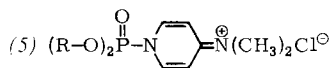


te. Beispielsweise wurde in 1 M Lösung bei 20 °C nach 2 d 84% (4) und 16% des Mono-TCB-Derivats erhalten, während nach 4 d das Verhältnis 90 : 10 betrug.



Arbeitsvorschrift

Verbesserte Synthese von (1) (vgl. [2a]): 177.5 g (1 mol) wasserfreies 2-Trichlormethyl-2-propanol und 80.5 cm³ (1 mol) Pyridin in 300 cm³ Pentan werden bei 0 °C unter N₂ mit 43.5 cm³ (0.5 mol) PCl₃ in 150 cm³ Pentan versetzt, dann 1 d bei Raumtemperatur und 2 h unter Rückfluß gerührt. Das abgeschiedene Pyridin-Hydrochlorid wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum fraktionierend destilliert. Man erhält 150 g (71%) Bis(2,2,2-trichlor-1,1-dimethylethyl)monochlorophosphit (Fp = 46 °C, Kp = 134 °/0.015 Torr). – Unter N₂ wird im Dunkeln eine gekühlte Lösung von 109 g (259 mmol) Phosphit in 200 cm³ Chloroform zu einer auf –15 °C gekühlten Suspension von 91 g (294 mmol) (Di-acetoxyiod)benzol^[6] in 500 cm³ Chloroform getropft. Man läßt langsam erwärmen und rührt 2 d bei Raumtemperatur. Nach Einengen der Lösung und Übersichten des Rückstandes mit Pentan erhält man 74 g (65%, bezogen auf Phosphit) kristallines (1) (Fp = 81 °C).

(3): 0.24 g (1 mmol) (2)^[7] werden mit 0.87 g (2 mmol) (1) und 0.02 g (0.2 mmol) DMAP 24 h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und mit 100 cm³ Pentan ausgefällt. Der Niederschlag wird in 50 cm³ Chloroform gelöst, filtriert, zweimal mit Citratpuffer (pH 6) und zweimal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Chromatographie an Silicagel (Merck 60 F₂₅₄) mit Chloroform/Methanol (9:1) als Laufmittel ergibt 0.46 g (72%) (3) (Fp = 186 °C).

(4): 2.51 g (2.8 mmol) Li[Co^IPc]·4.5 Tetrahydrofuran und 0.39 g (0.6 mmol) (3) werden unter Sauerstoffaustausch in 20 cm³ Acetonitril 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Man versetzt das grüne Gemisch bei 0 °C mit 40 cm³ H₂O und leitet sofort 5 min CO₂ und Luft ein. Der violette Niederschlag wird abzentrifugiert (5 min, 3000 U/min) und dreimal mit H₂O gewaschen. Man versetzt das vereinigte Zentrifugat zur Zersetzung des LiHCO₃ mit 1 N Salzsäure bis pH 6.5, engt ein und wandelt das Produkt mit dem Ionenaustauscher Lewatit S100 G1 in das Na-Salz um. Ausbeute: 300 mg (4), das mit 16% des Mono-TCB-Derivats verunreinigt ist.

Eingegangen am 17. Oktober 1980 [Z 770]

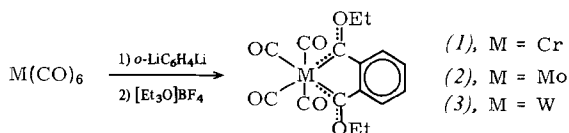
- [1] A. Kössel, H. Seliger, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 32, 297 (1975); H. Köster, H. Blöcker, R. Frank, S. Geussenhainer, W. Kaiser, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. 356, 1585 (1975); P. I. Zhdanov, S. M. Zhenodaro, Synthesis 1975, 222; L. A. Slotin, ibid. 1977, 737; F. Eckstein, Kontakte 3, 3 (1978); H. Köster, H. Blöcker, R. Frank, S. Geussenhainer, W. Kaiser, Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, 839; H. Köster, Nachr. Chem. Tech. Lab. 27, 694 (1979).
- [2] a) H. A. Kellner, I. Ugi, Z. Naturforsch. B 34, 1159 (1979); b) W. Gerrard, J. Chem. Soc. 1944, 85; W. Gerrard, P. L. Wyvill, Research (London) 2, 536 (1949); W. Gerrard, M. J. D. Isaacs, G. Machell, K. B. Smith, P. L. Wyvill, J. Chem. Soc. 1953, 1920; J. B. Honeycutt, Chem. Abstr. 49, 157 (1955); V. S. Abramov, V. K. Khairullin, J. Gen. Chem. USSR 27, 501 (1957); K. Sasse in E. Müller: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. XII/2, S. 45 f., Thieme, Stuttgart 1964.
- [3] a) H. Eckert, I. Ugi, Angew. Chem. 87, 847 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 825 (1975); siehe auch R. Taube, M. Zach, K. A. Stanske, S. Heidrich, Z. Chem. 3, 392 (1963); b) H. Eckert, Dissertation, Technische Universität München 1976; H. Eckert, I. Ugi, W. Breuer, J. Geller, I. Lagerlund, M. Listl, D. Marquarding, S. Stüber, S. Zahr, H. von Zychlinski, Pure Appl. Chem. 51, 1219 (1979); H. Eckert, I. Ugi, Liebigs Ann. Chem. 1979, 278.
- [4] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, Angew. Chem. 90, 602 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 569 (1978).
- [5] H. A. Kellner, Dissertation, Technische Universität München 1980.
- [6] K. H. Pausacker, J. Chem. Soc. 1953, 107.
- [7] Thymidin (Fa. Merck) wurde vor der Reaktion mehrfach mit Pyridin (10 cm³/mmol) versetzt, das dann wieder abgezogen wurde (Azeotropentrocknung) [5].

Synthese eines neuartigen Biscarben-Komplextyps^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Werner Röll, Ulrich Schubert und Klaus Ackermann^[*]

Die direkte Umsetzung von Carbonylübergangsmetall-Monocarbenkomplexen mit Nucleophilen LiR zu Biscarbenkomplexen scheitert, von wenigen Ausnahmen abgesehen^[2], am stark elektrophilen Charakter des Carbenkohlenstoffatoms; die Addition erfolgt nicht an einem der CO-Liganden, sondern am Carbenkohlenstoff.

Uns gelang nun die Synthese 1,4-chelatisierter *cis*-Bis-[alkoxy(aryl)carben]-Komplexe durch Reaktion von *o*-Dilithiobenzol^[3] mit Hexacarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram und Alkylierung der Addukte mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat.



IR-Spektren im ν_{CO}-Bereich (cm⁻¹, Hexan)

(1): 2018 (m), 1953 (vs), 1947 (sh), 1898 (m)
 (2): 2035 (m), 1963 (vs), 1953 (sh), 1905 (m)
 (3): 2032 (m), 1957 (vs), 1947 (sh), 1896 (m)

¹H-NMR-Spektren in [D₆]Aceton (bez. auf δ_{CD₂HCOCD₃} = 2.1)

(1): 1.8 (T), 5.25 (Q), 7.75 (S)
 (2): 1.8 (T), 5.2 (Q), 7.75 (S)
 (3): 1.75 (T), 5.05 (Q), 7.8 (S)

¹³C[¹H]-NMR-Spektren in CD₂Cl₂ (bez. auf δ_{CD₂Cl₂} = 54.2)

	C _{carb}	CO _{trans}	CO _{cis}	C _{1,2}	C ₃₋₆	OCH ₂	CH ₃
(1):	337.97	240.69	224.76	155.40	133.75	116.90	77.92
(2):	329.52	228.16	215.34	155.89	134.12	118.20	79.70
(3):	312.31	220.21	209.49	158.48	134.12	119.01	81.00

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. W. Röll, Priv.-Doz. Dr. U. Schubert, Dipl.-Chem. K. Ackermann
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Diese Biscarbenkomplexe (1)–(3) sind in festem Zustand bei Raumtemperatur stabil, kristallisieren aus Pentan als permanganatfarbene bis schwarze Blättchen und lösen sich in den gebräuchlichen organischen Solventien mit dunkelroter Farbe.

Nimmt man für die Komplexe eine quasioktaedrische Struktur an, so stimmen die vier ν_{CO} -Banden der IR-Spektren mit der Theorie überein; die kürzestwellige Schwingung entspricht der Rasse $A_1^{(2)}$, die längstwellige der Rasse B_2 .

Während die Einführung einer zweiten Carbenfunktion im Vergleich zu $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OR})\text{R}^2]^{[4]}$ eine signifikante Abschrumpfung der Carbenkohlenstoffatome bewirkt, beobachtet man in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Todd et al.^[5] für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der CO-Gruppen eine Tieffeldverschiebung. Die Resonanzen der übrigen aromatischen und aliphatischen Kohlenstoffatome von (1)–(3) liegen in dem für Carbenkomplexe üblichen Bereich.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[6] von (1) zeigt, daß die Anwesenheit zweier *cis*-ständiger Carbenliganden im Komplex nur geringe Auswirkungen auf die Bindung der Carbenkohlenstoffatome hat, daß aber das Koordinationsoktaeder des Metalls deutlich verzerrt wird. Die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{Cr}$ - und $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{C}_{\text{Phenylen}}$ -Abstände entsprechen den bei anderen Alkoxy(aryl)carben-Komplexen des Chroms gefundenen Werten, lediglich $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ ist geringfügig verkürzt (vgl. ^[7]). Durch die Ringbildung werden die Winkel an C_{Carben} nicht entscheidend beeinflußt. Der Phenylenring ist mit den Atomen der beiden Carbengruppen weitgehend coplanar und zeigt innerhalb der Standardabweichungen keine Bindungslängenternanz.

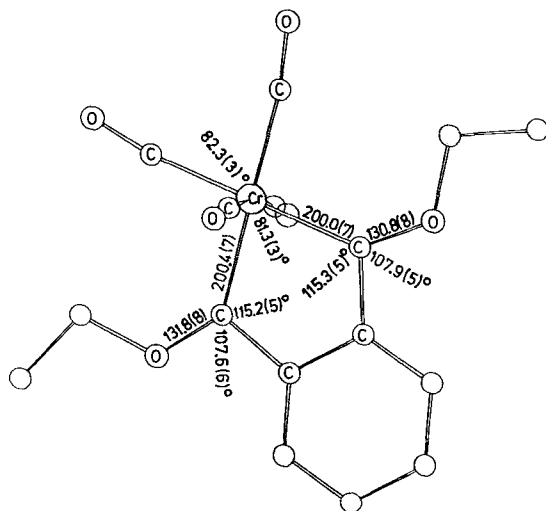


Abb. 1. Molekülstruktur des $(\text{CO})_4\text{Cr}$ -Biscarbenkomplexes (1) im Kristall.

Durch die Chelatwirkung des Biscarbenliganden (Winkel $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}}$ 81.3°) wird das Koordinationsoktaeder in zweifacher Hinsicht verzerrt (vgl. ^[8]): 1. Da in der Ebene der Carbenliganden die *trans*- $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Gruppierungen mit 179.0 und 178.5° nahezu linear sind und keine Verbiegung aus dieser Ebene stattfindet, ist $\text{C}_{\text{CO}}-\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ mit 82.3° ebenfalls sehr klein, während die Winkel *cis*- $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ mit 98.5 bzw. 97.9° deutlich aufgeweitet sind. – 2. Die zur Carben-Ebene senkrechten CO-Liganden sind zum Chelat-Ring hin gebogen und schließen miteinander einen Winkel von $171.7(3)^\circ$ ein.

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 2.5 g (11.3 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 150 ml Tetrahydrofuran gibt man bei 0°C 80 ml 0.15 M Lösung von *o*-Dilithiobenzol in Ether, rührt 1 h , zieht das Lösungsmittel ab

und nimmt den Rückstand in 100 ml Dichlormethan (-10°C) auf. Nun wird eine Lösung von Triethyloxoniumsalz in CH_2Cl_2 zugetropft, bis das Gemisch nicht mehr alkalisch reagiert, und nach 15 min Rühren zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird bei -25°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 ($5:1$) an Silicagel chromatographiert. Das Eluat der fast schwarzen Zone dampft man ein, löst in Pentan und läßt bei -78°C kristallisieren; $\text{Fp} = 115^\circ\text{C}$ (1). Analog erhält man (2), $\text{Fp} = 104^\circ\text{C}$, sowie (3), $\text{Fp} = 114^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 23. Dezember 1980 [Z 776]

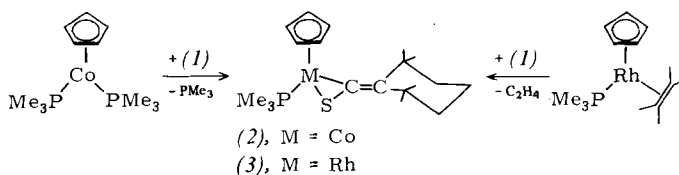
- [1] Übergangsmetall-Carben-Komplexe, 116. Mitteilung. – 115. Mitteilung: E. O. Fischer, W. Kleine, J. Organomet. Chem. 208, C27 (1980).
- [2] E. O. Fischer, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter, E. W. Meineke, Chem. Ber. 105, 2558 (1972); P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 2160.
- [3] G. Wittig, F. Bickelhaupt, Chem. Ber. 91, 883 (1958).
- [4] C. G. Kreiter, V. Formáček, Angew. Chem. 84, 155 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 141 (1972).
- [5] L. J. Todd, J. R. Wilkinson, J. Organomet. Chem. 77, 1 (1974).
- [6] Monoklin, $\text{P}2_1/\text{n}$ ($Z=4$), $a=716.5(5)$, $b=2256(3)$, $c=1087.5(6)\text{ pm}$, $\beta=114.14(5)^\circ$, $V=1604\cdot 10^6\text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ver}}=1.47\text{ g/cm}^3$ (-10°C); 1722 Strukturaktoren ($I\geq 3.9\sigma$, $2^\circ\leq 2\theta\leq 48^\circ$), $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=71.069\text{ pm}$, Graphitmonochromator), $R_1=0.078$, $R_2=0.070$ (Syntex $\text{P}2_1/\text{XTL}$).
- [7] U. Schubert, J. Organomet. Chem. 185, 373 (1980).
- [8] U. Schubert, A. Rengstl, J. Organomet. Chem. 166, 323 (1979).

Einkernige Übergangsmetallkomplexe mit CS_2 -analoger Koordination eines Thioketens^[1]

Von Helmut Werner, Oswald Kolb, Ulrich Schubert und Klaus Ackermann*

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Metallkomplexe von CS_2 und analogen Liganden SCX ($\text{X}=\text{O}, \text{Se}, \text{NR}$ etc.) interessieren als Modellspezies für die komplexchemische Fixierung von CO_2 ^[2]. Wir berichteten kürzlich über $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\eta^2\text{-CS}_2)$ ^[3] und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\eta^2\text{-SCSe})$ ^[4], die durch Angriff der starken Metallbase $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ ^[5] auf das elektrophile Kohlenstoffatom von CS_2 bzw. SCSe entstehen. Auch 1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan (1), das im Gegensatz zu anderen Dialkylthioketenen bemerkenswert stabil ist, reagiert mit dieser Metallbase (in Benzol, 25°C) rasch und quantitativ zum Cobaltkomplex (2). Der entsprechende Rhodiumkomplex (3) bildet sich aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$ ^[6] und (1) in Benzol bei eintägigem Erwärmen auf 60°C .



Die luftbeständigen Feststoffe (2) und (3) sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die für die $\text{S}=\text{C}=\text{C}$ -Gruppe in (1) charakteristische Valenzschwingung

* Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. O. Kolb
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Priv.-Doz. Dr. U. Schubert, Dipl.-Chem. K. Ackermann
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching