

Kopplung auf, welche die erwähnte Aufspaltung der Resonanzlinien verursacht^[82].

Besonders umfassend waren die Untersuchungen von *Glaum* und *Marshall*^[107] am Perinaphthenyl-Radikal. Ein Vergleich der beobachteten skalaren und anisotropen Kopplungskonstanten mit berechneten Werten ergab eine gute Übereinstimmung. Der g-Tensor wurde ermittelt: $g_z = g_{\parallel} = 2,00278$ und $g_x = 2,00226$ (z -Achse senkrecht zur Molekülebene). g_z ist etwa gleich dem g-Wert des freien Elektrons, $g_e = 2,00232$. Das eben gebaute Radikal wird in nematisch-flüssigem 4,4'-Bis-(methoxy)azoxybenzol gut orientiert. Seine Ebene liegt im Mittel etwa ebensogut parallel zum Magnetfeld wie die Längsachsen der Lösungsmittelmoleküle.

Herrn Prof. Dr. R. Mecke, dem Direktor des Instituts für Elektrowerkstoffe, danke ich für die Unterstützung unserer Arbeiten an kristallinen Flüssigkeiten. Frau E. Maier bin ich für die Überlassung der Sonderdrucksammlung aus dem Nachlaß ihres Mannes, Herrn Prof. Dr. W. Maier, zu tiefem Dank verpflichtet. Herrn Dr. G. Meier danke ich für anregende Diskussionen und seine Hilfsbereitschaft, Fr. Dr. B. Stark für ihre Mitwirkung bei der Literaturzusammenstellung. Herrn Prof. Dr. H. Sackmann danke ich für Hinweise und die Originale der Abbildungen 2 bis 4. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung.

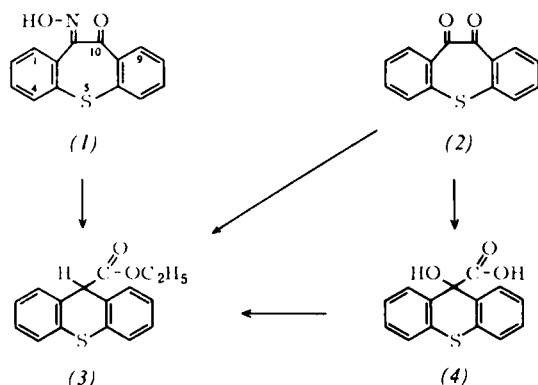
Eingegangen am 18. November 1966,
ergänzt am 31. Oktober 1967 [A 612]

ZUSCHRIFTEN

Säurekatalysierte Ringverengung von 10,11-Dihydrodibenzothiepin-10,11-dion

Von A. Lüttringhaus und G. Creutzburg^[*]

Bei der sauren Hydrolyse von 10,11-Dihydrodibenzothiepin-10,11-dion-monoxim (1) in wäßrigem Äthanol erhielten wir statt des erwarteten Diketons (2) unter Ringverengung und Reduktion mit über 70 % Ausbeute Thioxanthen-9-carbonsäure-äthylester (3). Auf anderem Wege^[1] dargestelltes Diketon (2) geht unter gleichen Bedingungen ebenfalls in (3)



über. Schneller noch als (1) und (2) reagiert unter gleichen Bedingungen die durch normale basenkatalysierte Benzilsäure-Umlagerung aus (2) zugängliche 9-Hydroxy-thioxanthen-9-carbonsäure (4) zu (3).

Der in allen Fällen sich bildende Thioxanthen-9-carbonsäure-äthylester (3) ist mit einem durch Veresterung von authentischer Thioxanthen-9-carbonsäure^[2] erhaltenen Produkt auf Grund gleicher Schmelzpunkte und übereinstimmender IR- und NMR-Spektren identisch (8 aromatische Protonen geben ein Multiplett bei $\tau = 2,6$; ein benzylicches Proton gibt ein Singulett bei $\tau = 4,9$; CH_2 -Quadruplett bei $\tau = 5,8$, $J = 7,5$ Hz; CH_3 -Triplet bei $\tau = 8,9$, $J = 7,5$ Hz; TMS als innerer Standard, in CDCl_3).

Keine Reaktion dagegen erfolgt unter gleichen Bedingungen beim 10,11-Dihydrodibenzothiepin-10,11-dion-S,S-dioxid, beim Benzil, beim Phenanthrenchinon und beim 10,11-Dihydro-dibenzo[a,d]cyclohepten-10,11-dion [(2), CH_2 statt S]. Wir werten dies als Beweis dafür, daß das Schwefelatom mit seinen freien Elektronenpaaren am Reaktionsgeschehen beteiligt ist (vgl. dazu^[3]).

Darstellung von (3):

1,45 g 10,11-Dihydrodibenzothiepin-10,11-dion-monoxim (1) werden in 100 ml Äthanol und 30 ml konzentrierter Salzsäure (oder 50-proz. Schwefelsäure) in der Wärme gelöst (Rotfär-

bung) und drei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser scheiden sich beim Abkühlen die farblosen Kristalle von (3) ab. Fp = 100°C (Äthanol/Wasser), Misch-Fp mit authentischem (3): 100°C , Ausbeute 1,1 g (71,4 %). Die Umsetzung von (2) und (4) zu (3) erfolgt analog. Treibt man während der Reaktion einen Stickstoffstrom durch die Lösung in eine eisgekühlte Vorlage mit wenig Wasser, so läßt sich der gebildete Acetaldehyd als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Fp = 147°C , abfangen.

Eingegangen am 11. November 1967 [Z 641]

[*] Prof. Dr. A. Lüttringhaus und Dr. G. Creutzburg
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] J. Rigaudy u. L. Nedelec, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 236, 1287 (1953); K. Mirwald, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1961; G. Creutzburg, Dissertation, Universität Freiburg, 1966.

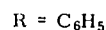
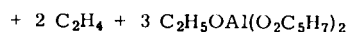
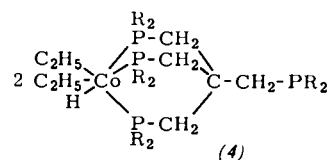
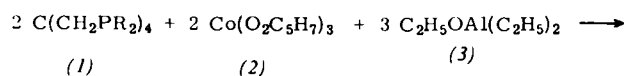
[2] E. D. Bergmann u. M. Rabinovitz, J. org. Chemistry 25, 828 (1960).

[3] A. Lüttringhaus, M. Mohr u. N. Engelhard, Liebigs Ann. Chem. 661, 84 (1963); N. Engelhard u. A. Kolb, ibid. 673, 136 (1964).

Darstellung und Eigenschaften eines bicyclischen Diäthylkobalthydrid-Komplexes^[1]

Von J. Ellermann und W. H. Gruber^[*]

Kürzlich berichteten wir über die Synthese spiroheterocyclischer Alkylzinkkomplexe^[2] mit dem im allgemeinen zweimal zweizählig^[3] fungierenden Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan (1)^[4]. Wir fanden jetzt, daß bei der Reduktion von Kobalt(III)-acetylacetonat (2) mit Diäthylaluminium-



äthoxid (3)^[5] in Gegenwart von (1) nicht ein spiroheterocyclischer Komplex, sondern ein bicyclischer Diäthylkobalt-hydrid-Komplex (4) gebildet wird. Die Verbindung (1) wirkt somit nur als dreizähliger Ligand^[6].

Nachdem die Umsetzung von $P(C_6H_5)_3$ mit (2) und (3) in N_2 -Atmosphäre zu $N_2 \cdot Co[P(C_6H_5)_3]_3$ führt^[6a], erscheint es bemerkenswert, daß bei obiger Reaktion, die ebenfalls in N_2 -Atmosphäre durchgeführt wurde, keine Anzeichen für die Bildung eines analogen N_2 -haltigen Komplexes beobachtet wurden.

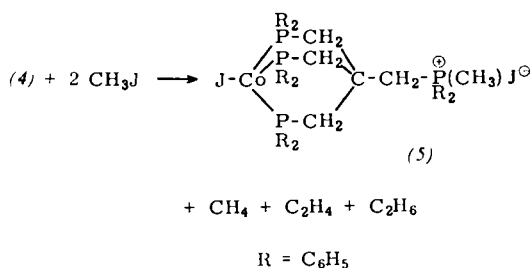
Arbeitsvorschrift:

Je 1 mmol (1) und (2) werden in 10 ml wasserfreiem, N_2 -gesättigtem Benzol gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur langsam mit 1,5 mmol (3) versetzt. Unter Äthylen-Entwicklung schlägt die Farbe innerhalb 30 min von grün nach dunkelbraun um. Von geringen Mengen Zersetzungsprodukten wird abfiltriert, im Vakuum auf 3–5 ml eingengt und mit 20 ml Diäthyläther versetzt. Die sich innerhalb einer Stunde abscheidenden braunen Kristalle von 1,1-Diäthyl-4-diphenylphosphinomethyl-1-hydrido-2,2,6,6,7,7-hexaphenyl-2,6,7-triphasa-1-kobalta-bicyclo[2.2.2]octan (4) werden abfiltriert, zweimal mit 10 ml Diäthyläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das extrem luftempfindliche (4) ist in Benzol, Aceton und Chloroform löslich, in Petroläther, Cyclohexan und Diäthyläther unlöslich.

Zusammensetzung und Struktur von (4) werden durch Elementaranalyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol und durch das IR-Spektrum (ν_{Co-H} : 1912 cm^{-1} s-m, charakteristische Absorptionen^[7] der $Co(C_2H_5)_2$ -Gruppe (cm^{-1}): ν_{C-H} : 2985, 2970, 2910, 2875 (alle s-m); $\delta_s CH_3$: 1169 m; ρCH_3 : 914 s-m, 891 s-m, 846 m (?) 821 m; ρCH_2 : 647 m-st; ν_{CoC_2} : 565 m, 548 s) bewiesen. Die Verbindung (4) ist diamagnetisch und zeigt ein UV-Spektrum, wie es für einen cis-konfigurierten, oktaedrischen $Co(III)$ -Komplex (Punktgruppe C_s) zu erwarten ist^[8] [ν_{max} : 28550 cm^{-1} (s-m, breit) 16750 cm^{-1} (m, breit)]. Die Intensitätsverhältnisse der ν_{CoC_2} -Schwingungen stehen hiermit ebenfalls im Einklang.

Beim Erhitzen schmilzt (4) ab 204°C unter Zersetzung, wobei C_2H_6 und C_2H_4 entstehen. IR-spektroskopische Untersuchungen am Pyrolyserückstand legen die Vermutung nahe, daß gleichzeitig ein Kobalthydridkomplex gebildet wird.

Die Verbindung (4) tauscht im Gegensatz zu den Hydridkomplexen H_3CoL_3 [$L = P(C_6H_5)_3$, $P(C_6H_5)_2C_2H_5$]^[9] und $H_2Co[P(C_6H_5)_3]_3$ ^[10] Wasserstoff nicht gegen Stickstoff aus. Erhitzt man die benzolische Lösung von (4) mit überschüssigem CH_3J eine Stunde auf 70°C , so fällt unter Entwicklung von Methan, Äthylen und Äthan (gaschromatographisch bestimmt) der hellbraune Kobalt(i)-phosphoniumjodid-Komplex (5) aus. Seine Zusammensetzung und Struktur wird durch



Elementaranalyse, Magnetismus (bei 20°C : $\mu = 2,5\text{ B.M.}$, entsprechend 2 ungepaarten Elektronen), Leitfähigkeit in DMF ($\kappa = 1120\text{ Liter}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\mu = 72\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$) und IR-Spektrum (ν_{P-CH_3} (cm^{-1}): 660 s-m, $\nu_{P-C_6H_5}$: 1109 m-st; es fehlen die Absorptionen der $HCo(C_2H_5)_2$ -Gruppe) bewiesen. Die Bildung von Methan erklärt sich aus der Reaktion zwischen Hydridwasserstoff und Methylcarboniumionen. Dem gleichzeitigen Auftreten von C_2H_4 und C_2H_6 liegt eine Dismutation der beiden Äthylgruppen^[12] zugrunde. Da die Bil-

dung von n-Butan nicht beobachtet wurde, scheidet ein radikalischer Reaktionsverlauf aus.

Eingegangen am 24. Oktober 1967 [Z 652]

[*] Dr. J. Ellermann und Dipl.-Chem. W. H. Gruber
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
8520 Erlangen, Fahrstraße 17

[1] 12. Mitteilung über spiroheterocyclische und bi-heterocyclische Verbindungen (Fortsetzung der Reihe über spiroheterocyclische Verbindungen). – 11. Mitteilung: J. Ellermann u. D. Schirmacher, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[2] J. Ellermann u. W. H. Gruber, Z. Naturforsch. 22b, 1248 (1967).

[3] J. Ellermann u. D. Schirmacher, Chem. Ber. 100, 2220 (1967) und die dort zitierte Lit.

[4] J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).

[5] G. Wilke, Angew. Chem. 72, 581 (1960); DBP. 1191375, Studiengesellschaft Kohle; G. Wilke u. G. Herrmann, Angew. Chem. 78, 591 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 581 (1966).

[6] (1) vermag auf Grund seines tetraedrischen Kohlenstoffzentrums gegenüber einem Koordinationszentrum maximal nur dreizählig zu wirken.

[6a] A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu u. S. Ikeda, Chem. Commun. 1967, 79.

[7] Vgl. dazu G. E. Coates u. D. Ridley, J. chem. Soc. (London) 1965, 1870; F. Oswald, Z. analyt. Chem. 197, 309 (1963).

[8] F. Basolo, C. J. Ballhausen u. J. Bjerrum, Acta chem. scand. 9, 810 (1955).

[9] A. Sacco u. M. Rossi, Chem. Commun. 1967, 316.

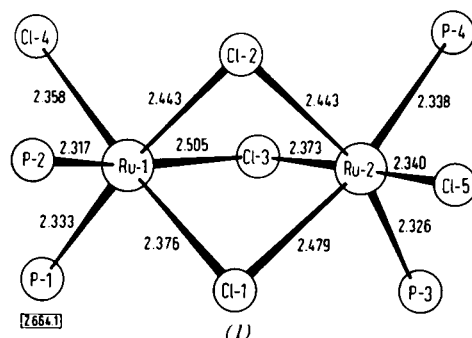
[10] A. Misono, Y. Uchida, T. Saito u. K. M. Song, Chem. Commun. 1967, 419.

Röntgenstrukturanalyse von Tri- μ -chloro-bis[bis(tri-n-butylphosphin)ruthenium-chlorid]

Von G. Chioccola, J. J. Daly und K. J. Nicholson^[*]

Für den Komplex $Ru_2Cl_5[P(n-C_4H_9)_3]_4$, dessen Synthese kürzlich gelang, ist aufgrund chemischer Indizien die Struktur (1) vorgeschlagen worden^[1]. Der Komplex hat ein magnetisches Moment von 0,75 Bohrschen Magnetonen pro Rutheniumatom^[2], was einem ungepaarten Elektron im Molekül entspricht.

Die dunkelroten Kristalle sind monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, mit $a = 13,866$, $b = 16,003$, $c = 30,545\text{ Å}$ und $\beta = 110,0^\circ$. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten, und aus der gemessenen Dichte berechnet man ein Molekulargewicht von 1179,7 (theoretisch: 1188,8). Die Intensitäten wurden mit einem Lineardiffraktometer^[3] gemessen, die Struktur wurde durch Patterson- und Fourier-Analyse ermittelt. Die Verfeinerung von 3776 Ebenen nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab einen R-Faktor von 0,083. Die Standardabweichungen der Ru–Cl- und Ru–P-Bindungs-längen betragen 0,0052 bzw. 0,0054 Å.



Die Röntgenanalyse bestätigte die Struktur (1). Der Abbildung sind die Bindungslängen Ru–Cl und Ru–P zu entnehmen. Beide Rutheniumatome sind etwa oktaedrisch koordiniert (die größte Winkelverzerrung beträgt $12,4^\circ$) und haben