar = MeO-C₆H₄-p-Me): 12109-02-3 /
(1) (ar = Me₂N-C₆H₄-p-Me): 12247-19-7 / (3): 60260-20-0 /
(4a): 12192-94-8 / (4b): 60260-19-7 / (4c): 60260-18-6 /
(5): 60260-14-2 / (6): 60260-35-7 / (7a): 60260-36-8 /
(7b): 60260-37-9 / (7c): 60260-38-0 / CrCl(CO)₂(bpy)NO: 60260-39-1 /
CrCl(CO)₂(diphos)NO: 60260-40-4 / Indenyllithium: 20669-47-0 /
trans-[CrCl(CO)₄NO]: 60260-41-5 / ClNO: 2696-92-6 / CpNa: 4984-82-1.

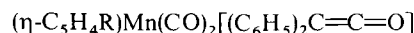
- [1] D. E. Ball u. N. G. Connelly, J. Organomet. Chem. 55, C24 (1973); N. G. Connelly u. R. L. Kelly, J. Chem. Soc. Dalton 1974, 2334.
- [2] N. G. Connelly, Z. Demidowicz u. R. L. Kelly, J. Chem. Soc. Dalton 1975, 2335.
- [3] Eine weitere starke Absorption bei 1708 cm⁻¹, die durch das Aufwärmen auf Raumtemperatur nicht beeinflußt wird, läßt sich einem CO-freien Sekundärprodukt zuordnen.
- [4] E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. Naturforsch. 10b, 598 (1955).
- [5] R. B. King u. A. Efraty, J. Organomet. Chem. 23, 527 (1970).
- [6] Bruker HFX-90 ([D₆]-Aceton, rel. 85proz. H₃PO₄); Messungen von Dr. C. G. Kreiter.
- [7] Eine soeben erschienene Arbeit (N. G. Connelly, B. A. Kelly, R. L. Kelly u. P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton 1976, 699) beschreibt analoge Komplexe *trans*-[CrX(CO)₂L₂(NO)] (X = I; L = PPh₃, PMePh₂, PMe₂Ph, P(OPh)₃), die sich durch Reaktion von [(ar)Cr(CO)₂NO]PF₆ (2) mit Halogenid X⁻ und nachfolgende Umsetzung mit Phosphanen L erhalten lassen.
- [8] Alle Operationen unter N₂-Schutz.

Molekülstruktur von

C₅H₅Mn(CO)₂[(C₆H₅)₂C=C=O] – „out-of-plane“-Deformation des Diphenylketen-Liganden^[1]

Von Alan D. Redhouse und Wolfgang A. Herrmann^[*]

Von Metallkomplexen mit Heterocumulenen als Liganden sind nur in wenigen Fällen Strukturdaten bekannt. Aufgrund spektroskopischer sowie chemischer Befunde war für die Diphenylketen-Komplexe



R = H: (1), R = CH₃: (2)

eine π -olefinartige Bindung des „Heterocumulene“-Liganden zum Metall ohne Beteiligung des Carbonylsauerstoffatoms postuliert worden^[2]. Die Röntgen-Strukturanalyse von (1) ergab nun erste Strukturparameter eines komplexierten Ketens. Wir lösten die Struktur auf der Basis von 686 unabhängigen, von Null verschiedenen Reflexen (MoK α -Strahlung; Mikrodensitometertechnik^[3]) nach der Schweratommethode und verfeinerten sie bis zum konventionellen R-Wert 0.083.

[*] Dr. W. A. Herrmann
Chemisches Institut der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1
Dr. A. D. Redhouse
Department of Chemistry and Applied Chemistry
University of Salford
Salford M5 4WT (Großbritannien)


$$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}]$$

(A)
(B)

Betrachtet man das komplexierte Diphenylketen formal als zweizähligen Liganden, so wird die Strukturanalogie von (1) und (2) mit den zuerst von *Brunner* beschriebenen quadratisch-pyramidalen asymmetrischen Komplexen vom Typ $C_5H_5M(CO)_2(L-L')$ deutlich ($M = Mo, W$; $L-L'$: $N-N'$ - und $N-C$ -Chelatliganden)^[9]. Die chirale Umgebung des Zentralmetalls in (1) und (2) sollte sich z. B. kernresonanzspektroskopisch nachweisen lassen. Die ^{13}C -NMR-Spektren weisen aber zwischen $-55^\circ C$ und Raumtemperatur für die beiden terminalen $M-CO$ -Gruppen jeweils nur *ein* Signal auf. Ebenso zeigen die beiden Phenylgruppen identische Signale für einander entsprechende Ringpositionen. Am methylsubstituierten Derivat (2) wird der aufgrund der Molekülasymmetrie zu erwartende Diastereotopie-Effekt für die α - sowie β -Positionen des C_5 -Ringes nicht beobachtet. Daraus folgt insgesamt, daß sich die enantiomeren Formen der Diphenylketen-Komplexe über symmetrische Übergangszustände rasch auf der NMR-Skala ineinander umwandeln^[10].

(1): 53265-44-4 / (2): 53265-43-3 / ^{13}C : 14762-74-4.

653

- [2] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 86, 345 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 335 (1974).
 [3] SCR Microdensitometer Service, Rutherford Laboratory, Chilton, Oxfordshire.
 [4] H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* 27 A, 597 (1972); für freies Diphenylketen sind keine Strukturdaten bekannt.
 [5] a) B. Granoff u. R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* 7, 2328 (1968); b) G. Le Borgne, E. Gentric u. D. Grandjean, *Acta Crystallogr.* B 31, 2824 (1975).
 [6] K. Schorpp u. W. Beck, *Z. Naturforsch.* 28 B, 738 (1973).

- [7] M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni u. M. Manassero, *J. C. S. Chem. Commun.* 1975, 636; R. Mason u. A. I. M. Rae, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1767.
 [8] a) J. E. DelBene, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3713 (1972); b) J. Firl u. W. Runge, *Angew. Chem.* 85, 671 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 668 (1973); *Z. Naturforsch.* 29 B, 393 (1974).
 [9] H. Brunner, *Top. Curr. Chem.* 56, 67 (1975).
 [10] Der nicht-dissoziative Charakter dieser Umwandlung ist daran erkennbar, daß der Diphenylketen-Ligand in (1) und (2) unter den Bedingungen des NMR-Experiments nicht durch (4-Methylphenyl)phenylketen austauschbar ist.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

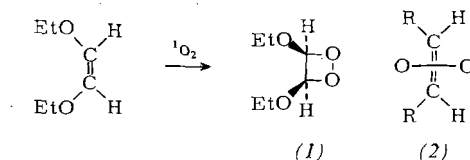
Die Synthese von Organofluorverbindungen durch Hochtemperaturumwandlung gesättigter, ungesättigter, aromatischer und heterocyclischer Fluorverbindungen behandeln in einer Übersicht V. E. Platonov und G. G. Yakobson. Während die Pyrolyse perfluorierter Paraffine komplexe Gemische ergibt, werden aus partiell fluorierten und Fluorhalogenverbindungen fluorierte Alkene und Arene in hoher Ausbeute erhalten. Die thermische Umwandlung von Perfluorocycloalkanen hängt stark von der Ringgröße ab. Die Pyrolyse von Polytetrafluorethylen führt zu Perfluoralkenen, -cycloalkenen, -alkanen und -arenen, während Perfluoralkene und -alkine cyclisieren und Perfluorocycloalkene in Perfluoralkene, -arene und Kondensationsprodukte übergehen. Die Thermolyse ungesättigter Verbindungen in Gegenwart von Difluorcarben-Quellen (Difluorchlormethan, Tetrafluorethylen) liefert in hohen Ausbeuten fluorierte Arene, die beim Erhitzen disproportionieren und isomerisieren. Homologe von perfluorierten Arenen und Heterocyclen lassen sich durch Pyrolyse in Gegenwart von Difluorcarben-Quellen gewinnen. [The Application of Thermolytic Reactions for the Syntheses of Fluoro-Organic Compounds. *Synthesis* 1976, 374–384; 88 Zitate]

[Rd 884 –M]

Von Sesquiterpenen, die Solanaceen unter Streß-Bedingungen bilden, handelt ein Aufsatz von A. Stoessl, J. B. Stothers und E. W. B. Ward. Die Chemie und einige physikalische Eigenschaften dieser Verbindungen werden referiert. Besonderes Gewicht liegt dabei auf den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Die Verbindungen sind biogenetisch eng miteinander verwandt. Möglicherweise besteht ihre biologische Funktion darin, die Pflanzen vor Pilzinfektionen zu schützen. [Sesquiterpene Stress Compounds of the Solanaceae. *Phytochemistry* 15, 855–872 (1976); 156 Zitate]

[Rd 876 –R]

Über 1,2-Dioxetane, die durch Addition von Singulett-Sauerstoff an CC-Doppelbindungen entstehen, berichtet P. D. Bartlett in der „Ingold Lecture“. Singulett-Sauerstoff ist das einzige Reagens, das schnell und stereospezifisch sowohl Diels-Alder-Reaktionen als auch $[2+2]$ -Additionen an CC-Doppelbindungen eingeht. Ein Beispiel für diese Additionen ist die Bil-



dung des Dioxetans (1), die mit einer antarafacialen Annäherung von Olefin und $^1\text{O}_2$ wie in (2) beginnen könnte. Bei der thermischen Spaltung der 1,2-Dioxetane entstehen zwei Carbonylfragmente, im allgemeinen unter Chemilumineszenz. [Four-membered Rings and Reaction Mechanisms. *Chem. Soc. Rev.* 5, 149–163 (1976); 41 Zitate]

[Rd 879 –F]

NEUE BÜCHER

Kunststoff-Handbuch. Band 1, Grundlagen. Herausgegeben von R. Vieweg und D. Braun. Carl Hanser Verlag, München–Wien 1975. 1. Aufl., XX, 1342 S., 942 Abb., 113 Tab., Leinen DM 595.—.

Mit dem nun vorliegenden Band „Grundlagen“ hat das elfbändige Kunststoff-Handbuch seinen Abschluß gefunden[*]. Da das Handbuch nicht nur Chemikern und Physikern, sondern auch Verarbeitern, Architekten, Ingenieuren, Elektrikern usw. über die Möglichkeiten des Einsatzes von Kunststoffen

Auskunft geben soll, ist dieser die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen des Kunststoffgebiets behandelnde „Generalband“ schon lange sehnlichst erwartet worden. Wenn auch die Herausgeber betonen, daß es nicht ihre Absicht war, ein Lehrbuch der makromolekularen Chemie und Physik sowie der Kunststofftechnologie vorzulegen, so muß doch anerkennend vermerkt werden, daß es ihnen bestens gelungen ist, das für die einzelnen sachbezogenen Bände erforderliche Grundlagenwissen klar und leicht verständlich zu vermitteln.

In gut gegliederten und übersichtlichen Abschnitten werden die Grundzüge der Chemie der Kunststoffe und anschließend

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 87, 719 (1975).