

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

Nachdem die Umsetzung von  $P(C_6H_5)_3$  mit (2) und (3) in  $N_2$ -Atmosphäre zu  $N_2\text{-Co}[P(C_6H_5)_3]_3$  führt<sup>[6a]</sup>, 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.

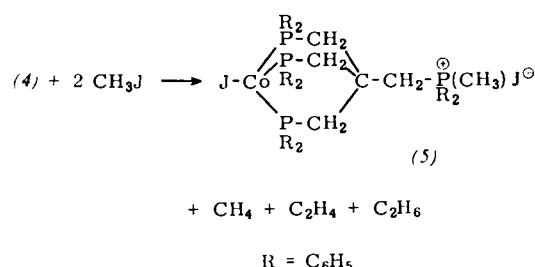
#### Arbeitsvorschrift:

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 eingengegt 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-triphospho-1-kobalat-bicyclo[2.2.2]octan (4) werden abfiltriert, zweimal mit 10 ml Diäthyläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das extrem luf temprifindliche (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 ( $\nu_{Co-H}$ : 1912  $\text{cm}^{-1}$  s-m, charakteristische Absorptionen<sup>[7]</sup> der  $Co(C_6H_5)_2$ -Gruppe ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{C-H}$ : 2985, 2970, 2910, 2875 (alle s-m);  $\delta_{3\text{CH}_3}$ : 1169 m;  $\nu_{CH_3}$ : 914 s-m, 891 s-m, 846 m (?); 821 m;  $\nu_{CH_2}$ : 647 m-st;  $\nu_{CoC_2}$ : 565 m, 548 s) bewiesen. Die Verbindung (4) ist diamagnetisch und zeigt ein UV-Spektrum, wie es für einen *cis*-konfigurierten, oktaedrischen  $Co(\text{III})$ -Komplex (Punktgruppe  $C_5$ ) zu erwarten ist<sup>[8]</sup> ( $\nu_{\text{max}}$ : 28550  $\text{cm}^{-1}$  (s-m, breit) 16750  $\text{cm}^{-1}$  (m, breit)). Die Intensitätsverhältnisse der  $\nu_{CoC_2}$ -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  $H_3CoL_3$  [ $L = P(C_6H_5)_3$ ,  $P(C_6H_5)_2C_2H_5$ ]<sup>[9]</sup> und  $H_2Co[P(C_6H_5)_3]_3$ <sup>[10]</sup> 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:  $\mu = 2,5$  B.M., entsprechend 2 ungepaarten Elektronen), Leitfähigkeit in DMF ( $\nu = 1120 \text{ Liter}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\mu = 72 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) und IR-Spektrum ( $\nu_{P-CH_3} (\text{cm}^{-1})$ : 660 s-m,  $\nu_{1P-C_6H_5}$ : 1109 m-st; es fehlen die Absorptionen der  $HCo(C_6H_5)_2$ -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<sup>[2]</sup> 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 dreizähnig 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.

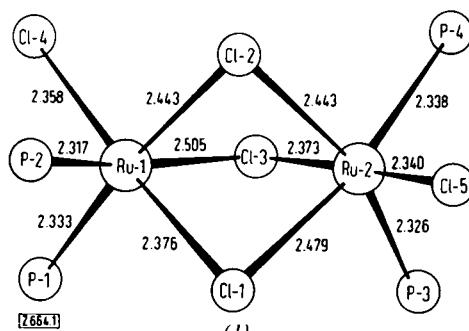
[10] A. Misono, Y. Uchida, T. Saito u. K. M. Song, Chem. Commun. 1967, 419.

#### Röntgenstrukturanalyse von Tri- $\mu$ -chlorobis[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<sup>[11]</sup>. Der Komplex hat ein magnetisches Moment von 0,75 Bohrschen Magnetonen pro Rutheniumatom<sup>[12]</sup>, was einem ungepaarten Elektron im Molekül entspricht.

Die dunkelroten Kristalle sind monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ , mit  $a = 13,866$ ,  $b = 16,003$ ,  $c = 30,545 \text{ \AA}$  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<sup>[13]</sup> 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-Bindungslängen betragen 0,0052 bzw. 0,0054  $\text{\AA}$ .



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°) und haben

sehr ähnliche Umgebungen. Der Abstand Ru...Ru beträgt 3,115 Å und ist damit wesentlich größer als im Metall (2,650 Å)<sup>[4]</sup>. Interessanterweise bilden die Ru-Cl-Bindungen zwei Gruppen: sie sind beträchtlich kürzer, wenn sie in *trans*-Stellung zu anderen Ru-Cl-Bindungen stehen (2,340 bis 2,376 Å) als wenn sie sich in *trans*-Stellung zu Ru-P-Bindungen befinden (2,444 bis 2,505 Å).

Eingegangen am 7. November 1967 [Z 664]

[\*] Dr. G. Chioccola, Dr. J. J. Daly und Dr. J. K. Nicholson  
Monsanto Research S.A.  
Binzstraße 39, CH-8045 Zürich (Schweiz)

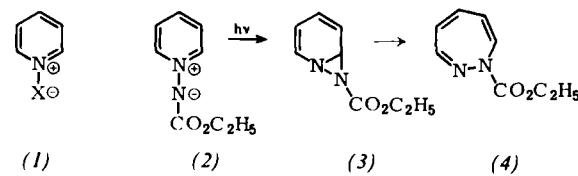
- [1] J. K. Nicholson, Angew. Chem. 79, 273 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 264 (1967).  
[2] Bestimmt von Drs. G. und S. Olivé, Zürich.  
[3] V. W. Arndt u. D. C. Phillips, Acta crystallogr. 14, 807 (1961).  
[4] A. Hellawell u. W. Hume-Rothery, Philos. Mag. 45, 797 (1954).

### Photochemische Synthese von Äthyl-1*H*-1,2-diazepin-1-carboxylat

Von J. Streith und Jean-Marie Cassal[\*]

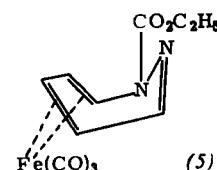
Mesoionische Pyridinium-Derivate des Typs (1), X = O, CR<sub>2</sub>, NR, kann man als aromatische 1,3-Dipole betrachten<sup>[1]</sup>. Während man mit Pyridin-N-oxiden und mit Pyridinium-dicyanmethyldiethyl durch UV-Bestrahlung zu Pyrrollderivaten gelangt<sup>[2]</sup>, haben wir mit dem von Hafner<sup>[3]</sup> synthetisierten *N,N*-Betzin (2) eine photochemisch induzierte Ringerweiterung zum Äthyl-1*H*-1,2-diazepin-1-carboxylat (4) feststellen können.

UV-Bestrahlung einer 10<sup>-2</sup> M Lösung des *N*-Äthoxycarbonyl-pyridinium-Betains (2) mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe mit Pyrex-Filter führt nach einigen Stunden zum völligen Verschwinden des Ausgangsmaterials; dabei färbt sich die Lösung tiefrot. Durch Entfernen des Lösungsmittels, Chromatographie an Silicagel und Destillation des so erhaltenen roten Öls gelangt man zu einem homogenen roten Produkt [Ausbeute 95 %], K<sub>p</sub> = 50 °C/0,5 Torr, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5302, dessen Massenspektrum<sup>[4]</sup>, Mikroanalyse und spektroskopische Daten für die Struktur (4) sprechen.



Das UV-Spektrum in n-Hexan [ $\lambda_{\text{max}} = 217$  ( $\epsilon = 10000$ ), 362 nm ( $\epsilon = 230$ )] ist dem des Äthyl-azepin-N-carboxylats sehr ähnlich<sup>[5]</sup>. Das IR-Spektrum (flüssig) weist Banden bei 2950, 1700 und 1600 cm<sup>-1</sup> auf. Neben den zu erwartenden Äthyl-Multiplets bei  $\tau = 8,65$  (Triplet) und 5,68 (Quartett) enthält das NMR-Spektrum Signale für fünf olefinische Protonen bei  $\tau = 2,6; 3,42; 3,75; 3,82$  und 4,25, deren chemische Verschiebung bicyclische Isomere ausschließt.

Setzt man eine Lösung von (4) in Petroläther bei Raumtemperatur mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub><sup>[6]</sup> um, so erhält man den Carbonyl-eisen-Komplex (5), K<sub>p</sub> = 115–116 °C nach Chromatographie an Silicagel und Sublimation. Wie zu erwarten weist das NMR-Spektrum von (5), neben Signalen für die Äthyl-Pro-



tonen, Signale bei höherem magnetischem Feld ( $\tau = 6,68; 4,90; 5,43$  und 3,69) für die Protonen H-4, H-5, H-6 und H-7 auf, ein Resultat, das auch von E. O. Fischer mit dem Carbonyl-eisen-Komplex des Äthyl-azepin-N-carboxylats festgestellt wurde<sup>[7]</sup>.

Die Umlagerung von (2) zu (4) kann man sich als zweistufige Reaktion vorstellen: photoinduzierter 1,3-dipolarer Ringschluß zum Diaziridin (3), gefolgt von einer Valenztautomerisierung zu (4).

Eingegangen am 27. November 1967 [Z 661]

[\*] Dr. J. Streith und Jean-Marie Cassal  
Laboratoire de Photochimie Organique,  
Collège Scientifique Universitaire  
Rue des Frères Lumière  
F-68 Mulhouse (Frankreich)

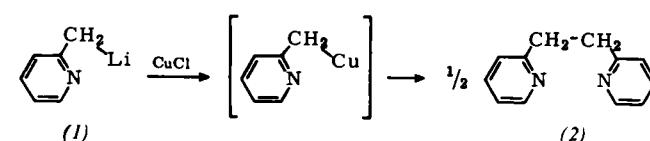
- [1] R. Huisgen, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 357.  
[2] J. Streith u. C. Sigwalt, Tetrahedron Letters 1966, 1347; J. Streith u. J. M. Cassal, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 264 C, 1307 (1967); J. Streith, B. Danner u. C. Sigwalt, Chem. Commun. 1967, 979.  
[3] K. Hafner, D. Zinser u. K. L. Moritz, Tetrahedron Letters 1964, 1733.  
[4] Wir danken Dr. Vetter und Dr. Montavon, Hoffmann La-Roche, Basel, für die Aufnahme des Massenspektrums.  
[5] K. Hafner u. C. König, Angew. Chem. 75, 89 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 96 (1963).  
[6] E. Speyer u. H. Wolf, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1424 (1927).  
[7] E. O. Fischer u. H. Rühle, Z. anorg. allg. Chem. 341, 137 (1965); H. Günther u. R. Wenzl, Tetrahedron Letters 1967, 4155.

### Dimerisierung von Azallyl-, Diazallyl- und Oxazallyl-Gruppen über kupferhaltige Zwischenstufen<sup>[1]</sup>

Von Th. Kauffmann, G. Beißner, E. Köppelmann, D. Kuhlmann, A. Schott und H. Schrecken[\*]

Die Dimerisierung organischer Gruppen über Organo-kupferverbindungen – eine Reaktion, deren ungewöhnlich große Anwendungsbreite<sup>[2]</sup> bisher nicht voll erkannt wurde – wird von uns systematisch untersucht<sup>[3,4]</sup>:

Die Dimerisierung der in (1) enthaltenen 3-Azallyl-Gruppe beobachteten wir bei der Umsetzung von (1)<sup>[5]</sup> mit einem Moläquivalent CuCl oder CuBr<sub>2</sub> in Tetrahydrofuran/Äther (1:1) unter Stickstoff bei 60 °C. Unter Kupfer- bzw. CuBr-Abscheidung entstand (2) mit 72 bzw. 78 % Ausbeute<sup>[6]</sup>.



Analog wurde durch Umsetzen von CuJ in Dimethoxyäthan bei 85 °C mit 1 Moläquivalent der tiefroten Verbindung (3), die sich bei der Einwirkung von NaNH<sub>2</sub> auf *N*-Benzyliden-benzylamin bildet, die 2-Azallyl-Gruppe von (3) zu (6) dimerisiert (58 % Ausbeute), und zwar spezifisch zur *meso*-Form (Fp = 163 °C; Lit.<sup>[7]</sup>: 164 °C).

Die 1,2-Diazallyl-Gruppe von (4) konnte durch aufeinanderfolgende Einwirkung von 1 Moläquivalent CuCl und Sauerstoff in Dimethoxyäthan bei 60 °C zu einer bekannten<sup>[8]</sup> Verbindung vom Fp = 191 °C (59 % Ausbeute) gekuppelt werden, der sehr wahrscheinlich die Konstitution (7) kommt<sup>[8,9]</sup>. Verbindung (8), die sich bei der Oxidation von Benzaldehydphenylhydrazone mit Jod bildet<sup>[10]</sup>, entstand nicht. Die als Zwischenstufe auftretende Cu(i)-Verbindung (5), die thermisch stabil, aber sehr sauerstoffempfindlich ist, konnte als farblose kristalline Substanz isoliert<sup>[11]</sup> und mit Sauerstoff über eine thermisch labile grüne Cu(II)-Verbindung in (7) übergeführt werden.