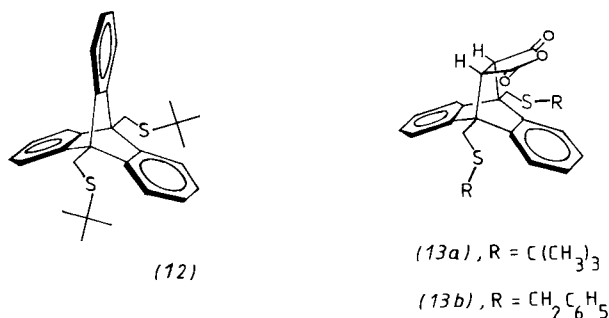


An (10) wird ein Durchschwingen des Triptycen-analogen Gerüstteils unter der – zu kurzen – Brücke gleichfalls nicht beobachtet, auch nicht beim Erwärmen auf 120°C (bei höherer Temperatur tritt langsame Zersetzung ein). Auffällig ist noch die Hochfeldverschiebung der zum Stickstoff *ortho*-ständigen Phenylprotonen im *N*-Phenylmaleinimid-Addukt (10b). Nach dem Kalottenmodell sollten diese Protonen jeweils durch Phenylrotation um die C–N-Bindung in den Bereich des abschirmenden Anisotropie-Effekts des darunterliegenden Benzolrings gelangen. Ähnliches zeigt erwartungsgemäß die offenkettige Verbindung (11), die analog durch Diels-Alder-Reaktion von 9,10-Dimethylantracen mit *N*-Phenylmaleinimid erhältlich ist.

Weiteren Einblick in die sterischen Verhältnisse des überbrückten Triptycensystems ermöglichen Vergleiche mit den offenkettigen Analoga (12) und (13).



In der *tert*-Butylverbindung (12) ist die Rotation um die Triptyceny–CH₂S-Bindung sterisch behindert: Die Resonanzsignale der H_αH_β-Protonen der aromatischen Ringe sind verbreitert, und zwar der α-Teil stärker als der β-Teil. Beim Abkühlen beobachtet man eine Aufspaltung des α-Teils in zwei Signale mit dem Intensitätsverhältnis 2:1, da die Rotation der CH₂StBu-Gruppe eingefroren wird [Rotationsbarriere ΔG_r[‡] ≈ 15.7 kcal/mol (65.7 kJ/mol)]. Diese Befunde sind in Einklang mit denen an 9,10-Bis(chlormethyl)triptycen^[6]. In der Benzylverbindung (13b) ist die entsprechende Rotation weniger gehindert [ΔG_r[‡] < 10 kcal/mol (42 kJ/mol)]. Die NMR-Signale der aromatischen Protonen sind nicht verbreitert; die diastereotopen Brückenkopf-CH₂-Protonen absorbieren als AB-System.

Eingegangen am 14. September 1977 [Z 845]

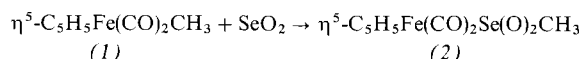
- [1] 13. Mitteilung über C–C-Bindungsknüpfung durch Sulfonpyrolyse. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. G. Hohner danken wir für Diskussionsbeiträge. – 12. Mitteilung: L. Rossa, F. Vögtle, J. Chem. Res. (S) 1977, 264.
- [2] a) R. Helder, H. Wynberg, Tetrahedron Lett. 1973, 4321; b) E. H. Hahn, H. Böhm, D. Ginsburg, ibid. 1973, 507; c) T. Mori, K. Kimoto, M. Kawanisi, H. Nozaki, ibid. 1969, 3653; d) Übersicht: J. F. Liebman, A. Greenberg, Chem. Rev. 76, 349 (1976).
- [3] Zur „doppelt nichtbenzyllischen Sulfonpyrolyse“ im günstigeren *o*-Terphenylsystem vgl. F. Vögtle, L. Rossa, Tetrahedron Lett. 1977, 3577.
- [4] Die Bildung von (9a) ist gesichert, die Reinigung stößt jedoch auf Schwierigkeiten. Mit Kalottenmodellen kann die kürzere Brücke in (9a) im Gegensatz zu (9b) nicht aufgebaut werden.
- [5] (7a) zeigt im ¹H-NMR-Spektrum eine sehr starke Hochfeldverschiebung der vier mittleren CH₂-Brückenprotonen: δ = 0.0. Im entsprechend überbrückten Parabenzenophan absorbieren diese Protonen bei tieferem Feld: δ = 0.7.
- [6] Übersicht: M. Oki, Angew. Chem. 88, 67 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 87 (1976).

Selendioxid-Einschiebung in die Eisen-Methyl-Bindung von η⁵-C₅H₅Fe(CO)₂CH₃^[1]

Von Ingo-Peter Lorenz^[*]

SO₂-Einschiebungen in Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen werden seit langem zur Synthese von Sulfinato-Komplexen benutzt^[2]. Entsprechende Einschiebungsreaktionen des homologen SeO₂ sind bisher unbekannt.

Wir berichten hier über die erste Synthese eines neuen Seleninato-Komplexes^[3] durch SeO₂-Insertion in die Eisen-Methyl-Bindung von η⁵-C₅H₅Fe(CO)₂CH₃ (1): Frisch sublimiertes SeO₂ löst sich in einer gut gerührten benzolischen Lösung von (1) vollständig auf, und gleichzeitig entsteht ein Niederschlag von (2) nach



Als Nebenprodukte bilden sich dabei auch wenig [η⁵-C₅H₅Fe(CO)₂]₂, vor allem aber Tris(methanseleninato-*O,O'*)eisen(III), Fe(O₂SeCH₃)₃^[3b]. (2) ist ein brauner, feinkristalliner Feststoff, der an der Luft einige Tage haltbar, im Hochvakuum bis 130°C nicht sublimierbar und in CH₂Cl₂ sowie CH₃OH nur im nicht gealterten Zustand etwas löslich, in anderen Solventien dagegen unlöslich ist. Zusammensetzung und Struktur der Verbindung ergeben sich aus der Elementaranalyse und dem Massen-, ¹H-NMR- sowie IR-Spektrum.

Der monomolekulare Aufbau von (2) im gelösten und gasförmigen Zustand geht aus dem Molekulargewicht (gef. 300, osmometrisch in CH₂Cl₂) und dem Massenspektrum hervor, das neben dem Moleküllion (m/e = 302 und 304 im natürlichen Isotopenverhältnis, 70 eV, 120°C) die sukzessive Abspaltung der beiden CO-Liganden und der CH₃SeO₂-Gruppe (unter Fragmentierung) sowie als Ion größter Masse das Rekombinationsprodukt [η⁵-C₅H₅Fe(CO)₂]₂ zeigt. Bei der 60 MHz-¹H-NMR-Messung (in CD₃OD) beobachtet man zwei Singulets bei δ = 3.02 (CH₃) und 5.05 (C₅H₅) mit dem erwarteten Intensitätsverhältnis. Die chemische Verschiebung der Methylprotonen schließt eine Fe–C-Bindung aus; die Verschiebung der Cyclopentadienylprotonen von (2) gegenüber der der Ausgangsverbindung (1) zu tieferem Feld kann mit dem elektronegativen Charakter der Seleninatgruppe erklärt werden.

Im IR-Spektrum von (2) erscheinen die beiden ν(C≡O)-Frequenzen (C_s-Symmetrie, A' + A'') als Singulets bei 2056 und 2009 cm^{−1} (in CH₂Cl₂) und damit – wie beim entsprechenden Sulfinato-Komplex^[4] (als Dubletts) – um ca. 50 cm^{−1} höher als im Spektrum von (1); sie deuten eine beträchtliche π-Acceptor-Bindungsfähigkeit des Seleninat-Liganden an. Da im Acyl-CO-Bereich (1700–1580 cm^{−1}) keine Absorption auftritt, läßt sich eine der „CO-Insertion“^[5] analoge Reaktion ausschließen. Im Bereich der ν(SeC)- und ν(SeO₂)-Schwingungen findet man ν(SeC) wie bei anderen Alkanseleninaten relativ lagekonstant bei 570 cm^{−1} (in KBr); Lage und Frequenzdifferenz von ν_{as}(SeO₂) und ν_s(SeO₂) der Verbindung (2) [859 (s) bzw. 728 (s) cm^{−1}; fest/KBr] sprechen für die Koordination der RSeO₂[−]-Gruppe über Selen (Seleninato-*Se*-Typ)^[3]. Somit kann (2) als stabiles metallorganisches Derivat der hochreaktiven Selenone betrachtet werden. Für eine Umkehrung der Bildungsreaktion, d. h. die Abspaltung von SeO₂ aus (2), gibt es keine Hinweise.

(2) läßt sich in rotbraunen, feinkristallinen Nadeln (Fp = 140°C) auch durch Umsetzung von η⁵-C₅H₅Fe(CO)₂Cl

[*] Dr. I.-P. Lorenz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

