

Tabelle 1. Ausbeuten und Eigenschaften der Verbindungen (3) und (4). Alle Ausbeuten beziehen sich auf rohes Produkt. Die rohen Verbindungen (3) erwiesen sich nach dem Trocknen bei 60°C/0,1 Torr als gaschromatographisch rein. Ihre  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren entsprachen den angegebenen Strukturen.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	(3) Ausb. [%]	(3) $^{31}\text{P}$ -NMR $\delta$ [ppm] gegen $\text{H}_3\text{PO}_4$	(4) Ausb. [%]	(4) Fp [°C] [d] (Lit.-Fp. [°C])	Lit.
a	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	85 [a]	−10.1	87	[f]	
b	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	85 [b]	−10.0	94	223–224 (215–217)	[3]
c	$\text{C}_2\text{H}_5$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	67 [c]	−10.25	91	226–227 (223–224)	[4]
d	$\text{C}_2\text{H}_5$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	70 [c]	−10.3	88	195.5–196 (197)	[4]
e	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	93 [c]	−9.75	90	180.5–181.5	
f	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	97 [b]	−5.5	91	177.5 (176)	[5]
g	$\text{C}_6\text{H}_5$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	98.5 [c]	−6.25	85	114 (114)	[6]
h	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	97.5 [c]	−10.25	99.5	242 (242)	[7]
i	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	85.5 [c]	−9.75	97	[f]	
j	Cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}$	$\text{C}_2\text{H}_5$ [e]	67 [b]	−9.6	81.5	181–182 (182)	[8]
k	Cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$ [e]	35 [c]	−10.25	83	290 (290)	[9]

[a] 2 mol  $\text{CH}_3\text{I}$  pro mol (2).

[b] 2 mol Alkylbromid pro mol (2).

[c] 1.5 mol Alkylbromid pro mol (2).

[d] Rohes, über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum getrocknetes Produkt.

[e] 10 Mol-% Katalysator, 6 h Reaktionszeit.

[f] Stark hygroskopisch. Struktur durch Elementaranalyse und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigt.

### Arbeitsvorschrift

Ein Gemisch aus 0.05 mol (2)<sup>[1]</sup>, 0.075 bis 0.1 mol Alkylbromid, 30 ml Toluol, 25 ml 50proz. wäßriger NaOH und 0.85 g (= 5 Mol-%) Tetra-*n*-butylammonium-hydrogensulfat werden bei kräftigem Rühren 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man fügt 50 ml Toluol zu, trennt die organische Phase ab, wäscht sie mit 20 ml Wasser, trocknet sie mit  $\text{MgSO}_4$  und dampft das Lösungsmittel im Vakuum ab. Rohes (3) hinterbleibt als Öl. Man löst dieses in Tetrahydrofuran [10 ml/2 g (3)], sättigt die Lösung mit gasförmigem HCl, läßt 12 h bei Raumtemperatur stehen, dampft das Lösungsmittel ab, verdünnt den Rückstand mit 15 ml Ether, kühlt, filtriert die sich ausscheidenden Kristalle [= (4)] ab, wäscht sie mit Ether und trocknet sie über  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Eingegangen am 26. November 1976 [Z 611]

[1] A. Zwierzak, *Synthesis* 1975, 507.

[2] A. Zwierzak u. K. Osowska, *Angew. Chem.* 88, 302 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 302 (1976).

[3] O. Wallach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 214, 275 (1882).

[4] K. N. Campbell, A. H. Sommers u. B. K. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 82 (1944).

[5] C. A. Bischoff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 30, 3178 (1897).

[6] J. V. Braun u. R. Murjahn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 59, 1202 (1926).

[7] A. R. Surrey u. M. K. Rukwid, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3798 (1955).

[8] A. N. Kost, A. P. Terent'ev u. G. A. Shvekhgimer, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* 1951, 150.

[9] A. Skita u. G. Pfeil, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 485, 152 (1931).

### *p*-Tolylketenyl als neuartiger dihapto-3-Elektronen-Ligand<sup>[\*\*]</sup>

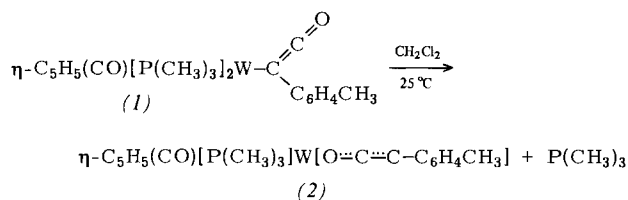
Von Fritz R. Kreißl, Peter Friedrich und Gottfried Huttner<sup>[\*]</sup>

Carbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(*p*-tolylketenyl)bis(trimethylphosphan)wolfram (1)<sup>[1]</sup>, entstanden durch Umsetzung von Dicarboxyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(*p*-tolylcarbin)wolfram<sup>[2]</sup> mit Trimethylphosphan, spaltet in Lösung bei Raumtemperatur rasch einen Phosphanliganden ab und bildet einen neuartigen, stabilen Ketenylkomplex (2).

[\*] Dr. F. R. Kreißl <sup>[+]</sup>, Dipl.-Chem. P. Friedrich, Doz. Dr. G. Huttner  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



(2) ist auch durch direkte Umsetzung von  $\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  mit äquimolarer Menge  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  in Dichlormethan darstellbar; bei tiefen Temperaturen geht (2) unter Addition eines Phosphanmoleküls wieder in (1) über<sup>[3]</sup>.

Der Komplex (2) läßt sich in ziegelroten Kristallen (Fp = 138°C) isolieren, die in Dichlormethan gut, in Ether oder Pentan hingegen nicht löslich sind. Zusammensetzung und Struktur des Ketenderivats<sup>[4]</sup> wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR- und  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sowie durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert.

Das IR-Spektrum (KBr) zeigt im Carbonylbereich zwei Banden für den CO-Liganden ( $1878\text{ cm}^{-1}$ , sst) und für die CO-Streckschwingung der Ketenylgruppe ( $1684\text{ cm}^{-1}$ , st). – Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>[5]</sup> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) finden sich vier Signale der relativen Intensitäten 4:5:3:9, die den Aryl- ( $\delta=7.75$  und  $7.38\text{ ppm}$ ), Cyclopentadienyl- ( $5.81$ ), Methyl- ( $2.35$ ) und *P*-Methylprotonen ( $1.43$ ) zuzuordnen sind. Die Signale bei  $5.81$  und  $1.43\text{ ppm}$  sind infolge einer Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem Phosphorkern in Dubletts ( $J=1.2$  bzw.  $10.5\text{ Hz}$ ) aufgespalten. – Das  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum<sup>[6]</sup> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) zeigt die zu erwartenden zehn Signale (chemische Verschiebungen rel.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2=54.2\text{ ppm}$ ;  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten [Hz]): W—CO ( $229.6$ ;  $7.4$ ), CO-Keten ( $203.7$ ), C-Keten ( $197.6$ ;  $5.9$ ),  $\text{C}_6\text{H}_4$  ( $138.6$ ,  $138.4$ ,  $130.2$ ,  $126.7$ ),  $\text{C}_5\text{H}_5$  ( $93.3$ ),  $\text{CH}_3$  ( $21.9$ ) und  $\text{PCH}_3$  ( $21.6$ ;  $35.3$ ). – Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum<sup>[6]</sup> findet man ein von Satelliten begleitetes Singulett bei  $-13.0\text{ ppm}$  mit  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})=405.9\text{ Hz}$ .

Sämtliche spektroskopische Daten von (2) sind in Einklang mit dem Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse<sup>[7]</sup> (Abb. 1).

Die Ketenylgruppe, die in (1) als monohapto-1-Elektronen-Ligand  $\sigma$ -gebunden ist, stellt dem Metall in (2) zusätzlich zwei Elektronen der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung zur Verfügung; durch diese  $\pi$ -Wechselwirkung verkürzt sich der Abstand vom Metallatom zum  $\sigma$ -gebundenen Kohlenstoffatom von  $227(2)\text{ pm}$  in (1) auf  $197(3)\text{ pm}$  in (2). Die  $\text{C}\equiv\text{C}$ - und  $\text{C}=\text{O}$ -Bindungen verlängern sich von  $124(3)$  bzw.  $121(3)\text{ pm}$  in (1) auf  $132(4)$

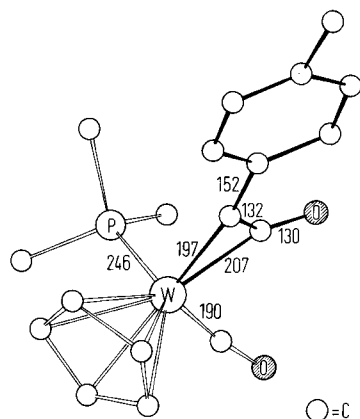


Abb. 1. Struktur des Ketenylkomplexes (2) (Abstände in pm).

bzw. 130(4) pm in (2). Die Länge der komplexierten Doppelbindung in (2) stimmt gut mit der Länge der entsprechenden Bindung in Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(diphenylketen)mangan (135 pm)<sup>[8]</sup> überein.

#### Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff in getrockneten (Na, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) und N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. – In 20 ml Dichlormethan werden bei 25°C 1.12 g (2.0 mmol) (1) gelöst, wobei rasch ein Farbumschlag von gelb nach dunkelrot eintritt. Unter Rühren entfernt man im Hochvakuum das Solvens zusammen mit abgespaltenem Trimethylphosphan. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt und der Rückstand schließlich 2mal mit 10 ml Ether und 10 ml Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man so (2) analysenrein als ziegelrote Kristalle; Ausbeute 0.80 g (83 %).

Eingegangen am 12. November 1976 [Z 602]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60270-32-8 / (2): 61202-59-3 / <sup>31</sup>P: 7723-14-0 / <sup>13</sup>C: 14762-74-4.

- [1] F. R. Kreißl, A. Frank, U. Schubert, T. L. Lindner u. G. Huttner, *Angew. Chem.* 88, 649 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 632 (1976).
- [2] E. O. Fischer, T. L. Lindner u. F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* 112, C27 (1976).
- [3] F. R. Kreißl, W. Uedelhoven u. K. Eberl, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] Analoge Phenyl-, 4-Methoxyphenyl-, Mesityl- und Ferrocenyl-Ketene wurden ebenfalls dargestellt und charakterisiert [3].
- [5] Jeol C-60 HL.
- [6] Bruker HFX 90, bei 22.63 bzw. 36.43 MHz.
- [7] Syntex-P 2<sub>i</sub>; monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c; a=716.8, b=1879.2, c=1508.7 pm,  $\beta$ =115.5°; 977 unabhängige Beugungsdaten ( $I \geq 3\sigma$ ). Lösung: Syntex-XTL, konventionell, R<sub>1</sub>=0.06.
- [8] A. D. Redhouse u. W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 88, 652 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 615 (1976).

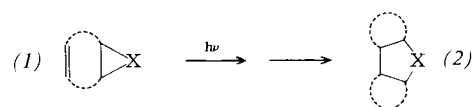
## Zur Geometrieabhängigkeit der [2 $\pi$ +2 $\sigma$ ]-Photocycloaddition<sup>[\*\*]</sup>

Von Horst Prinzbach, Gottfried Sedelmeier und Hans-Dieter Martin<sup>[\*]</sup>

Photochemische Cycloadditionen des Typs (1)→(2) ([2 $\pi$ +2 $\sigma$ ]) sind mehr noch als die analogen [2 $\pi$ +2 $\pi$ ]-Reaktionen von der relativen Anordnung der beteiligten Bindungsorbi-

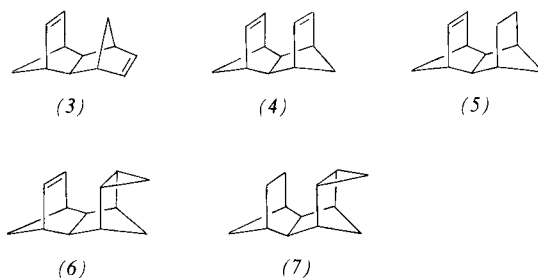
[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. G. Sedelmeier  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg  
Prof. Dr. H.-D. Martin  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] 57. Mitteilung in der Reihe Photochemische Umwandlungen. – 56. Mitteilung: H. Prinzbach u. H. Sauter, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3049. Zugleich 21. Mitteilung in der Reihe Kleine Ringe. – 20. Mitteilung: H.-D. Martin, C. Heller u. R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.*, im Druck.



tale abhängig<sup>[1]</sup>. Als experimentelles Kriterium für die Beurteilung dieser geometrischen Voraussetzungen bietet sich der PE-spektroskopisch bestimmbare  $\beta$ -Parameter an. Dabei wird angenommen, daß die in den „vertikalen“ Radikalkationen wirksame transannulare Überlappung für die Photoreaktivität der angeregten Zustände typisch sein kann. Unter diesen Gesichtspunkten sind wir der Korrelation zwischen  $\beta$ -Werten und Photochemie am Beispiel von Pentacyclo[6.3.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,11</sup>]tridec-4-en (6)<sup>[2]</sup> sowie *endo*-Tetracyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]dec-8-en (9)<sup>[3]</sup> nachgegangen.

Aus den vertikalen Ionisationspotentialen von (3)–(7) (Tabelle 1) ergeben sich – unter den üblichen Annahmen – die in Abbildung 1 dargestellten Orbitalenergien ( $\epsilon = -IP_{1,v}$ ). In der Referenzverbindung (5) verursacht die transannulare



Wechselwirkung (TAS = Transannularspannung) zwischen  $\pi$ - und C–H-Bindungen eine Erniedrigung von IP<sub>1,v</sub> um 0.3 eV (vgl. IP<sub>2,v</sub>=8.90 eV in (3)<sup>[4]</sup>). Der  $\beta$ -Wert in (4) (–0.45 eV)<sup>[4]</sup> ist kaum verschieden von dem des Norbornadiens (–0.4 eV)<sup>[5]</sup> und wird bei Ersatz einer Doppelbindung durch einen Dreiring um einen ähnlich geringen Betrag kleiner ((6):  $\beta$  = –0.37 eV; vgl. *exo*-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-en:  $\beta$  = –0.3 eV)<sup>[5]</sup>. Bei entsprechender Erniedrigung um ca. 0.1 eV gegenüber dem ohnehin geringeren Wert des zugehörigen Diens (8) (–0.2 eV)<sup>[3]</sup> wird der  $\beta$ -Wert des Homodiens (9) (–0.1 eV) sehr klein.



Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale (IP<sub>1,v</sub> [eV]) der Kohlenwasserstoffe (3)–(7) (Werte auf 0.05 eV gerundet).

	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
IP <sub>1</sub>	8.45	8.10	8.60	8.80	9.45
IP <sub>2</sub>	8.90	9.35	9.70	9.70	9.90
IP <sub>3</sub>				10.00	

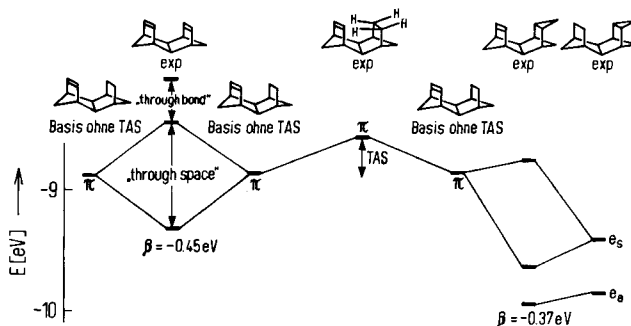


Abb. 1. Orbitalkorrelationsdiagramm für die Verbindungen (4)–(7).