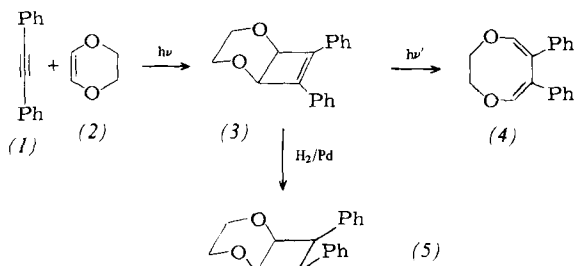


ne<sup>[1,4]</sup>  $\beta$ -Spaltung, die ausgehend vom Bicyclus (3) eine einfache Synthese des Dihydrodioxocins (4) ermöglicht.



Photoaddition von Diphenylacetylen (1) an *p*-Dioxen (2)<sup>[5]</sup> ergibt (3) [<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 7.75–7.15 (10H, m), 4.95 (2H, s), 4.0–3.5 (4H, symm. AA'BB')]<sup>[6]</sup>. Die *cis*-Verknüpfung der Ringe in (3) wird durch katalytische Hydrierung zum symmetrischen (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren) Derivat (5) (Fp = 134–135°C)<sup>[6]</sup> bestätigt. (3) zeigt UV-Spektren mit ausgeprägter Feinstruktur [ $\text{CH}_3\text{CN}$ :  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$  = 225 (22500), 229 (Sch, 20500), 294 (16600), 298 (Sch, 16500), 315 (Sch, 10400), 319 nm (Sch, 8500); EPA, 77 K: 228, 233, 236.5, 284 (Sch), 296.5, 309, 322 nm] und ein intensives, auch bei 77 K nur andeutungsweise strukturiertes Fluoreszenzspektrum [Cyclohexan:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}} = 383$  nm,  $\Phi_{\text{F}} = 0.32$ ; EPA, 77 K: ca. 355 (Sch), 369, ca. 385 nm (Sch)]. In Konkurrenz zur Fluoreszenz öffnet sich der Bicyclus (3) disrotatorisch mit der Quantenausbeute  $\Phi = 0.33$  zum Achtring (4). Die symmetrische Struktur von (4) wird durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum belegt [CCl<sub>4</sub>:  $\delta$  = 7.2–6.9 (10H, m), 6.53 (2H, s), 4.08 (4H, br s,  $\Delta\nu_{1/2} = 2$  Hz)]<sup>[6]</sup>. Auch das UV-Spektrum [ $\text{CH}_3\text{CN}$ :  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$  = 230 (Sch, 16300), 244 (18400), 277 nm (Sch, 5500)] entspricht der Erwartung. Folgephotolysen von (4) zu (3) und anderen Produkten lassen sich weitgehend vermeiden. Das völlige Ausbleiben der  $\alpha$ -Spaltung bei der Photolyse von (3) ist überraschend.

1,6-*cis*-7,8-Diphenyl-2,5-dioxa-bicyclo[4.2.0]oct-7-en (3)<sup>[6]</sup>:

2.0 g (11.2 mmol) (1) werden in 90 g (2) gelöst und 3 d mit acht Quecksilber-Niederdrucklampen (253.7 nm) in einem Rayonet-Reaktor bei 30 bis 35°C belichtet. Das überschüssige (2) wird abdestilliert, aus dem öligen Rückstand kristallisieren nach Zugabe von 50 ml CH<sub>3</sub>OH bei –20°C 1.05 g (3). Aus der Mutterlauge lassen sich durch Chromatographie an 300 g SiO<sub>2</sub> mit 5 l Benzol 320 mg unverbrauchtes (1), 100 mg (4) und 860 mg (3) (Gesamtausbeute 64%; Fp = 88°C, CH<sub>3</sub>OH) isolieren.

6,7-Diphenyl-2,3-dihydro-1,4-dioxocin (4)<sup>[6]</sup>:

1.0 g (3.8 mmol) (3) werden in 500 ml Benzol 1 h mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanau TQ 150) durch ein Pyrexfilter unter N<sub>2</sub> bei 25°C belichtet. Nach dem Einengen kristallisieren 850 mg (4) aus 15 ml CH<sub>3</sub>OH bei –20°C. Die Mutterlauge enthält noch 30 mg (4) (Gesamtausbeute 88%; Fp = 114°C, CH<sub>3</sub>OH) und 30 mg (3).

Eingegangen am 8. Juni 1977 [Z 756]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 501-65-5 / (2): 543-75-9 / (3): 63163-65-5 / (4): 63163-66-6 / (5): 63163-67-7.

[1] G. Kaupp, Angew. Chem. sowie Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.

[2] G. Kaupp, M. Stark, Chem. Ber., im Druck; H. H. White, J. P. Anhalt, Tetrahedron Lett. 1965, 3937.

[3] G. Kaupp, M. Stark, E. Teufel, Vortrag, Chemiedozententagung in Marburg (23. 03. 77).

[4] J. M. Labrum, J. Kolc, J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 96, 2636 (1974); Cyclobutendione: N. Obata, T. Takizawa, Chem. Commun. 1971, 587; O. L. Chapman, C. L. McIntosh, L. L. Barber, ibid. 1971, 1162.

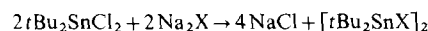
[5] R. I. Meltzer, A. D. Lewis, A. Fischman, J. Org. Chem. 24, 1763 (1959).

[6] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. (3) und (5) sind bis mindestens 210°C (>6 h) stabil; (4) verändert sich schnell oberhalb 160°C.

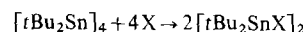
## Struktur der ersten viergliedrigen cyclischen Diorganylzinn-chalkogenide<sup>[\*\*]</sup>

Von Heinrich Puff, Rudolf Gattermayer, Rudolf Hundt und René Zimmer<sup>[\*]</sup>

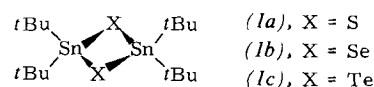
Bei den bisher röntgenographisch untersuchten Diorganylzinn-chalkogeniden Ph<sub>2</sub>SnS<sup>[1]</sup> und Me<sub>2</sub>SnS<sup>[2]</sup> wurden sechsgliedrige gewellte Ringe gefunden. Wir haben nach



sowie auch nach<sup>[3]</sup>



erstmalig Di-*tert*-butylzinn-chalkogenide



dargestellt, die sowohl in festem Zustand als auch in Lösung dimer sind und ebene viergliedrige Zinn-Chalkogen-Ringe bilden<sup>[4]</sup>.

Die neuen Verbindungen (1) kristallisieren monoklin mit zwei Molekülen in der Elementarzelle:

	Gitterkonstanten				Zellvol.	Raumgruppe
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\beta$ [°]	[Å <sup>3</sup> ]	
(1a) [5]	11.05 <sub>0</sub>	16.50 <sub>0</sub>	6.31 <sub>5</sub>	96.2 <sub>4</sub>	1144.7	P2 <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> <sup>2</sup>
(1b) [6]	8.77 <sub>3</sub>	12.25 <sub>8</sub>	12.01 <sub>4</sub>	114.8 <sub>4</sub>	1172.5	P2 <sub>1</sub> /c-C <sub>2</sub> <sup>2</sup> <sub>h</sub>
(1c) [7]	8.74 <sub>0</sub>	12.50 <sub>6</sub>	12.14 <sub>5</sub>	114.0 <sub>0</sub>	1213.1	P2 <sub>1</sub> /c-C <sub>2</sub> <sup>2</sup> <sub>h</sub>

Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[8]</sup> ergab, daß der Zinn-Chalkogen-Vierring beim Selenderivat (1b) (R = 0.064) die Form eines Rhombus hat, während er – wahrscheinlich bedingt durch Packungseffekte – beim Schwefelderivat (1a) (R = 0.051) leicht deformiert, aber immer noch planar ist. Die vier tertiären Kohlenstoffatome liegen fast in einer Ebene, welche annähernd senkrecht zur Ringebene ist.

	Abstände [Å]				Winkel [°]		
	Sn–X		Sn–C		XSnX	SnXSn	C SnC
(1a)	2.49	2.38	2.21	2.17	94.3	84.0	114.4
	2.47	2.42	2.23	2.26	94.0	87.6	117.3
(1b)	2.55		2.16	2.20	97.5	82.5	115.1

Die an Pulvern aufgenommenen Schwingungsspektren (IR und Raman) bestätigen die röntgenographisch gefundene Molekülsymmetrie. Wie Molmassenbestimmungen in Chloroform zeigen, bleibt in Lösung der Vierring erhalten. Die NMR-Spektren (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>119</sup>Sn-NMR bei Raumtemperatur, <sup>1</sup>H-NMR auch bei –100°C) beweisen, daß die Molekülgeometrie

[\*] Prof. Dr. H. Puff, Dr. R. Gattermayer, Dr. R. Hundt, Dr. R. Zimmer  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

in Lösung dieselbe ist wie in festem Zustand. Im Massenspektrum der Homologen (1) wurde das Molekül-Ion in allen Fällen beobachtet; die Isotopenverteilung stimmt mit den berechneten Werten überein.

Eingegangen am 31. Mai 1977 [Z 754]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 52196-01-7 / (1b): 63163-40-6 / (1c): 63163-41-7.

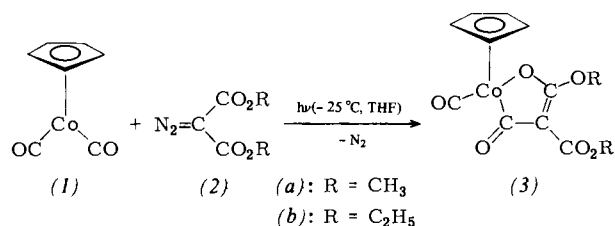
- [1] H. Schumann, Z. Anorg. Allg. Chem. 354, 192 (1967).
- [2] B. Menzebach, P. Bleckmann, J. Organomet. Chem. 91, 291 (1975); R. Hundt, Dissertation, Universität Bonn 1973.
- [3] Bei dieser Reaktion treten Zwischenprodukte  $t\text{Bu}_4\text{Sn}_3\text{X}_2$  auf; H. Puff, B. Gödert, W. Schuh, R. Zimmer, noch unveröffentlicht.
- [4] Eine ähnliche Molekülform wurde bei  $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  gefunden; B. Krebs, S. Pohl, W. Schiwy, Z. Anorg. Allg. Chem. 393, 241 (1972).
- [5] R. Gattermayer, Dissertation, Universität Bonn 1974; eine zweite Modifikation kristallisiert triklin.
- [6] B. Zschoche, Staatsexamensarbeit, Bonn 1977.
- [7] W. Schuh, Staatsexamensarbeit, Bonn 1977.
- [8] Die Messungen wurden auf dem Vierkreisdiffraktometer CAD 4, die Berechnungen mit dem Programmsystem X-RAY an der Rechenanlage IBM/370-168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn ausgeführt.

## Carben-Addition an Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt<sup>[1]</sup>

Von Manfred L. Ziegler, Klaus Weidenhammer und Wolfgang A. Herrmann<sup>[\*]</sup>

In der Chemie von Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt (1) nimmt die unter CO-Eliminierung verlaufende oxidative Addition eine Sonderstellung ein<sup>[2]</sup>. Dies läßt sich auf die niedrige Koordinationszahl des Metallatoms zurückführen, wodurch nucleophile Angriffe am Molekülzentrum erleichtert werden.

Während aliphatische Diazoverbindungen mit (1) thermisch glatt zu zweikernigen  $\mu$ -Methylen-Cobaltkomplexen reagieren<sup>[3]</sup>, konnten wir auf photochemischem Wege ausgehend von den Diazomalonsäure-dialkylestern (2a) sowie (2b) jetzt auch einkernige Derivate synthetisieren: Die mit ca. 60% Ausbeute erhältlichen grünen, kristallinen, mäßig luftbeständigen, in stark polaren organischen Solventien gut löslichen, diamagnetischen Verbindungen (3a) bzw. (3b) haben nach Elementaranalyse und osmotrischer Molmassebestimmung die Summenformeln  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{CoO}_6$  bzw.  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{CoO}_6$ . Da die Massenspektren keine Molekül-Ionen nachweisen und die IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Tabelle 1) nur den Strukturtyp ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{L}$ ) sicher anzeigen, über die Konstitution der Liganden L aber keine eindeutige Aussage ermöglichen, führten wir am Ethyl-Derivat (3b) eine Kristallstrukturanalyse durch<sup>[4]</sup>. Das Vorliegen eines fünfgliedrigen Metallacyclus beweist, daß die Reaktion



[\*] Dr. W. A. Herrmann  
Chemisches Institut der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1  
Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. K. Weidenhammer  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

unter der ungewöhnlichen 1,3-Addition des Bis(alkoxycarbonyl)carbens  $\text{:C}(\text{CO}_2\text{R})_2$  an das Substrat (1) verläuft. Durch Bindung eines Carbonyl-Sauerstoffatoms des Carbens an das

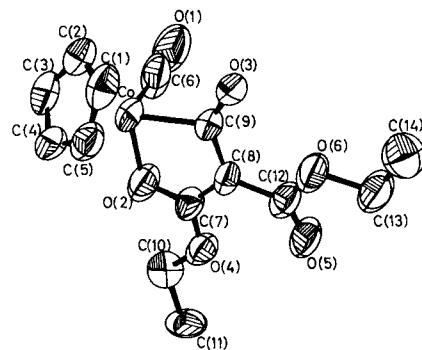


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Carben-Addukts (3b).

Bindungslängen [pm]		Winkel [°]	
Co—C6	164.3(20)	O2—Co—C9	85.02(58)
Co—O2	192.2(12)	Co—O2—C7	112.64(85)
Co—C9	205.8(14)	O2—C7—C8	121.25(81)
O2—C7	129.1(19)	C7—C8—C9	115.3 (1.3)
C7—C8	139.5(16)	C8—C9—Co	105.59(82)
C7—O4	131.6(21)		
C8—C9	144.7(26)		
C8—C12	146.0(20)		
C9—O3	116.3(18)		

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Carben-Additionsprodukte (3a) und (3b).

(3a)	(3b)
IR [ $\nu_{\text{CO}}$ in $\text{cm}^{-1}$ ]: 2052 vs, 1720 s, 1690 s-vs (sh, br) [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ] 2032 vs, 1694 vs, 1683 vs (sh) [KBr]	2042 vs, 1720 s (sh), 1680 s (sh, br) [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ] 2043 vs, 1712 vs (sh) [KBr]
$^1\text{H}$ -NMR [a]: $\text{C}_5\text{H}_5$ 4.75 (5), $\text{CH}_3$ 6.25 (3) und 6.38 (3) [ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ]	$\text{C}_5\text{H}_5$ 4.83 (5), $\text{CH}_2$ 4.86 (4), $\text{CH}_3$ 3.76 und 3.78 (Ges.-Int. 6) [ $\text{CDCl}_3$ ]; 90-MHz-FT-Spektrum $\text{C}_5\text{H}_5$ 15.50 (5), $\text{CH}_2$ 4.72 und 4.65 (Ges.-Int. 4), $\text{CH}_3$ 3.80 und 3.91 (Ges.-Int. 6) [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ]
$^{13}\text{C}$ -NMR [b]: $\text{C}_5\text{H}_5$ 92.61, $\text{CH}_3$ 50.63, MCO ca. 200.0, übrige C: 161.50, 183.79, 205.63, 214.08	$\text{C}_5\text{H}_5$ 92.61, $\text{CH}_2$ 63.04 und 59.21, $\text{CH}_3$ 14.69, MCO ca. 200.5, übrige C: 161.05, 183.60, 205.43

[a]  $\tau$ -Werte; TMS int.; +33°C. [b]  $\delta$ -Werte; 22.63 MHz; TMS int.; +32°C; ca. 1.5 M Lösungen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; „übrige C“ nicht zweifelsfrei zuzuordnen.

Metallatom und Umwandlung einer  $\text{M—CO}$ - in eine  $\text{M—Acyl}$ -Gruppe erhöht sich die Koordinationszahl des Metallzentrums, das sich schließlich in verzerrt tetraedrischer Umgebung befindet. [2+3]-Carbenadditionen dieser Art haben unseres Wissens in der metallorganischen Chemie kein Vorbild.

### Arbeitsvorschrift<sup>[5]</sup>

In einer Pyrex-Tauchlampenapparatur mit Innen- und Außenkühlung werden 3.60 g (20 mmol) (1) und 3.79 g (2a) bzw. 4.50 g (2b) (24 mmol) in 200 ml Tetrahydrofuran 10 h bei  $-25^\circ\text{C}$  bestrahlt (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150). Die grüne Lösung wird am Hochvakuum bei  $+20^\circ\text{C}$  eingedampft. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Merck 7734; Akt. II–III;  $48 \times 2 \text{ cm}$ ;  $10^\circ\text{C}$ ), wobei die Carben-Addukte (3a) bzw. (3b) mit Aceton als rasch wandernde tiefgrüne Zonen eluiert werden. Der nach dem Einengen des Eluats verbleibende, meist ölige Rückstand wird aus Ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10:1) bei  $-35^\circ\text{C}$  kristallisiert. Die dunkelgrünen, metallglänzenden Kristalle sind nach Waschen mit