carbonylen des Chroms, Molybdäns und Wolframs in hochsiedendem Petroläther am Rückfluß bei 125–140° unter N₂ erhielten wir neuartige π -Komplexe des Achtringes¹. Bei den Versuchen mit Mo(CO)₆ wurde neben viel rotorangem, bei 80–110° sublimierbarem, lichtempfindlichem Cyclooctatrien-molybdän-tri-carbonyl C₈H₁₀Mo(CO)₃ in geringerer Menge gelbes, etwas schwerer flüchtiges, jedoch beständigeres Di-cyclooctatrien-molybdän-di-carbonyl (C₈H₁₀)₂Mo(CO)₂ erhalten.

C₈H₁₀Mo(CO)₃

Ber. Mo 33,53 C 46,17 H 3,52 O 16,77.

Gef. Mo 33,50 C 46,62 H 3,80 O 16,80.

(C₈H₁₀)₂Mo(CO)₂

Ber. Mo 26,34 C 59,34 H 5,53 O 8,78.

Gef. Mo 26,40 C 60,03 H 5,67 O 8,40.

Beide Komplexverbindungen sind in den üblichen organischen Medien, wie Benzol, Äther, Petroläther, Alkohol, löslich. C₈H₁₀Mo(CO)₃ ist diamagnetisch entsprechend einer molaren Suszeptibilität von

$$\chi_{\text{Mol}}^{T \rightarrow \infty} = (-86 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}^2.$$

Sein Mol.-Gew. fand sich kryoskopisch in Benzol zu 273 (ber. 286,2). Das Dipolmoment wurde in Cyclohexan zu $4,15 \pm 0,03$ Debye ermittelt³. Die Kristalle zersetzen sich unter N₂ bei 115–118° unter teilweisem Schmelzen. Auch (C₈H₁₀)₂Mo(CO)₂, dessen überraschende Formel sich bei der kryoskopischen Mol.-Gew.-Bestimmung in Cyclohexan gleichfalls monomer mit 363 (ber. 364,2) bestätigte, ist diamagnetisch, entsprechend einer molaren Suszeptibilität von

$$\chi_{\text{Mol}}^{T \rightarrow \infty} = (-140 \pm 20) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}^2.$$

Der in Cyclohexan ein Dipolmoment von $1,96 \pm 0,05$ Debye aufweisende gelbe Komplex wird erst bei etwa

160° zersetzt, nachdem er sich schon ab 110° langsam unter Schwarzfärbung verändert.

Wir sehen auf Grund von Mikroversuchen mit den reinen Kohlenwasserstoffen im rotorangen C₈H₁₀Mo(CO)₃ das Derivat des 1.3.5-Isomeren, das mit seinen drei Doppelbindungen das zentrale Mo(O), das noch drei koordinativ kovalente Bindungen der CO Liganden einbezieht, zur Xenonschale auffüllt. Es besteht somit ein enger Zusammenhang zu C₆H₆Mo(CO)₃⁴ und dem kürzlich bekannt gewordenen, interessanten C₇H₈Mo(CO)₃⁵. Eine Art von Aromatenkomplex-Struktur bleibt hier vorerst in Diskussion. Demgegenüber scheint beim 1.3.6-Isomeren die erforderliche starke Verformung des Achtringes, welche die Einbeziehung aller drei Doppelbindungen in das Metall erlauben würde, nicht mehr möglich zu sein. So wird im (C₈H₁₀)₂Mo(CO)₂ die Edelgaskonfiguration durch den Einbau nur mehr zweier, wohl konjugierter Doppelbindungen pro Octatrienring, zusammen mit den zwei koordinativen Kovalenzen der beiden CO-Liganden erreicht. Ein entsprechender Bautyp ist bei den Sechsring- und Siebenring-Metallcarbonylen bisher nicht bekannt geworden.

Dasselbe Isomerengemisch ergibt mit W(CO)₆ ebenfalls beide Verbindungstypen, aber stärker bevorzugt gelbes (C₈H₁₀)₂W(CO)₂, während bei Chrom die Bildung von rotorangem C₈H₁₀Cr(CO)₃ in den Vordergrund tritt. Die Größe des zentralen Metalls scheint damit von wesentlicher Bedeutung für die Art des entstehenden Komplextyps zu sein. Im Gang befindliche systematische Untersuchungen über die π -Komplexbildung der beiden Isomeren des dreifach ungesättigten Achtringes, die auch an Fe₂(CO)₉ gelingt, sollen die Verhältnisse klären.

Eine ausführliche Veröffentlichung erscheint an anderer Stelle.

Wir danken der Dr. Karl Merck-Stiftung für ein Stipendium an den einen von uns (C. P.); die Badische Anilin und Sodafabrik A.G. überließ uns freundlicherweise Cyclooctatetraen, die Climax Molybdenum Company Mo(CO)₆ und W(CO)₆.

¹ Vgl. hierzu auch frühere Arbeiten über C₈H₈PtHal₂: K. A. JENSEN, Acta chem. scand. 7, 868 [1953] sowie über C₈H₁₂PtHal₂, C₈H₁₂PdHal₂, C₈H₁₂RhHal, J. CHATT u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1957, 2496, 3413, 4735.

² Nach Untersuchungen von E. RIEGER, Physikal. Inst. T.H. München.

³ Nach Messungen von S. SCHREINER.

⁴ E. O. FISCHER, K. ÖFELE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN u. W. SEMMLINGER, Chem. Ber. 91, 2763 [1958].

⁵ E. W. ABEL, M. A. BENNETT, R. BURTON u. G. WILKINSON, Proc. chem. Soc. 1958, 152.

Manganorganische Verbindungen

II. Mitt.: Substitutionsprodukte des Methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls

VON RANDOLPH RIEMSCHNEIDER
UND HORST-GÜNTHER KASSAHN

Freie Universität Berlin, Berlin-Dahlem¹

(Z. Naturforsch. 14b, 348–349 [1959]; eingegangen am 14. Oktober 1958)

Methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl (I) und Analoge zeichnen sich durch eine auffallend große Stabilität aus, z. B. sind I-Analogue der Friedel-

Crafttschen Reaktion zugänglich. Bei der Einwirkung von Acetyl- und Benzoylchlorid auf I in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielten wir Acetyl-I und zwei Benzoyl-I-Isomere, bei der Einwirkung von Äthylbromid Äthyl-I-Derivate.

Die Herstellung von Acetyl-I sei im folgenden beschrieben:

Zu 10 g (0,075 Mol) Aluminiumchlorid und 30 cm³ Schwefelkohlenstoff wird unter Rühren und Erhitzen des Lösungsmittels zum Sieden im Verlauf von 90 Min.

¹ Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. RIEMSCHNEIDER, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

eine Lösung von 13,1 g (0,06 Mol) Methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl und 5,9 g (0,075 Mol) Acetylchlorid in 60 cm³ Schwefelkohlenstoff zugetropft. Unter HCl-Entwicklung scheidet sich dabei eine dunkelrote Zwischenverbindung ab. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 45 Min. unter Rühren auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Zu dem abgekühlten Reaktionsgemisch werden nach dem Abdekantieren des Schwefelkohlenstoffs unter Rühren 100 g Eis und 10 cm³ konz. Salzsäure gegeben. Das abgeschiedene dunkle Öl wird im Scheidetrichter mit 250 cm³ Benzol und die wäßrige Lösung nochmals mit 150 cm³ Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzolauszüge werden nach gründlichem Waschen mit Wasser und nach dem Trocknen mit CaCl₂ i. Vak. bis zum zurückbleibenden dunkelroten Öl (15 g) eingengt. Das Öl wird dann i. Vak. destilliert, es siedet zwischen 111 und 113°/0,7 Torr. Die Ausbeute beträgt 13 g (83,2% d. Th.) eines roten Öls.

C₁₁H₉O₄Mn (260,11) Ber. C 50,79 H 3,49.
 n_D^{20} = 1,5922 Gef. C 50,50 H 3,70.

In entsprechender Weise konnten bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid erhalten werden:

C₁₆H₁₁O₄Mn (322,18) Ber. C 59,64 H 3,44.
 a) gelbe Nadeln, Schmp. 121°; Gef. C 59,60 H 3,40.
 b) gelbe Nadeln, Schmp. 58°; Gef. C 59,60 H 3,60.

Ausbeute a) 47%, b) 32%.

I-Äthylierung:

In einem 250-cm³-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter, werden zu

35 g (0,26 Mol) Aluminiumchlorid 50 g Äthylbromid gegeben. Unter Rühren und Erhitzen auf einem Wasserbad von 40° Badtemperatur wird ein Gemisch von 40 g (0,18 Mol) I und 100 g Äthylbromid innerhalb von 2,5 Stdn. zugetropft. Die Reaktion läuft unter starker Halogenwasserstoff-Entwicklung ab. Es wird dann noch 3 Stdn. unter weiterem Rühren zum Sieden erhitzt und anschließend das überschüssige Äthylbromid abdestilliert. Der dunkelrote Rückstand wird nach dem Abkühlen unter Rühren mit Eiswasser zersetzt, das abgesetzte dunkle Öl abgetrennt und die wäßrige Phase mit etwa 400 cm³ Benzol extrahiert. Benzollösung und Öl werden mehrmals mit verd. Salzsäure und anschließend bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit CaCl₂ wird das Lösungsmittel unter Stickstoff i. Vak. abgezogen und das zurückbleibende dunkle Öl (44,5 g) unter Stickstoff im Hochvakuum fraktioniert destilliert.

Es konnten hierbei neben anderen Fraktionen folgende Äthyl-I-Derivate isoliert werden:

Mono-äthyl-I, Sdp. 71,5–72° bei 0,15 Torr, n_D^{20} : 1,5708.
 C₁₁H₁₁O₃Mn (246,13) Ber. C 53,67 H 4,50.
 Gef. C 53,30 H 4,70.

Di-äthyl-I, Sdp. 98,5–100,5° bei 0,3 Torr, n_D^{20} : 1,5571.
 C₁₃H₁₅O₃Mn (274,18) Ber. C 56,94 H 5,51.
 Gef. C 57,30 H 5,70.

Tri-äthyl-I, Sdp. 114–116° bei 0,25 Torr, n_D^{20} : 1,5527.
 C₁₅H₁₉O₃Mn (302,23) Ber. C 59,61 H 6,34.
 Gef. C 60,10 H 6,30.

Wir danken Herrn Dr. W. B. LIGETT, USA., für die Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials.

Wechselwirkung tertiärer aromatischer Phosphine mit Alkalimetallen

Von K. ISSLEIB und H. O. FRÖHLICH

Anorganisch-chemisches Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena

(Z. Naturforschg. 14 b, 349–350 [1959]; eingegangen am 28. Februar 1959)

In Fortführung der Versuche über die Metallketylbildung aus Alkaliphosphor-Verbindungen — u. a. auch (C₆H₅)₃PLi — mit aromatischen Ketonen¹ haben wir für die Darstellung der Alkaliphosphor-Verbindungen unabhängig von WITTENBERG und GILMAN² die Wechselwirkung tertiärer aromatischer Phosphine mit Lithium, Natrium und Kalium untersucht. Für die Umsetzung schied Tetrahydrofuran als Lösungsmittel aus, da es uns nicht gelang, unter diesen Bedingungen die Diphenylphosphinalkalimetall-Verbindungen — R₂PMe — rein zu isolieren, was auch WITTENBERG und GILMAN² bestätigten. Einfach und leicht zugänglich waren Diphenyl-

phosphinnatrium und -kalium, als Triphenylphosphin und Natrium bzw. Kalium in absolutem Dioxan unter N₂ erhitzt wurden.

Das (C₆H₅)₂PK · 2 Dioxan wurde nach Einengen der filtrierten dunkelroten Reaktionslösung in Form orangefarbener Kristalle in einer Ausbeute von 70% der Theorie erhalten. Nach Zugabe von Wasser zu der Reaktionslösung und anschließender Destillation wurde das Diphenylphosphin in gleicher Ausbeute [bez. auf (C₆H₅)₃P] rasch zugänglich.

Das Diphenylphosphinnatrium³ wurde auf die gleiche Weise dargestellt. Die Ausbeute betrug nur 25% der Theorie, obwohl (C₆H₅)₃P und Na im Molverhältnis 1 : 3,5 eingesetzt und längere Zeit (16 Stdn.) in Dioxan gekocht wurden. Das gelbe (C₆H₅)₂PNa kristallisiert mit 1,3 Molen Dioxan.

Die entsprechende Lithiumverbindung⁴ konnte nach diesem Verfahren nicht isoliert werden, da die Reaktionslösung zu viel Nebenprodukte infolge Reaktion des Phenyllithiums mit Dioxan enthielt. Das (C₆H₅)₂PLi⁵

¹ K. ISSLEIB u. A. TZSCHACH, Naturwissenschaften 44, 452 [1957].

² G. WITTENBERG u. H. GILMAN, J. org. Chem. 23, 1063 [1958]. Diphenylphosphonlithium wurde von den Autoren nicht in Substanz isoliert.

³ W. KUCHEN u. H. BUCHWALD, Angew. Chem. 69, 307 [1957], erhielten (C₆H₅)₂PNa aus (C₆H₅)₂PCL und Na.

⁴ W. RÜDORFF u. W. MÜLLER, Dissertation W. MÜLLER, Tübingen 1957, spalteten (C₆H₅)₃P mit Li in flüssigem NH₃ zu (C₆H₅)₃PLi.

⁵ K. ISSLEIB u. A. TZSCHACH, Chem. Ber., im Druck.