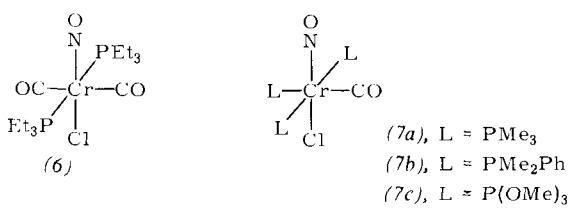


In beiden Fällen ist eine *pentahapto*-Koordination des  $\pi$ -gebundenen Liganden anzunehmen, wie sie auch für die isoelektronischen Komplexe Indenyl- und Fluorenyl-tricarbonylmangan postuliert wurde<sup>[5]</sup>.

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)<sub>4</sub>NO] ableiten. Mit Pyridin (py) bildet sich CrCl(CO)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>NO (5), das *cis*-ständige CO-Liganden enthält. Ähnliche Addukte mit *cis*-Dicarbonyl-Gruppierung entstehen auch mit zweizähnigen Chelatliganden wie 2,2'-Bipyridyl (bpy) oder Ethylenbis(diphenylphosphan) (diphos).

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



Mit einem Überschuß an Trimethylphosphan, Dimethylphenylphosphan sowie Trimethylphosphit lassen sich Verbindungen des Typs *mer*-[CrCl(CO)L<sub>3</sub>(NO)] (7) erhalten. Die meridionale Konfiguration folgt aus dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum<sup>[6]</sup>, das ein AB<sub>2</sub>-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	$\nu(C\equiv O)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(N\equiv O)$ [cm <sup>-1</sup> ]	
CrCl(CO) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> NO	(5) gelb	2033	1955	1669
CrCl(CO) <sub>2</sub> (bpy)NO	rotbraun	2033	1951	1684 [a]
CrCl(CO) <sub>2</sub> (diphos)NO	braungelb	2029	1968	1676
CrCl(CO) <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NO	(6) gelb		1949	1658
CrCl(CO)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NO	(7a) braungelb		1921	1627
CrCl(CO)(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> NO	(7b) orangegelb		1922	1627
CrCl(CO)[P(OMe) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> NO	(7c) gelb		1969	1662

[a] Die Bande ist etwas aufgespalten.

#### Arbeitsvorschrift<sup>[8]</sup>:

Zur Lösung von (Mesitylen)Cr(CO)<sub>3</sub> (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 Indenyl-lithium (dargestellt aus Inden und CH<sub>3</sub>Li bei -30°C in Et<sub>2</sub>O). Nach Aufstauen wird bei Raumtemperatur 2 h weitergerührt, filtriert, aus dem Rückstand des zur Trockne eingeengten Filtrats (4b) mit Pentan herausgelöst und durch Chromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pantan) sowie durch zweimaliges Umkristallisieren aus Pentan gereinigt. Rotgoldene Blättchen, Fp = 41-42°C (unter N<sub>2</sub>); 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)<sub>3</sub> und röhrt ohne Kühlung ca. 10 h. Aus dem Rückstand der filtrierten Reaktionslösung wird (7c) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> herausgelöst und durch Chromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gereinigt. Gelbe Kristalle aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pantan (-78°C), Fp = 81°C (unter N<sub>2</sub>); 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-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Me): 12116-25-5 /
- (1) (ar = MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Me): 12109-02-3 /
- (1) (ar = Me<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-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)<sub>2</sub>(bpy)NO: 60260-39-1 / CrCl(CO)<sub>2</sub>(diphos)NO: 60260-40-4 / Indenyl-lithium: 20669-47-0 / trans-[CrCl(CO)<sub>4</sub>NO]: 60260-41-5 / ClNO: 2696-92-6 / CpNa: 4984-82-1.

[1] D. E. Ball u. N. G. Connelly, J. Organomet. Chem. 55, C 24 (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<sup>-1</sup>, die durch das Aufwärmen auf Raumtemperatur nicht beeinflußt wird, läßt sich einem CO-freien Sekundärprodukt zuordnen.

[4] E. 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 ([D<sub>6</sub>]-Aceton, rel. 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>); 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)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>(NO)] (X = I; L = Ph<sub>3</sub>, PMe<sub>2</sub>Ph, PMe<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>), die sich durch Reaktion von [(ar)Cr(CO)<sub>2</sub>NO]PF<sub>6</sub> (2) mit Halogenid X<sup>-</sup> und nachfolgende Umsetzung mit Phosphanen L erhalten lassen.

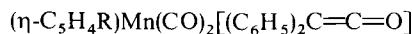
[8] Alle Operationen unter N<sub>2</sub>-Schutz.

#### Molekülstruktur von

**C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(Co)<sub>2</sub>[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C=C=O]** – „out-of-plane“-Deformation des Diphenylketen-Liganden<sup>[11]</sup>

Von Alan D. Redhouse und Wolfgang A. Herrmann<sup>[\*]</sup>

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



R = H: (1), R = CH<sub>3</sub>: (2)

eine  $\pi$ -olefinartige Bindung des „Heterocumulen“-Liganden zum Metall ohne Beteiligung des Carbonylsauerstoffatoms postuliert worden<sup>[2]</sup>. 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 (Mo<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung; Mikrodensitometertechnik<sup>[3]</sup>) 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)

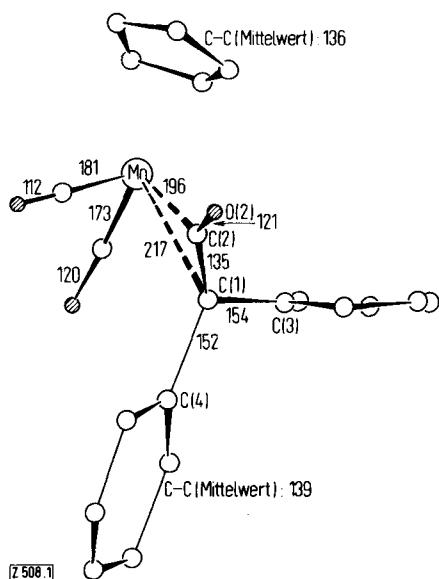


Abb. 1. Molekülstruktur von Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(diphenylketen)mangan (1); Bindungslängen in pm. – Kristalldaten:  $C_{21}H_{15}MnO_3$ ,  $M_r = 370.3$ , dunkelgelbe monokline Kristalle aus n-Hexan/Diethylether (5:2;  $-35^\circ C$ );  $a = 678(2)$ ,  $b = 1397(2)$ ,  $c = 1863(2)$  pm,  $\beta = 99.55^\circ$ ;  $d_{exp} = 1.40$ ,  $d_{ber} = 1.41$  g cm $^{-3}$  für  $Z = 4$ ; Raumgruppe  $P2_1/c$ .

Charakteristische Strukturdaten für den Diphenylketen-Liganden in (1) sind (vgl. Abb. 1):

1. Das Heterocumulen-Gerüst ist im Komplex nicht mehr linear ( $\angle C(1)C(2)O(2) = 145^\circ$ ). Dabei fällt auf, daß diese Liganden-deformation aus der von C(1), C(2), C(3) und C(4) aufgespannten Ebene heraus erfolgt ist; der Diederwinkel mit der Ebene C(1), C(2), O(2) beträgt  $89^\circ$ .

2. Der C(1)–C(2)-Abstand ist mit 135(2) pm nicht nur typisch für eine C=C-Doppelbindung, sondern auch größer als in freien Ketenen (z. B. Dimethylketen<sup>[14]</sup>: 127.1 pm). Hingegen beeinflußt die Metall-Koordination des Liganden die C=O-Bindungslänge nicht signifikant (Dimethylketen<sup>[14]</sup>: 117.9 pm; Komplex (1): 121(2) pm).

3. Die Abstände der beiden Kohlenstoffatome C(1) und C(2) vom Metallatom sind deutlich verschieden (217(2) bzw. 196(2) pm), was durch sterische Wechselwirkungen eines der beiden Phenylringe mit den Metall-Carbonylgruppen verursacht werden könnte. Andererseits stimmt der Mn–C(1)-Abstand gut mit den für „echte“ Mn–C( $\pi$ -Olefin)-Systeme wie

$C_5H_5Mn(CO)_2$ (Norbornadien) (217 pm)<sup>[5a]</sup>

oder

$C_5H_5Mn(CO)_2$ (Methylvinylketen) (214.9–217.5 pm)<sup>[5b]</sup>

gefundenen Werten überein, während Mn–C(2) vergleichsweise sehr kurz ist.

Die beträchtliche Abweichung des Liganden von der Linearität legt eine alternative Formulierung von (1) und (2) als „Metallacyclopropanon“-Systeme (A) nahe, wie dies von Beck et al. für den Platin-Komplex



vorgeschlagen wurde<sup>[6]</sup>. Die beiden Modelle (A) und (B) repräsentieren Grenzfälle der Strukturbeschreibung ungesättigter Liganden-Systeme in Metallkomplexen.



Insgesamt ähnelt die Geometrie des koordinierten Ketens sehr derjenigen von Kohlendioxid und -disulfid, die in ihren Komplexen ebenfalls abgewinkelt sind<sup>[7]</sup>. Die Bindungsverhältnisse dort wurden anhand der Geometrie eines angeregten Zustands des entsprechenden freien Moleküls interpretiert. Es gibt jedoch keinen angeregten Zustand, in dem Keten sowohl „out-of-plane“-deformiert ist als auch gleichzeitig einen kurzen C=C-Abstand aufweist: Der niedrigste angeregte Zustand  $^3A'$  ( $^3A_1$ ) mit „out-of-plane“-Deformation für Keten besitzt einen extrem langen C=C-Abstand (154 pm) sowie einen stark verringerten CCO-Winkel (123°)<sup>[8a]</sup>. Die Interpretation der Übergangsmetall-Keten-Bindung erscheint also auf diese Weise nicht möglich.

Die Metall-Koordination des Heterocumulens verändert auch dessen  $^{13}C$ -NMR-Parameter auffällig (Tabelle 1): Die Resonanz des terminalen C(1) erfährt eine Hochfeldverschiebung um ca. 50 ppm, während das Carbonyl-C-Atom entschirmt wird und mit seiner Resonanzlage in den Bereich der Metall-Carbonylgruppen fällt.

Betrachtet man das komplexierte Diphenylketen formal als zweizähnigen Liganden, so wird die Struktur analogie 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)<sup>[9]</sup>. 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  $\alpha$ - sowie  $\beta$ -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<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 3. Mai 1976 [Z 508]

CAS-Registry-Nummern:

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

[1] 15. Mitteilung der Reihe: Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen. – 14. Mitteilung: W. A. Herrmann u. H. Biersack, Chem. Ber., im Druck.

Tabelle 1.  $^{13}C$ -NMR-Parameter von freiem und komplexgebundenem Diphenylketen [a].

	$\delta(C1)$	$\delta(C2)$	$\delta(M-CO)$	$\delta(C_5H_4R)$	$\delta(CH_3)$	$\delta(C_6H_5)$		
					$C_1$	$C_o$	$C_m$	$C_p$
$(C_6H_5)_2C=C=O$ (=L)	47.0 [8b]	201.3 [8b]	—	—	—	131.4	129.9	128.3
$C_5H_5Mn(CO)_2L$ (1)	– 4.1	237.5	238.0	89.0	—	141.8	129.4	128.8
$C_5H_4CH_3Mn(CO)_2L$ (2) [b]	– 5.1	236.4	238.5	89.6 (CH) [c]	12.7	142.8	129.6	129.1
				105.6 (CCH <sub>3</sub> )				126.3

[a] Gerät JOEL JNM-PS-100; Meßtemperatur  $27^\circ C$ ;  $^1H$ -breitbandentkoppelte PFT-Spektren; ca. 1 M-Lösungen in  $CDCl_3$ ;  $\delta$ -Werte [ppm] rel. TMS int.  
[b] In  $[D_6]$ -Aceton. [c] In  $CD_2Cl_2$ : 89.4 und 89.3 (CH); 105.4 (CCH<sub>3</sub>).

- [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. Gentic 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. Bruner, *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.

## RUNDSCHEA

### 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 Perfluorcycloalkanen hängt stark von der Ringgröße ab. Die Pyrolyse von Polytetrafluorethylen führt zu Perfluoralkenen, -cycloalkenen, -alkanen und -arenen, während Perfluoralkene und -alkine cyclisieren und Perfluorcycloalkene 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]

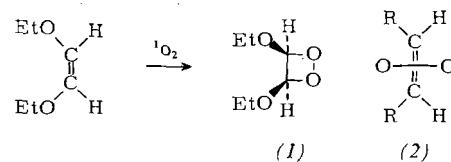
[Rd 884 –M]

[Rd 876 –R]

**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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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<sup>[\*]</sup>. Da das Handbuch nicht nur Chemikern und Physikern, sondern auch Verarbeiter, 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).