

zeigen für (1) eine Zunahme von X—C8—C um 3.0° und eine Abnahme von C—C8—C um 2.2°.

Molekülmechanische Methoden, wie sie zur Berechnung der Geometrie von (2) und (4) benutzt wurden^[5a, 6b], erscheinen geeignet, auch die Reaktionsgeschwindigkeit von *p*-Nitrobenzoaten, Chloriden und Perestern^[3, 7] vorauszusagen. Bisher allerdings wurden dafür Kohlenwasserstoffe zur Simulation der Reaktanden benutzt sowie die voll ausgebildeten Zwischenstufen mit einem kationischen oder radikalischen sp²-Zentrum zur Simulation des Übergangszustandes. Wie unsere Befunde zeigen, müssen jedoch auch Grundzustandswechselwirkungen zwischen der Austrittsgruppe und dem Rest des Moleküls berücksichtigt werden.

Eingegangen am 20. Juni 1977 [Z 774]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 20818-90-0 / (2): 35660-96-9 / (3): 53074-75-2 / (4) 1070-87-7.

- [1] P. D. Bartlett, T. T. Tidwell, J. Am. Chem. Soc. 90, 4421 (1968); T. T. Tidwell, J. Org. Chem. 39, 3533 (1974); J. A. Ernst, C. Thankachan, T. T. Tidwell, ibid. 39, 3614 (1974); zit. Lit.
- [2] W. Duismann, R. Hertel, J. Meister, Ch. Rüchardt, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1820; W. Duismann, Ch. Rüchardt, ibid. 1976, 1834; A. Schulz, Ch. Rüchardt, Tetrahedron Lett. 1977, 849; H.-D. Beckhaus, Ch. Rüchardt, Chem. Ber. 110, 878 (1977); zit. Lit.
- [3] a) J. Slutsky, R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, W. C. Dickason, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 96, 1969 (1974); b) W. Parker, R. L. Tranter, C. I. F. Watt, L. W. K. Chang, P. v. R. Schleyer, ibid. 96, 7121 (1974); J. L. Fry, R. C. Badger, ibid. 97, 6276 (1975); zit. Lit.
- [4] Vgl. die Bindungswinkel und -längen in *tert*-Butoxy-Estergruppen: C—C—C 112, O—C—C 107°; O—C 1.48, C—C 1.52 Å [M. Cesari, L. D'Ilario, E. Giglio, G. Perego, Acta Crystallogr. B 31, 49 (1975); zit. Lit].
- [5] a) H. B. Bürgi, L. S. Bartell, J. Am. Chem. Soc. 94, 5236 (1972); b) ibid. 94, 5239 (1972).
- [6] a) G. Adiwidjaja, J. Voß, Chem. Ber. 109, 761 (1976); b) L. S. Bartell, W. F. Bradford, J. Mol. Struct. 37, 113 (1977).
- [7] R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 93, 3189 (1971).

Ein trimeres Cyclopentadienonderivat durch Photolyse von 3,5-Diphenyl-4*H*-thiopyran-4-on-1,1-dioxid mit Tageslicht

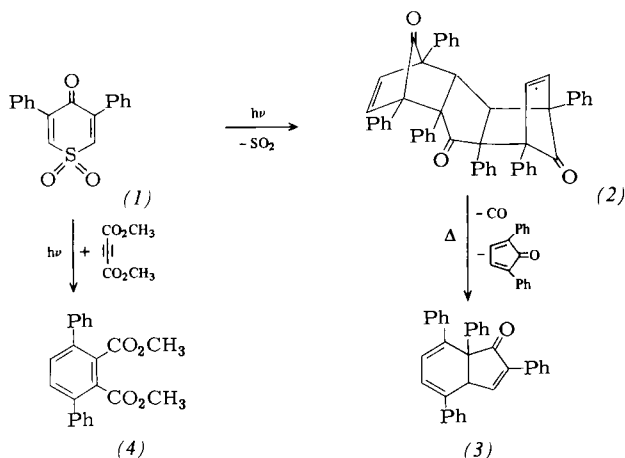
Von Walter Ried und Hubert Bopp^[*]

Professor Friedrich Asinger zum 70. Geburtstag gewidmet

Cyclopentadienonderivate sind je nach Substitutionsmuster entweder als Monomere oder wegen Diels-Alder-Reaktion als Dimere bekannt^[1]. Bei Einwirkung von Tageslicht auf 3,5-Diphenyl-4*H*-thiopyran-4-on-1,1-dioxid (1) sowohl im festen Zustand als auch in Lösung entsteht über das bisher unbekannte 2,5-Diphenylcyclopentadienon durch zweifache Diels-Alder-Reaktion ein Trimer (2). Ein dimeres Diels-Alder-Produkt, wie es für monomer nicht beständige Cyclopentadienonderivate gewöhnlich ist, konnte nicht beobachtet werden. Ein photochemischer Syntheseweg zu monomeren substituierten Cyclopentadienen wurde von Ishibe et al.^[2] beschrieben: Bestrahlung von 2,6-Bis(alkylthio)-3,5-diphenyl-4*H*-thiopyran-4-onen mit einer Quecksilberlampe ergibt unter Schwefelabscheidung stabile Monomere.

Die pentacyclische Verbindung (2) liegt in der *trans*-Form^[3] vor. Sie kann durch kurzzeitiges Erhitzen auf 190°C decarboxyliert werden; hierbei entsteht das bicyclische Produkt (3)^[4], das als normales decarboxyliertes dimeres Cyclopentadienon aufzufassen ist. Diese Retro-Diels-Alder-Reaktion findet eine

Bestätigung im Zerfall von (2) im Massenspektrometer, denn für die Stabilität von (3) spricht, daß das Bruchstück *m/e* = 435 im Spektrum als Basislinie auftritt, während kein Bruchstück beobachtet wird, das dem tricyclischen Decarboxylierungsprodukt entspräche.



Die Leichtigkeit der SO₂-Extrusion aus 4*H*-Thiopyran-4-on-1,1-dioxiden hängt entscheidend von der Wahl der Substituenten ab. Während z. B. das 2,6-Diphenyl^[5]- und das 3,5-Dimethylderivat^[6] im Tageslicht völlig stabil sind, beginnt die SO₂-Abspaltung beim 3,5-Diphenylderivat bereits nach ca. 10 min. Das sich dabei bildende 2,5-Diphenylcyclopentadienon kann mit Dienophilen abgefangen werden. Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagiert es unter CO-Abspaltung zum 3,6-Diphenylbenzol-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (4)^[2].

t-1,1,4,4,5,5,8,8,8-*Hexaphenyl-octahydro-r*-1,4:4'-5,8-dimethanofluoren-9,10,11-trion (2): 2.96 g (0.01 mol) (1)^[7] werden in 10 ml CHCl₃ gelöst und bei Raumtemperatur 10 d dem Tageslicht ausgesetzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand aus CH₃OH/Aceton umkristallisiert. 1.7 g (73 %) farblose Kristalle, Fp = 143°C (unter Rotfärbung und Zersetzung). – IR (KBr): C=O 1770 (s), 1690 (s), C=C 1590 (s) cm⁻¹. UV (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 232 (3.5 · 10⁴), 260 (Sch) nm (1.6 · 10⁴). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.32 d (2), J = 3 Hz; 6.5 d (2), J = 6 Hz; 6.82 d (2), J = 6 Hz; 7.2–7.7 m (30). MS: *m/e* = 696 (2 %), M⁺; 435 (100 %).

2,4,7,7a-Tetraphenyl-3a,7a-dihydroinden-1-on (3): 1 g (1.4 mmol) (2) werden im Ölbad 15 min auf 190°C erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisiert man den Rückstand aus Aceton um. 400 mg (64 %) schwach gelbe Kristalle, Fp = 186°C. – IR (KBr): C=O 1705 (s), C=C 1590 (s) cm⁻¹. UV (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 230 (2.5 · 10⁴), 335 nm (1 · 10⁴). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.08 d (1), J = 2 Hz; 6.65 und 6.82 AB-dd (2), J = 7 Hz; 7.1–7.7 m (21).

3,6-Diphenylbenzol-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (4): 296 mg (1 mmol) (1) und 284 mg (2 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden in 10 ml CHCl₃ gelöst und bei Raumtemperatur dem Tageslicht ausgesetzt. Aus der Reaktionslösung isoliert man säulenchromatographisch an Kieselgel (Elutionsmittel: Benzol/Essigester 10:1) – neben wenig (2) – 160 mg (46 %) farblose Nadeln, Fp = 192°C (aus Methanol; 190–191°C^[2]).

Eingegangen am 27. Juni 1977 [Z 773]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63448-89-5 / (2): 63448-90-8 / (3): 63448-91-9 / (4): 1169-58-0 / Acetylendicarbonsäuredimethylester: 762-42-5.

- [1] M. A. Ogliaruso, M. Romanelli, E. S. Becker, Chem. Rev. 65, 261 (1965).
- [2] N. Ishibe, M. Odani, R. Tanuma, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1972, 1203.
- [3] Die genaue Stereochemie wurde noch nicht bestimmt. Bei Untersuchungen an dimeren Cyclopentadienonderivaten (B. Fuchs, B. Pazhenchevsky,

[*] Prof. Dr. W. Ried, Dipl.-Chem. H. Bopp
Institut für Organische Chemie der Universität, Laboratorium Niederrad
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70

M. Pasternak, Tetrahedron Lett. 1972, 3051 und zit. Lit.) wurde immer die *endo*-Form bestätigt, so daß wahrscheinlich bei (2) die *endo-trans-endo*- gegenüber der *exo-trans-exo*-Form bevorzugt ist. Die *endo-trans-exo*-Form ist aufgrund der spektroskopischen Daten auszuschließen.

[4] D. W. Jones, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1973, 1951, hat isomere Dihydrotetraphenylinden-1-one beschrieben.

[5] F. Arndt, P. Nachtwey, J. Pusch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 1633 (1925).

[6] Y. Gaoni, Tetrahedron Lett. 1976, 2167.

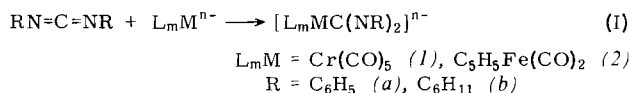
[7] L. A. Paquette, L. D. Wise, J. Am. Chem. Soc. 90, 807 (1968).

Carbodiimide als Quelle für Isocyanid- und Carben-Liganden^[**]

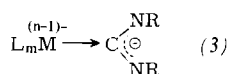
Von Wolf Peter Fehlhammer, Andreas Mayr und Michael Ritter^[*]

Die Übertragung der Ugi-Reaktion^[1] auf Carbamoylmetallverbindungen (C-metallierte Formamide) führt unter ungewöhnlich milden Bedingungen direkt zu Isocyanidkomplexen^[2]. Ebenso gut kann man auch von einer deprotonierten Carbamoylkomplex-Spezies ausgehen^[3a], wie sie durch einfache Addition von Isocyanaten an Carbonylmetallate entsteht^[3b]. Dieses Syntheseprinzip, das offenbar für Heteroallene $X=C=NR$ generell gültig ist^[4], sei am Beispiel Carbodiimid demonstriert. In Gegenwart elektronenreicher Metallverbindungen erweist sich dieses Heteroallen zudem als ergiebige Quelle für neue Carbenkomplexe.

Die Reaktion zwischen Metallcarbonylanion und Carbodiimid, die wenige Minuten bei -78°C [(1), (1a)] bis mehrere Wochen bei Raumtemperatur [(1), (2b)] dauern kann, läßt sich IR-spektroskopisch verfolgen. Das Verschwinden der $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ -Bande des freien Carbodiimids ist vom Auftreten

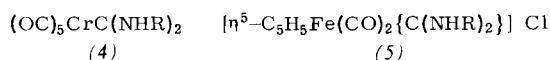


neuer Banden im Bereich $1500\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ begleitet, die wir $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{N})$ -Schwingungen eines Addukts vom Typ eines C-metallierten Formamidins (3) zuordnen. Gleichzeitig wandern

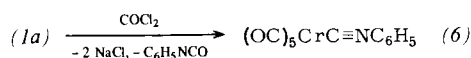


die $\nu(\text{CO})$ -Banden nach höheren Wellenzahlen und spiegeln so die Delokalisierung der negativen Ladung über das eintretende Heteroallensystem wider.

Die Protonierung dieser Addukte mit HCl in Tetrahydrofuran führt zu den Diaminocarbenkomplexen (4) und (5) und stützt somit Formulierung (3).



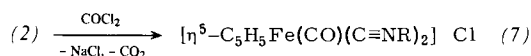
Wie erwartet gelingt mit Phosgen die Spaltung von (1a) in den Isocyanidkomplex (6) und NC_6H_5 , das als Phenylisocyanat austritt.



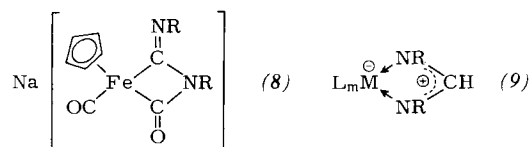
[*] Dr. W. P. Fehlhammer, Dipl.-Chem. A. Mayr, cand. chem. M. Ritter
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Isonitrilsynthesen am Komplex, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 2. Mitteilung: [2].

Die Analogie zwischen (3) und N,N' -disubstituierten Harnstoffen, die mit Phosgen zu zwei Molekülen Isocyanat reagieren^[5], wird hier deutlich. Überraschend und nicht mit Zwischenstufe (3) vereinbar ist hingegen die Bildung der Diisocyanidkomplexe (7).



Wir nehmen deshalb für (2), das als gelbes Natriumsalz isoliert werden kann, Chelatstruktur (8) an, die aus einem Primäraddukt (3) durch intramolekularen nucleophilen Angriff eines Carbodiimidstickstoffs am benachbarten Carbonylliganden hervorgegangen ist. Im IR-Lösungsspektrum von (2) ist in Einklang mit Strukturvorschlag (8) nur eine $\nu(\text{CO})$ -Bande (1886 cm^{-1}) zu beobachten sowie eine auffallend intensive, strukturierte Bande bei ca. 1550 cm^{-1} [$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{O}, \text{Carboxamid})$].



Ein ähnlicher $\text{FeC}(\text{NHR})\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{NHR})$ -Vierring – Produkt der Addition von Methylamin über zwei *cis*-ständige RNC-Liganden an Hexakis(methylisocyanid)eisen(II) – wurde röntgenographisch gesichert^[6]. Wahrscheinlich verläuft auch die bei der Aminaddition an $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CNR})_2^+$ beobachtete Isomerisierung Carbamoyl(isocyanid) \rightarrow Carbonyl(carben)komplex^[7] über eine Vierring-Zwischenstufe.

Das Reaktionsverhalten der Eisenaddukte erklärt sich aus ihrer Carboxamidstruktur (8). So spaltet Protonierung den Vierring an der CN-Carboxamidbindung^[3b], während Phosgen die exocyclische CO-Bindung angreift^[2] und Ringöffnung im Formamidinteil bewirkt. Das Carbodiimidmolekül wird dabei vollständig zum Aufbau zweier Isocyanidliganden verbraucht, und das in der Stoffbilanz noch fehlende C-Atom steuert ein CO-Ligand bei.

Komplexe vom Typ (7) waren bisher nur durch Substitutionsreaktionen erhältlich, die Produktgemische liefern. Die Umsetzung von Carbodiimiden mit Carbonylmetallaten und Säuren ermöglicht ihre gezielte Synthese und eröffnet zugleich einen bequemen Zugang zu Carbenkomplexen wie (4) und (5), die auf anderem Wege bisher nicht darstellbar sind.

Carbodiimide verhalten sich Metallen gegenüber „quasi-ambivalent“: Zur Wechselwirkung mit dem schwach elektrophilen Carbodiimid-Kohlenstoff sind offenbar nur die elektronenreichsten Metallverbindungen befähigt. An Metalle in höheren Oxidationsstufen wird hingegen Koordination über ein oder auch beide Stickstoffatome bevorzugt, wie sie z. B. bei Insertionsprodukten vom Typ (9) verwirklicht ist^[8].

Arbeitsvorschrift

Addukt (2a): Zu 20 mmol $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ in ca. 200 ml THF^[9] gibt man bei -78°C 20 mmol Diphenylcarbodiimid in 50 ml THF, läßt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt noch 15 min und kühlt wieder auf -78°C .

$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2\}]\text{PF}_6$ (10a): Zur Lösung (2a) tropft man unter Rühren 50 mmol HCl in Ether, engt zur Trockne ein, nimmt mit Wasser auf und fällt mit NH_4PF_6 -Lösung (20 mmol). Umkristallisieren aus Aceton/Ether ergibt 5.5 g (53% bez. auf $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$) ockerfarbene Kristalle, $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$.

$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\{\text{CNC}_6\text{H}_5\}_2]\text{PF}_6$ (11a): Zu (2a) tropft man 20 ml einer 1 M Lösung von Phosgen in THF und isoliert