

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}P -NMR-Spektren entsprachen den angegebenen Strukturen.

R ¹	R ²	(3) Ausb. [%]	(3) ^{31}P -NMR δ [ppm] gegen H_3PO_4	(4) Ausb. [%]	(4) Fp [°C] [d] (Lit.-Fp. [°C])	Lit.
a	C_2H_5	CH ₃	85 [a]	-10.1	87	[f]
b	C_2H_5	C_2H_5	85 [b]	-10.0	94	223-224 (215-217)
c	C_2H_5	<i>n</i> -C ₃ H ₇	67 [c]	-10.25	91	226-227 (223-224)
d	C_2H_5	<i>n</i> -C ₄ H ₉	70 [c]	-10.3	88	195.5-196 (197)
e	C_2H_5	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	93 [c]	-9.75	90	180.5-181.5
f	C_6H_5	C_2H_5	97 [b]	-5.5	91	177.5 (176)
g	C_6H_5	<i>n</i> -C ₄ H ₉	98.5 [c]	-6.25	85	114 (114)
h	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	<i>n</i> -C ₄ H ₉	97.5 [c]	-10.25	99.5	242 (242)
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-C ₆ H ₁₁	C_2H_5 [e]	67 [b]	-9.6	81.5	181-182 (182)
k	Cyclo-C ₆ H ₁₁	<i>n</i> -C ₄ H ₉ [e]	35 [c]	-10.25	83	290 (290)

[a] 2 mol CH_3I pro mol (2).

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

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

[d] Rohes, über P_2O_5 im Vakuum getrocknetes Produkt.

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

[f] Stark hygroskopisch. Struktur durch Elementaranalyse und ^1H -NMR-Spektrum bestätigt.

Arbeitsvorschrift

Ein Gemisch aus 0.05 mol (2)^[1], 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 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 P_2O_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. Shvekhheimer, 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^[**]

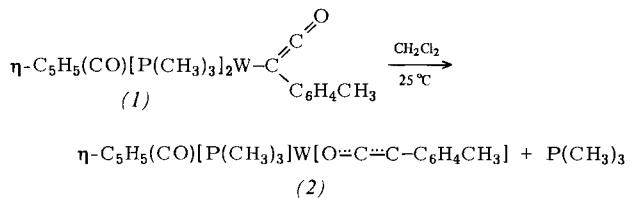
Von Fritz R. Kreißl, Peter Friedrich und Gottfried Huttner^[*]

Carbonyl(η -cyclopentadienyl)(*p*-tolylketenyl)bis(trimethylphosphan)wolfram (1)^[1], entstanden durch Umsetzung von Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(*p*-tolylcarbin)wolfram^[2] mit Trimethylphosphan, spaltet in Lösung bei Raumtemperatur rasch einen Phosphanliganden ab und bildet einen neuartigen, stabilen Ketenylkomplex (2).

[*] Dr. F. R. Kreißl [+], 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 $\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 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^[3].

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^[4] wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR- und ^1H -, ^{13}C , ^{31}P -NMR-Spektren sowie durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert.

Das IR-Spektrum (KBr) zeigt im Carbonylbereich zwei Bänder für den CO-Liganden (1878 cm^{-1} , sst) und für die CO-Streckschwingung der Ketenylgruppe (1684 cm^{-1} , st). – Im ^1H -NMR-Spektrum^[5] (CD_2Cl_2) finden sich vier Signale der relativen Intensitäten 4:5:3:9, die den Aryl- ($\delta = 7.75$ und 7.38 ppm), Cyclopentadienyl- (5.81), Methyl- (2.35) und *P*-Methylprotonen (1.43) zuzuordnen sind. Die Signale bei 5.81 und 1.43 ppm sind infolge einer Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem Phosphorkern in Dubletts ($J = 1.2$ bzw. 10.5 Hz) aufgespalten. – Das ^1H - ^{13}C -NMR-Spektrum^[6] (CD_2Cl_2) zeigt die zu erwartenden zehn Signale (chemische Verschiebungen rel. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2 \text{ ppm}$; ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten [Hz]): W—CO (229.6; 7.4), CO-Keten (203.7), C-Keten (197.6; 5.9), C_6H_4 (138.6, 138.4, 130.2, 126.7), C_5H_5 (93.3), CH_3 (21.9) und PCH_3 (21.6; 35.3). – Im ^{31}P -NMR-Spektrum^[6] findet man ein von Satelliten begleitetes Singulett bei -13.0 ppm mit $^1\text{J}(\text{W}^{183}\text{W}-\text{P}^{31}) = 405.9 \text{ Hz}$.

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

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

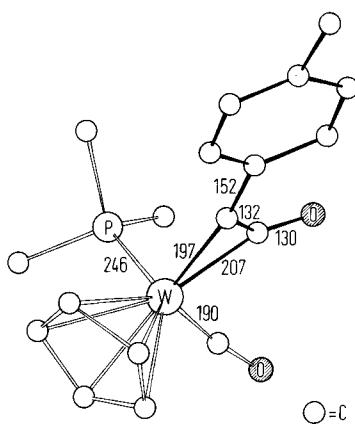


Abb. 1. Struktur des Ketenykomplexes (2) (Abstände in pm).

bzw. 130(4) pm in (2). Die Länge der komplexierten Doppelbindung in (2) stimmt gut mit der Länge der entsprechenden Bindung in Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(diphenylketen)mangan (135 pm)^[8] überein.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff in getrockneten (Na, P_4O_{10}) und N_2 -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 2 mal 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 / ^{31}P : 7723-14-0 / ^{13}C : 14762-74-4.

- [1] F. R. Kreiβl, 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. Kreiβl, J. Organomet. Chem. 112, C27 (1976).
- [3] F. R. Kreiβl, W. Uedelhoven u. K. Eberl, Chem. Ber., im Druck.
- [4] Analoge Phenyl-, 4-Methoxyphenyl-, Mesetyl- 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 2₁; monoklin, Raumgruppe P2₁/c; a = 716.8, b = 1879.2, c = 1508.7 pm, β = 115.5°; 977 unabhängige Beugungsdaten ($1 \leq 3\sigma$). Lösung: Syntex-XTL, konventionell, R_1 = 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^[**]

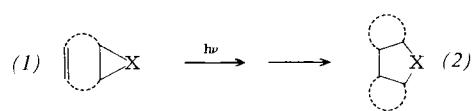
Von Horst Prinzbach, Gottfried Sedelmeier und Hans-Dieter Martin^[*]

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 Bindungssorbiten

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. G. Sedelmeier
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

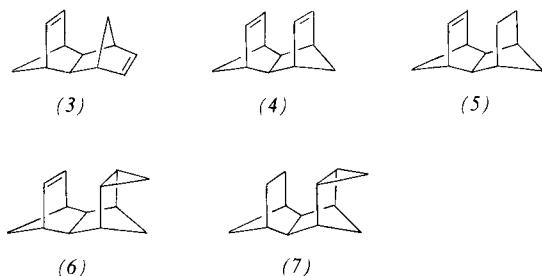
Prof. Dr. H.-D. Martin
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] 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^[1]. Als experimentelles Kriterium für die Beurteilung dieser geometrischen Voraussetzungen bietet sich der PE-spektroskopisch bestimmbarer β -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 β -Werten und Photochemie am Beispiel von Pentacyclo-[6.3.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]tridec-4-en (6)^[2] sowie *endo*-Tetracyclo-[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]dec-8-en (9)^[3] nachgegangen.

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



Wechselwirkung (TAS = Transannularspannung) zwischen π - und C—H-Bindungen eine Erniedrigung von $IP_{1,v}$ um 0.3 eV (vgl. $IP_{2,v} = 8.90$ eV in (3)^[4]). Der β -Wert in (4) (-0.45 eV)^[4] ist kaum verschieden von dem des Norbornadiens (-0.4 eV)^[5] 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^{2,4}]oct-6-en: $\beta = -0.3$ eV)^[5]. Bei entsprechender Erniedrigung um ca. 0.1 eV gegenüber dem ohnehin geringeren Wert des zugehörigen Diens (8) (-0.2 eV)^[3] wird der β -Wert des Homodiens (9) (-0.1 eV) sehr klein.



Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale ($IP_{i,v}$ [eV]) der Kohlenwasserstoffe (3)–(7) (Werte auf 0.05 eV gerundet).

	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
IP_1	8.45	8.10	8.60	8.80	9.45
IP_2	8.90	9.35	9.70	9.70	9.90
IP_3				10.00	

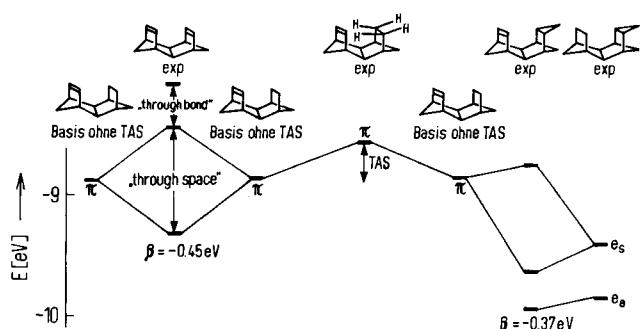


Abb. 1. Orbitalkorrelationsdiagramm für die Verbindungen (4)–(7).