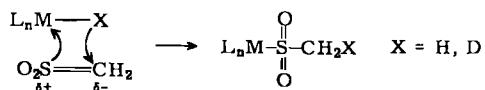


Die physikalischen Eigenschaften von (2) gleichen denen des undeuterierten Komplexes (1). Zusammensetzung und Struktur ergeben sich aus Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung (408, osmometrisch in CH_2Cl_2), Massen-, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Im Massenspektrum (70 eV, 120°C) erscheinen das Molekülion bei $m/e = 413$ (^{184}W) mit geringer Intensität sowie die vollständige Fragmentenreihe und als Ion höchster Masse das Rekombinationsprodukt [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3$]₂. Im IR-Spektrum (fest/KBr) wird eine scharfe Bande bei 2355 cm^{-1} der CD-Valenzschwingung zugeordnet; im Bereich terminaler CO-Liganden beobachtet man die für C_{3v} - bzw. C_s -Lokalsymmetrie charakteristischen $\nu(\text{CO})$ -Banden der Rassen $\text{A}_1 + \text{E}$ bzw. $\text{A}' + (\text{A}' + \text{A}'')$ bei 2057 (s) und 1969 (vs), 1960 (sh) cm^{-1} (in CHCl_3 -Lösung); die Sulfinato-S-Verknüpfung geht aus Lage und Frequenzdifferenz der SO_2 -Valenzabsorptionen hervor: $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ bei 1205 (sh), 1196 (vs) und $\nu_s(\text{SO}_2)$ bei 1056 (s), 1039 (m) cm^{-1} (fest/KBr). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2) zeigt zwei Singulets bei $\delta = 5.84$ (C_5H_5) und 2.74 (CH_2) im korrekten Intensitätsverhältnis (CDCl_3 -Lösung, $\delta\text{TMS} = 0$), das des bei der Bildung von (2) entstandenen Triethylammoniumchlorids weist wegen des N -ständigen Protons die erwarteten Multiplett-Signale auf.

MO-SCF-CNDO-Berechnungen ergeben für Sulfen eine hohe Beteiligung der dipolaren Ylid-Grenzform^[2a]. Die daraus resultierende starke C-Nucleophilie und S-Elektrophilie wird durch seine hohe Zersetzungskinetik und Reaktivität verdeutlicht. Erwartungsgemäß reagiert Sulfen mit einer Metall-Wasserstoff-Bindung unter Bildung eines *Sulfinato-S*-Komplexes:



Der Reaktionsmechanismus ist demnach als elektrophiler Angriff des Schwefelatoms festgelegt und keineswegs so kompliziert wie der einer SO_2 -Insertion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung^[5]. Die analoge Reaktion von Sulfin (Thioformaldehyd-S-oxid) zu *Sulfenato-S*-Komplexen wird noch untersucht. Beide Moleküle und ihre Derivate sollten darüber hinaus eventuell zu Ringschluß- und Additionsreaktionen sowie zur Komplexstabilisierung^[6] befähigt sein.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter N_2 -Schutz mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln auszuführen.

Zu 1.34 g (4 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{D}$ ^[7] in 20 ml Tetrahydrofuran werden unter Röhren bei -40°C zunächst 0.69 g (6 mmol) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, dann 1.65 ml (12 mmol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zugeropft. Man läßt auf 25°C erwärmen, röhrt noch 1 h und engt die Suspension bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird in ca. 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, die Lösung filtriert und erneut eingedampft. Nach dem Lösen in 15 ml CH_2Cl_2 wird das Solvens mit N_2 ausgetrieben, wobei sich orangefarbene Nadeln bilden, die im Hochvakuum getrocknet werden, $\text{Fp} = 173\text{--}175^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 1.0 g (60%).

Eingegangen am 13. Februar 1978 [Z 935]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52409-63-9 / (2): 65915-56-2 / $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{D}$: 65915-50-6 / $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$: 124-63-0.

[1] a) G. Opitz, Angew. Chem. 79, 161 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 107 (1967); b) T. Nagai, N. Tokura, Int. J. Sulfur Chem. B7, 207 (1972); J. F. King, Acc. Chem. Res. 8, 10 (1975).

[2] a) J. P. Snyder, J. Org. Chem. 38, 3965 (1973); b) E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus, B. Solouki, Angew. Chem. 88, 380 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 383 (1976).

[3] I.-P. Lorenz, R. Grießhammer, Z. Naturforsch. B31, 888 (1976).

[4] M. Graziani, J. P. Bibler, R. M. Montesano, A. Wojcicki, J. Organomet. Chem. 16, 507 (1969).

[5] S. E. Jacobson, P. Reich-Rohrwig, A. Wojcicki, Inorg. Chem. 12, 717 (1973).

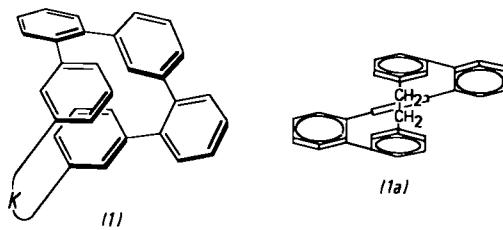
[6] W. Beck, persönliche Mitteilung.

[7] Modifizierte Darstellung nach A. Davison, J. A. McCleverty, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1963, 1133.

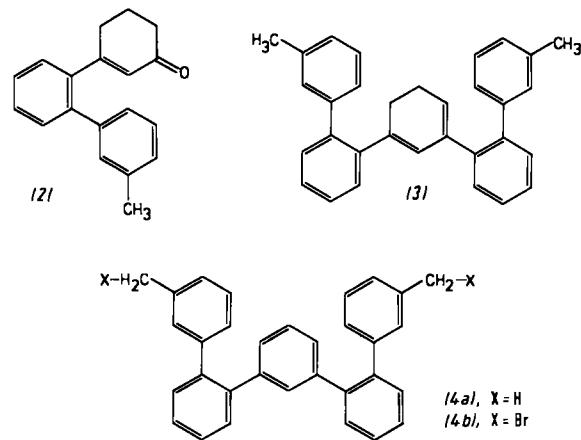
Ein neues helicale Molekülgerüst^[**]

Von Fritz Vögtle und Erich Hammerschmidt^[*]

Wir berichten über eine helicale Sequenz nicht anellierter aromatischer Ringe (1), bei der die Schraubenform des Moleküls durch eine Klammer (K) an den Enden einer Kette aus fünf Phenyleinheiten erzwungen wird^[11]:



Zur Synthese des möglichst kurz verklammerten, bisher unbekannten Kohlenwasserstoffs (1a) (Tabelle 1) gingen wir in Anlehnung an die *m*-Terphenylsynthese von Woods et al.^[2] von 3-Ethoxy-2-cyclohexen-1-on aus, das mit 3'-Methylbiphenyl-2-lithium oder -2-magnesiumiodid über die Zwischenstufen (2), (3) und (4a) [Dehydrierung von (3) mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon] zum Bromid (4b) umgesetzt wird [NBS-Bromierung von (4a)], welches unter Verdunnsbedingungen^[3a] nach der neuen Thioacetamid-Methode^[4] glatt zum Sulfid (1c) cyclisiert. Dessen Sulfon (1d) ergibt durch Pyrolyse bei $500^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-5}$ Torr den Kohlenwasserstoff (1a). Umsetzung des Dibromids (4b) mit Ethan-1,2-dithiolat führt zum cyclischen Sulfid (1e), aus dessen Sulfon (1f) durch Pyrolyse gleichfalls (1a) entsteht^[3].



Halogenierung und anschließende Eliminierung überführen (1a) in das mit einer CC-Doppelbindung verklammerte Alken (1b).

Die (temperaturabhängigen) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ringsysteme (1a), (1b), (1d), (1e) lassen darauf schließen, daß

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, cand. chem. E. Hammerschmidt

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität

Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

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

Tabelle 1. Synthetisierte Ringsysteme; Koaleszenztemperatur T_c und freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für die Umwandlung ($P \rightleftharpoons M$).

Verb. [a]	Klammer K in (1)	Ausb. [%]	Fp [°C] (Solvans)	T_c [°C]	ΔG_c^\ddagger [kcal/mol] (kJ/mol)	$^1\text{H-NMR}$ [b]
(1a)	— H_2C-CH_2-	44 (aus (1f)) 87 (aus (1d))	235 ($C_6H_6/EtOH$)	-70 ± 5	10.5 ± 0.5 (43.9 ± 2)	2.80
(1b)	— $HC=CH-$	47 (aus (1a))	237–238 ($C_6H_6/EtOH$)	[c]	—	6.41
(1c)	— $H_2C-S-CH_2-$	79 (aus (4b))	fl.	—	—	3.39
(1d)	— $H_2C-SO_2-CH_2-$	38 (aus (1c))	281–282 (Eisessig)	-55 ± 5	11.5 ± 0.5 (48.1 ± 2)	3.94
(1e)	— $H_2C-S(CH_2)_2S-CH_2-$	58 (aus (4b))	193–194 (Essigester)	-70 ± 5	10.7 ± 0.5 (44.8 ± 2)	3.54
(1f)	— $H_2C-SO_2(CH_2)_2SO_2-CH_2-$	75 (aus (1e))	315 (Eisessig)	[d]	—	—

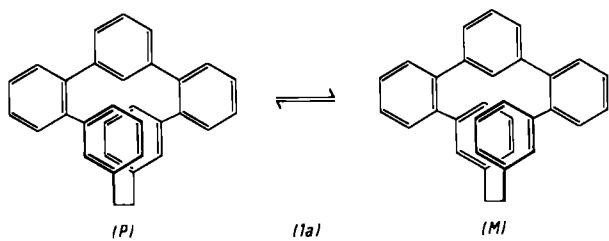
[a] Zusammensetzung durch korrekte Elementaranalyse und Massenspektren gesichert.

[b] 80 MHz; in $CDCl_3$ bei $35^\circ C$; die δ -Werte gelten für die in der zweiten Spalte der Tabelle gekennzeichneten H-Atome.

[c] Die Verbindung enthält keine diastereotopen Brückenprotonen.

[d] Schwerlöslich.

die Moleküle bei niedrigen Temperaturen helical sind: Die bei Raumtemperatur als Singulett erscheinenden Signale der benzylischen CH_2 -Protonen von (1a), (1d), (1e) verbreitern sich beim Abkühlen stark^[5]. Das Sulfon (1d) läßt eine Aufspaltung dieses Singulets zum AB-System erkennen ($T_c \approx -55^\circ C$), so daß analog zu den Helicenen^[11], jedoch schon unterhalb Raumtemperatur, eine Umwandlung von Minus- (M) in Plus- (P)Helices und umgekehrt beobachtet wird:



Die $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen der endständigen *m*-Phenylenringe des Alkens (1b) sind gegenüber (1a) zu tieferem Feld verschoben – in Übereinstimmung mit der für (1b) anzunehmenden Bindungswinkelauflösung an der (*Z*)-Stilbengrupierung und dem dadurch bedingten größeren Abstand der *m*-Phenylenringe voneinander.

Wie bei einem früher dargestellten helicalen *o*-Quaterphenyl-Gerüst^[1,6] ist die Racemisierungsschwelle der Verbindungen (1) von der Art und Länge der Klammer K abhängig: Das Sulfon (1d) weist die höchste ($P \rightleftharpoons M$)-Umwandlungsschwelle auf (vgl. Tabelle 1).

In den UV-Spektren findet man beim Übergang vom offenkettigen Kohlenwasserstoff, dem 3,3'''-Dimethyl-1:1',2':1'',3':1''',2''';1''''-quinquephenyl (4a) ($\lambda_{max} = 237.5$ nm, $\log \epsilon = 4.73$) zu (1a) ($\lambda_{max} = 234$ nm, $\log \epsilon = 4.67$) wie auch beim Übergang von (1a) zu (1b) ($\lambda_{max} = 233$ nm, $\log \epsilon = 4.88$) jeweils eine hypsochrome Verschiebung (in $CHCl_3$)^[7]. Erstere kann in Einklang mit Befunden von Woods et al.^[2b] an offenkettigen Polyphenylenen durch geringere Coplanarität der Ringe erklärt werden. Im zweiten Fall scheint die Verminderung des bathochromen Effekts zu überwiegen, der auf die durch Verklammerung mit der CH_2CH_2 -Kette induzierten $\pi-\pi$ -Wechselwirkungen zurückgeht, hervorgerufen durch die Winkelauflösung im Stilbensystem (1b). Im ersten Fall scheinen die $\pi-\pi$ -Wechselwirkungen durch die Biphenylverdrillung überkompensiert zu sein.

Die Bedeutung der Untersuchung solcher neuen (flexibel-)helicalen Systeme sehen wir außer in den stereochemischen Parallelen zu den Helicenen und dem spektroskopischen sowie theoretischen Interesse an helicalen Verbindungen varierbarer

Ganghöhe und Windungszahl vor allem darin, daß Vergleiche mit Kalottenmoleküllmodellen Aufschluß geben über den Grad der Übereinstimmung zwischen solchen Modellen und der intramolekularen dynamischen Stereochemie, insbesondere die Flexibilität aromatischer Ringe und Struktureinheiten. Voraussagen über solche intramolekularen Prozesse in den zahlreichen denkbaren, noch zu synthetisierenden „Phenylenicenen“^[8] werden auf diese Weise erleichtert.

Eingegangen am 24. Januar 1978 [Z 917]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 65879-17-6 / (1b): 65879-18-7 / (1c): 65879-19-8 / (1d): 65879-20-1 / (1e): 65879-21-2 / (1f): 65879-22-3 / (2): 65879-23-4 / (3): 65879-24-5 / (4a): 65879-25-6 / (4b): 65899-40-3 / 3-Ethoxy-2-cyclohexen-1-on: 5323-87-5 / Ethan-1,2-dithiolat: 540-63-6.

[1] Vgl. F. Vögtle, M. Atzmüller, W. Wehner, J. Grütze, Angew. Chem. 89, 338 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 325 (1977).

[2] a) G. F. Woods, I. W. Tucker, J. Am. Chem. Soc. 70, 2174 (1948); b) G. F. Woods, A. L. van Artsdale, F. T. Reed, ibid. 72, 3221 (1950).

[3] Vgl. a) J. Grütze, F. Vögtle, Chem. Ber. 110, 1978 (1977); b) L. Rossa, F. Vögtle, Tetrahedron Lett. 1977, 3577.

[4] E. Hammerschmidt, W. Bieber, F. Vögtle, Chem. Ber., im Druck.

[5] Dies gilt auch für einige Phenylprotonen, jedoch ist genaue Zuordnung schwierig.

[6] Das in [1] beschriebene Racemat der Ethanoverbindung (7a) kristallisiert, wie sich inzwischen zeigte, spontan in Enantiomeren. Wir danken Doz. Dr. H. Irngartinger, Heidelberg, für diesen Hinweis.

[7] *λ* und *c* sind stark lösungsmittelabhängig.

[8] Moleküle, die nicht wie die Helicene durch *ortho*-Anellierung aromatischer Ringe Helices bilden, sondern durch Verklammerung geeignete angeordnete *o*-, *m*-, *p*-Oligophenyleneinheiten als helicale Konformere vorliegen können.

Ein Arsiniden als Cuban-Baustein: Synthese und Struktur von $[(CO)_3Fe-AsCH_3]_4$ [**]

Von Erika Röttinger und Heinrich Vahrenkamp^{[*}

Die Phosphiniden- bzw. Arsinidengruppen, RP und RAs, sind isoelektronisch mit dem Schwefel- bzw. Selenatom, was eine Strukturverwandtschaft von Übergangsmetallkomplexen mit den Brückenliganden RP bzw. RAs einerseits und S bzw. Se andererseits erwarten läßt. Für einige Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen trifft dies zu^[1], für andere typische Fälle

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. E. Röttinger
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Dr. K. Steinbach, Marburg, danken wir für das Massenspektrum.