

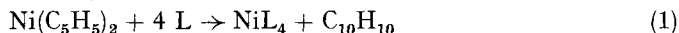
1. Ligandenverdrängungsreaktionen von Kobalt-dicyclopentadienyl mit tertiären Phosphiten – Darstellung und Eigenschaften der Komplexe $C_5H_5Co[P(OR)_3]_2$ ¹⁾

von V. Harder, J. Müller²⁾ und H. Werner
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(17. X. 70)

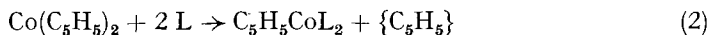
Summary. The reaction of $Co(C_5H_5)_2$ with tertiary phosphites mainly gives the half-sandwich type compounds $C_5H_5Co[P(OR)_3]_2$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$), which are characterised by means of their IR., UV., and NMR. spectroscopic data. The mass spectra of the new compounds are discussed.

1. *Einleitung.* Nickel-dicyclopentadienyl $Ni(C_5H_5)_2$ reagiert mit *Lewis*-Basen (L), wie z. B. $P(C_6H_5)_3$, $P(OR)_3$, CNC_6H_5 , unter relativ schonenden Bedingungen nach Gl. 1 zu Nickel(0)-Komplexen NiL_4 [2].



Diese Ligandenverdrängungsreaktionen verlaufen sehr wahrscheinlich nach einem Mehrstufenmechanismus und gehorchen für $L = P(OC_2H_5)_3$ in Dioxan einem Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung [3].

Umsetzungen von Kobalt-dicyclopentadienyl (das sich gegenüber *elektrophilen* Agenzien ähnlich wie $Ni(C_5H_5)_2$ verhält [1]) mit *Lewis*-Basen (L) wurden bisher mit $L = CO$ [4] und PF_3 [5] durchgeführt. Sie ergeben gemäss Gl. 2 Halbsandwich-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $C_5H_5CoL_2$.



Es war nicht bekannt, ob $Co(C_5H_5)_2$ auch mit tertiären Phosphiten auf analoge Weise unter Spaltung einer Kobalt-Ring-Bindung reagiert. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über erste Ergebnisse der Umsetzungen von $Co(C_5H_5)_2$ mit $P(OR)_3$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$), insbesondere über die Darstellung und Eigenschaften der Komplexe $C_5H_5Co[P(OR)_3]_2$.

2. *Präparative Ergebnisse.* Bei Untersuchungen der Reaktionen von $Ni(C_5H_5)_2$ mit $P(OR)_3$ hatten wir gefunden, dass in Dioxan als Solvens und bei Temperaturen von 50–80° die Ausbeuten an $Ni[P(OR)_3]_4$ gut waren. Der Fortgang dieser Reaktionen lässt sich sehr gut an Hand der Farbaufhellung der zunächst tiefgrünen Lösung verfolgen. Setzt man analog $Co(C_5H_5)_2$ und $P(OR)_3$ in Dioxan um, so ist auch nach längerem Rühren, selbst unter Rückfluss, keine auffällige Farbänderung zu sehen; nur im durchscheinenden Licht ist ein langsamer Übergang von Braun nach Braunrot

¹⁾ 3. Mitteilung der Reihe «Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen; 2. Mitteilung siehe [1].

²⁾ Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland).

bemerkbar. Entfernen von Dioxan und überschüssigem Phosphit im Vakuum führt im Fall $R = C_6H_5$ zu einem kristallinen Rückstand, im Fall $R = CH_3$ und C_2H_5 zu öligen Produkten, die man am vorteilhaftesten durch Säulenchromatographie reinigt. Als Hauptbestandteile resultieren rote, diamagnetische, für $R = CH_3$ und C_2H_5 sehr niedrig schmelzende Verbindungen, für die Elementaranalyse und Massenspektrum die Zusammensetzung $C_5H_5Co[P(OR)_3]_2$ bestätigen (I: $R = CH_3$; II: $R = C_2H_5$; III: $R = C_6H_5$). Man erhält sie auch direkt aus $Co(C_5H_5)_2$ und $P(OR)_3$ (ohne Lösungsmittel); die Ausbeuten betragen dabei im Durchschnitt 50–70%.

Die nach Gl. 2 erstmals zugänglich gemachten Komplexe I–III sind in ihren chemischen Eigenschaften den oben schon erwähnten $C_5H_5Co(CO)_2$ und $C_5H_5Co(PF_3)_2$ sowie den kürzlich auf anderem Wege dargestellten Triarylphosphin-Verbindungen $C_5H_5Co(PR_3)_2$ ($R = C_6H_5$, *p*-ClC₆H₄) [6] zum Teil sehr ähnlich. Sie sind gut löslich in praktisch allen organischen Solvenzien; in chlorierten Kohlenwasserstoffen wie z. B. $CHCl_3$ oder CCl_4 tritt Reaktion unter teilweiser Zersetzung ein. Die Beständigkeit an Luft hängt stark von der Art des Phosphits ab: III ist nur wenig empfindlich, I und II zersetzen sich sofort. Unter Berücksichtigung der bereits bekannten Verbindungen des Typs $C_5H_5CoL_2$ ergibt sich eine Reihenfolge abnehmender Stabilität gegenüber Oxydationsmitteln gemäss $L = P(OC_6H_5)_3 > PF_3 \sim P(OCH_3)_3 \sim P(OC_2H_5)_3 > CO > P(C_6H_5)_3$.

Die Trialkylphosphit-Komplexe I und II sind leicht flüchtig und im Hochvakuum destillierbar; unter Normaldruck findet oberhalb des Schmelzpunkts eine langsame Abspaltung von $P(OR)_3$ statt. Bei längerem Erhitzen von I und II im geschlossenen System auf 150° bilden sich aus den roten Verbindungen gelbe bis orangefarbene, thermisch sehr stabile Kristalle, über deren genaue Zusammensetzung und Struktur noch keine endgültige Aussage gemacht werden kann. Vermutlich handelt es sich um Mehrkernkomplexe, die auch direkt ausgehend von $Co(C_5H_5)_2$ und $P(OR)_3$ ($R = CH_3$, C_2H_5) bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten zugänglich sind.

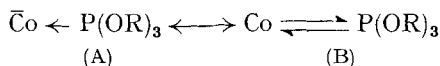
Bei der Umsetzung von $Co(C_5H_5)_2$ und $P(OC_6H_5)_3$ entsteht neben III eine schwarze, Röntgen-amorphe Substanz IV, die in allen üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Sie wird auch bei längerem Liegen an Luft nicht oxydiert und zeigt beim Erhitzen bis auf $\sim 300^\circ$ keine merkliche Veränderung. Das IR.-Spektrum weist auf das Vorliegen von $P(OC_6H_5)_3$ -Liganden hin, während keine für π - C_5H_5 -Gruppen charakteristischen Schwingungen zu erkennen sind. Nach der Elementaranalyse und auf Grund der chemischen Eigenschaften könnte es sich um einen höhermolekularen Kobalt-Triphenylphosphit-Komplex der ungefähren Zusammensetzung $(Co[P(OC_6H_5)_3]_4)_n$ handeln, dessen Bildung ausgehend von $C_5H_5Co[P(OC_6H_5)_3]_2$ und überschüssigem Phosphit durch eine Ringligand-Verdrängungsreaktion denkbar wäre.

3. *Spektroskopische Untersuchungen.* Die UV.- und IR.-Daten der Verbindungen I–III sind in Tab. 1 sowie anschliessend an die Darstellungsvorschriften zusammengefasst. In den relativ bandenreichen IR.-Spektren dominieren die Schwingungen der $P(OR)_3$ -Liganden, die gegenüber denen der freien Phosphite nur wenig verschoben sind. Die für π -gebundene Cyclopentadienylringe typischen Banden, z. B. für III bei 3100, 2935, 1402, 1110, 1012, 968, 810, 752 und 365 cm^{-1} , finden sich hier in ganz ähnlicher Lage wie bei den analogen Komplexen $C_5H_5Co(CO)_2$ [7] und $C_5H_5Co(PF_3)_2$ [5].

Entsprechendes gilt auch für die Lage des Signals der C_5H_5 -Protonen in den NMR.-Spektren. Dieses wird in Deuteroacetone für I bei 4,67, für II bei 4,58 und für

III bei 4,0 ppm, bezogen auf $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als internen Standard, beobachtet. Es erscheint stets, auch in Deuterobenzol, als ein Singulett, d.h. es tritt hier – im Gegensatz zu dem Rhodium-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ [8] und zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ [6] – keine Aufspaltung durch Kopplung mit ^{31}P ein. Eine Ähnlichkeit zeigen die NMR.-Spektren der Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ insofern, als in beiden Fällen das Signal der CH_3 -Protonen in ein 1:2:1-Triplett ($J \sim 3$ Hz) aufgespalten ist, was auf eine Kopplung der ^{31}P -Kernspins über das Metall hinweg hinweist [9].

Hinsichtlich der Bindungsverhältnisse der Verbindungen I–III ist festzuhalten, dass nach dem Ergebnis orientierender Messungen für die thermodynamische Stabilität dieser Komplexe eine ähnliche Abstufung wie für die Beständigkeit gegenüber Oxydationsmitteln gilt, d.h. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$ ($\sim \text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PF}_3)_2$) > $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2 \sim \text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_2$. Diese Reihenfolge steht mit der Tatsache in Einklang, dass Triarylphosphite wesentlich bessere π -Akzeptoren als Trialkylphosphite sind und daher die Resonanzformel B für den Komplex III ein grösseres Gewicht als für die Verbindungen I und II besitzt.



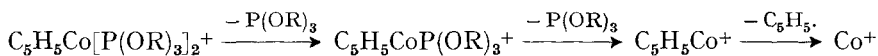
Das Vorliegen symmetrischer, π -gebundener Cyclopentadienyl-Liganden steht auf Grund der spektroskopischen Daten ausser Zweifel.

Tabelle 1. Elektronenspektren der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$

R	$\lambda_{max}[\text{cm}^{-1}]$ (log ϵ) in Hexan	R	$\lambda_{max}[\text{cm}^{-1}]$ (log ϵ) in Hexan	R	$\lambda_{max}[\text{cm}^{-1}]$ (log ϵ) in Dioxan
CH_3	23 920 (2,7) 38 910 (4,7) 43 860 (5,0)	C_2H_5	23 530 (2,7) 38 910 (4,6) 43 670 (4,9)	C_6H_5	22 950 (2,9) 33 330 <i>sh</i> (3,8) 40 030 <i>sh</i> (4,2)

4. *Massenspektren.* Die charakteristischen Ionen in den Massenspektren der Komplexe I–III zeigt Tab. 2. Aus dem Auftreten der Ionen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$ und $\text{P}(\text{OR})_3^+$ in allen drei Spektren lässt sich schliessen, dass die Verbindungen im Einlaßsystem des Massenspektrometers partiell thermisch zersetzt werden; da die Spektren der freien Phosphite bereits bekannt sind [10], wurde auf die Angabe der Fragmente der $\text{P}(\text{OR})_3$ -Ionen in Tab. 2 verzichtet.

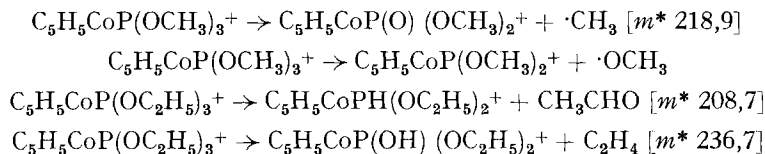
Der Hauptzerfallsweg der komplexen Molekel-Ionen ist durch die primäre sukzessive Abspaltung der Phosphitliganden gekennzeichnet:



Das Fragment $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoP}(\text{OR})_3^+$ stellt jeweils den Basispeak in den Spektren dar. Der primäre Verlust eines C_5H_5 -Radikals spielt nur eine untergeordnete Rolle; die $\text{Co}-\text{C}_5\text{H}_5$ -Bindung ist also im Molekel-Ion offensichtlich stabiler als die $\text{Co}-\text{P}(\text{OR})_3$ -Bindungen.

Nebenher findet auch ein partieller Abbau der an das Kobalt gebundenen Phosphitliganden statt, der sich allerdings im Falle des $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ -Komplexes infolge der höheren Stabilität der $\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Bindungen lediglich auf die vom Molekel-Ion ausgehende Eliminierung eines $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ -Radikals beschränkt. Die übrigen Bruchstück-

Ionen in den Spektren von I und II entstehen durch Abspaltungen von R·- und RO·-Radikalen sowie von Aldehyd- und Olefin-Molekeln, wie sich durch eine Reihe von metastabilen Piken belegen lässt. Folgende Prozesse seien als Beispiele angeführt:



Es treten also Parallelen zum massenspektroskopischen Abbau anderer Phosphitkomplexe [11] [12] auf, wenngleich auch charakteristische Unterschiede beobachtet werden. So lassen sich beim Zerfall der $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoP}(\text{OR})_3^+$ -Ionen im Gegensatz zum Verhalten der analogen Ionen $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnP}(\text{OR})_3^+$ [12] keine Umlagerungen unter Beteiligung des π -gebundenen Fünfringes nachweisen. Daran lässt sich der wichtige Einfluss des Zentralmetallatoms auf die Fragmentierung erkennen.

Tabelle 2. Massenspektren der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ (Elektronenenergie: 50 eV)

Ion	R = CH ₃		R = C ₂ H ₅		R = C ₆ H ₅	
	m/e	I _r	m/e	I _r	m/e	I _r
M ⁺	372	36	456	38	744	26
[M – R] ⁺	357	0,3	427	0,9		
[M – OR] ⁺	341	10,5	411	8,8	651	2,6
[M – C ₅ H ₅] ⁺	307	2,1	391	2,3		
C ₅ H ₅ CoP(OR) ₃ ⁺	248	100	290	100	434	100
C ₅ H ₅ CoP(OH)(OR) ₂ ⁺			262	5,6		
C ₅ H ₅ CoP(O)(OR) ₂ ⁺	233	3,6				
C ₅ H ₅ CoPH(OR) ₂ ⁺	218	7,6	246	8,3		
C ₅ H ₅ CoP(OR) ₂ ⁺	217	2,4				
C ₅ H ₅ CoP(OH) ₂ (OR) ⁺			234	4,2		
C ₅ H ₅ CoP(OH)(OR) ⁺	203	3,9	217	10,2		
C ₅ H ₅ CoP(O)(OR) ⁺	202	5,0	216	5,6		
C ₅ H ₅ CoPOR ⁺	186	3,5				
(C ₅ H ₅) ₂ Co ⁺	189	(38)	189	(11)	189	(72)
C ₅ H ₅ CoOR ⁺	} 155	12	169	3,7		
C ₅ H ₅ CoP ⁺			155	3,5		
P(OR) ₃ ⁺	} 124	97	166	(12)	310	(538)
C ₅ H ₅ Co ⁺			124	14	124	36
Co ⁺	59	13	59	3,2	59	19

M⁺ = Molekel-Ion $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_2^+$; I_r = relative Intensität

Herrn M. Barth und Herrn W. Jacob, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München, danken wir sehr herzlich für die Durchführung der C, H- und Co-Analysen. Der Schweizerische Nationalfonds unterstützte in grosszügiger Weise die vorliegenden Untersuchungen.

Experimentelles. – Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten, über CaH₂ getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Phosphite waren Handelsprodukte der Fa. Fluka; sie wurden durch sorgfältige Destillation unter Stickstoff nochmals gereinigt. Die Darstellung von Co(C₅H₅)₂ erfolgte nach Literaturangaben [13].

Für die Aufnahme der IR.-Spektren diente ein Spektrometer Beckman IR-12, für die der UV.-Spektren ein Gerät Beckman DK-2 und für die der NMR.-Spektren ein Varian HA-100.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit einem Atlas-CH-4-Gerät unter Verwendung der Elektronenstoss-Ionenquelle T04 durchgeführt.

a) *Cyclopentadienyl-kobalt-bis(triphenylphosphit)*. Eine Lösung von 860 mg (4,55 mMol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und 5 ml (19 mMol) $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ in 15 ml Dioxan wird eine Woche unter Rückfluss gerührt, wobei sich die Farbe der braunroten Lösung nicht merklich ändert. Nach Abkühlen und Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand mit 10 ml Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung über eine G4-Fritte filtriert. Auf der Fritte verbleibt eine schwarze, röntgenamorphe Substanz, die mehrmals mit CH_2Cl_2 gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Das Filtrat wird eingengt und über eine 30 cm hohe Säule chromatographiert (Al_2O_3 Fa. Merck, neutral, Aktiv. III). Zunächst wird mit Benzol überschüssiges Triphenylphosphit und anschließend mit Benzol/Äther eine braunrote Zone eluiert. Die Benzol/Äther-Lösung liefert nach Abziehen des Solvens einen braunroten Feststoff, der aus Äther/Pentan umkristallisiert werden kann. Von der Säule können mit Methanol noch in sehr geringer Menge eine dunkelrote und eine rotviolette Verbindung eluiert werden, deren genaue Zusammensetzung noch nicht bekannt sind.

Braunrote Verbindung: erhalten 1,55 g (46% d. Th. bezogen auf $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$). Smp. 124°C .

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$	Ber. C 66,14	H 4,74	P 8,32	Co 7,91%	Mol-Gew. 744,62
	Gef. „ 66,09	„ 4,76	„ 7,70	„ 7,91%	„ 744 ³⁾

Schwarze, unlösliche Verbindung: erhalten 0,17 g. Keine Anzeichen einer Veränderung beim Erhitzen bis 300° .

$(\text{Co}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_4)_n$	Ber. C 66,52	H 4,65	Co 4,53%
	Gef. „ 68,42; 69,65	„ 5,20; 5,16	„ 4,15%

IR.-Spektrum (in cm^{-1}) von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$, in KBr (w = schwach, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark, sh = Schulter): 3100 w , 3070 m , 3050 w , 2935 m , 2860 w , 1598 ss , 1496 ss , 1460 w , 1402 w , 1318 sh , 1302 m , 1291 m , 1230 s , 1214 ss , 1195 ss , 1166 s , 1110 w , 1073 m , 1028 s , 1012 m , 968 s , 928 s , 915 m , 904 m , 894 s , 883 ss , 835 w , 810 m , 774 ss , 762 s , 752 s , 738 w , 719 m , 701 s , 686 ss , 610 m , 605 w , 592 s , 561 m , 538 w , 499 s , 489 s , 365 w .

IR.-Spektrum (in cm^{-1}) von $[\text{Co}(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_4]_n$, in KBr: 3100 m , 3055 m , 2930 m , 2860 w , 1590 s , 1490 s , 1458 m , 1418 m , 1270 w , 1215 m , 1190 s , 1163 s , 1070 m , 1025 m , 1005 w , 925 s , 900 m , 763 s , 620 m , 600 m , 505 m .

IR.-Spektrum (in cm^{-1}) von $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, als Film: 3070 w , 3040 w , 1594 ss , 1492 ss , 1456 m , 1285 w , 1230 m , 1200 ss , 1163 s , 1070 m , 1022 s , 1002 w , 920 m , 906 m , 880 ss , 868 ss , 836 w , 780 s , 766 s , 725 m , 692 s , 614 w , 600 w , 562 w , 500 m .

b) *Cyclopentadienyl-kobalt-bis(trimethylphosphit)*. 2,091 g (11,06 mMol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und 7 ml (59,4 mMol) $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ werden drei Tage unter Rückfluss gerührt. Auch hierbei ist keine Farbänderung ersichtlich. Nach Abziehen des überschüssigen $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ im Wasserstrahlvakuum setzt man auf das Reaktionskölbchen ein Kugelrohr mit Schliff. Beim Erhitzen des Kölbchens auf $\sim 130^\circ$ unter $\sim 10^{-3}$ Torr destilliert in das waagrecht gestellte Kugelrohr eine braunrote Flüssigkeit, die mit wenig Hexan in ein Schlenk-Rohr gespült wird. Nach Abkühlen auf -30° kristallisieren aus der Lösung braunrote Kristalle, die abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet werden. Aus dem dunklen Rückstand im Kölbchen sublimiert unter teilweiser Zersetzung im Hochvakuum bei $\sim 250^\circ$ ein gelboranger Feststoff, dessen Molekulargewicht (in Benzol) ungefähr 960 beträgt. - Ausbeute an braunroter Verbindung: 2,7 g (66% bezogen auf $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$). Smp. 38° .

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$	Ber. C 35,50	H 6,23	Co 15,84%	Mol-Gew. 372,19
	Gef. „ 35,39	„ 6,01	„ 15,87%	„ 372 ³⁾

IR.-Spektrum (in cm^{-1}) von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$, in KBr: 3100 s , 2990 sh , 2950 s , 2900 m , 2860 sh , 2804 s , 1730 m , 1463 s , 1310 w , 1240 w , 1180 s , 1110 w , 1040 ss , 942 m , 855 m , 800 ss , 760 s , 718 s , 663 w , 600 w , 545 s , 508 w , 465 m , 418 w , 396 w .

IR.-Spektrum (in cm^{-1}) von $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, als Film: 2990 sh , 2950 s , 2900 sh , 2840 s , 1465 m , 1185 s , 1015 s , 745 ss , 518 s .

c) *Cyclopentadienyl-kobalt-bis(triäthylphosphit)*. Die Darstellung erfolgt analog wie unter b) beschrieben. Ausbeute: 71% bezogen auf $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Smp. 41°C .

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_2$ (456,36)	Ber. C 44,74	H 7,73	Co 12,92%	Gef. C 45,40	H 7,52	Co 12,58%
---	--------------	--------	-----------	--------------	--------	-----------

³⁾ Massenspektrometrisch bestimmt.

IR.-Spektrum (in cm^{-1}) von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_2$, als Film: 3105 *m*, 2988 *ss*, 2938 *ss*, 2904 *ss*, 2762 *w*, 2735 *w*, 2718 *w*, 1735 *w*, 1480 *s*, 1458 *sh*, 1444 *s*, 1387 *ss*, 1363 *m*, 1352 *m*, 1281 *m*, 1268 *m*, 1162 *ss*, 1100 *ss*, 1035 *ss*, 986 *s*, 938 *ss*, 815 *s*, 770 *s*, 725 *s*, 650 *s*, 493 *m*.

IR.-Spektrum (in cm^{-1}) von $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, als Film: 2978 *s*, 2928 *s*, 1480 *s*, 1458 *sh*, 1444 *sh*, 1388 *ss*, 1362 *m*, 1290 *m*, 1265 *m*, 1161 *s*, 1098 *ss*, 1042 *ss*, 925 *ss*, 810 *m*, 770 *sh*, 740 *s*.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Werner, G. Mattmann, A. Salzer & T. Winkler, J. organometal. Chemistry (1970), im Druck.
- [2] H. Behrens & K. Meyer, Z. Naturforsch. 21b, 489 (1966); J. R. Olechowski, C. G. McAlister & R. F. Clark, Inorg. Chemistry 4, 246 (1965).
- [3] H. Werner, V. Harder & E. Deckelmann, Helv. 52, 1081 (1969).
- [4] E. O. Fischer & R. Jira, Z. Naturforsch. 10b, 355 (1955).
- [5] T. Kruck, W. Hieber & W. Lang, Angew. Chem. 78, 208 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 247 (1966).
- [6] P. V. Rinze, J. Lorberth, H. Nöth & B. Stutte, J. organometal. Chemistry 19, 399 (1969).
- [7] H. P. Fritz, Habilitationsschrift Technische Hochschule München, 1962, S. 91.
- [8] H. G. Schuster-Woldan & F. Basolo, J. Amer. chem. Soc. 88, 1657 (1966).
- [9] J. D. Roberts, «An Introduction to the Analysis of Spin-Spin-Splitting in Nuclear Magnetic Resonance», W. A. Benjamin Inc., New York 1961.
- [10] J. L. Ocolowitz & G. L. White, Analytic. Chemistry 35, 1179 (1963).
- [11] P. S. Byaterman, J. organometal. Chemistry 11, 198 (1968).
- [12] J. Müller & K. Fendel, J. organometal. Chemistry 19, 123 (1969).
- [13] J. F. Cordes, Chem. Ber. 95, 3084 (1962).

2. Reduction of 6-Trichloromethyl-2-pyrone with Metal Hydrides and with Zinc

by E. Dunkelblum¹⁾, M. Rey and André S. Dreiding

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(22. X. 70)

Zusammenfassung. Die vor kurzem beschriebenen 6-Trichlormethyl-2-pyrone wurden mit Zink und mit komplexen Metallhydriden reduziert. 6-Trichlormethylpyron (**15**) und drei an C4 verschieden alkylierte Derivate (**5**, **16** und **17**) ergaben mit Zink in Eisessig die entsprechenden 6-Methyl-2-pyrone **18**, **1**, **19** und **20**. Im Falle des 6-Trichlormethyl-4-(4'-methyl-pent-3'-en-yl)-2-pyrans (**17**) bildete sich auch 3,8,8-Trimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-isocoumarin (**21**).

Die komplexen Metallhydrid-Reduktionen wurden am Beispiel des 6-Trichlormethyl-4-methyl-2-pyron (**5**) untersucht. Mit Natriumborhydrid in Äthanol entstand 6-Dichlormethyl-4-methyl-2-pyron (**6**, 14%) und 6,6,6-Trichlor-3-methyl-hex-3-en-1,5-diol (**7**, 37%). Mit Lithium-aluminiumhydrid in Tetrahydrofuran erhielt man 6-Chlor- (**10**, 47%) und 6,6-Dichlor-3-methyl-hexa-3,5-dien-1-ol (**9**, 19%). Für diese Hydridreduktionen wird ein Mechanismus vorgeschlagen, welcher mit den Produkten der Lithiumaluminiumdeuterid-Reduktion nicht in Widerspruch steht.

Introduction. The products obtained by reduction of 2-pyrone with complex metal hydrides [1] [2] [3] depend on the hydride used and on the substituents on the pyrone ring. The electrophilic sites in a 2-pyrone ring are positions 2, 4 and 6. Grignard reagents attack the ring in position 2 [4], whereas the hydrides usually attack

¹⁾ Present address: Department of Organic Chemistry, Hebrew University, Jerusalem, Israel.