

5*H*-Dibenz[*c,e*]azepin (2)

50 mmol (1) werden unter N₂ in 160 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid mit 165 mmol Kalium-*tert*-butanolat 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Man fügt weitere 25 mmol Alkoholat zu und solvolysiert nach 45 min zweiphasig mit Wasser/Äther. Trocknen des ätherischen Auszugs über Calciumchlorid und Konzentrieren ergibt (2) als Öl, das nach dem Destillieren (K_p = 124–126°C/0.01 Torr) mit 85% Ausbeute farblose Kristalle vom F_p = 83–85°C liefert; nach der Sublimation (70°C/0.2 Torr) liegt der F_p bei 84–85°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.62 (s, H⁷); 2.21–2.73 (m, 8 arom. H); 5.66 (s, CH₂); ¹H-NMR (Trifluoressigsäure): τ = 0.93 (d, J = 9.5 Hz, H⁷); 1.82–2.46 (m, 8 arom. H); 5.24 (d, J = 5.5 Hz, CH₂); ¹H-NMR (Deuteriotrifluoressigsäure): τ = 0.85 (s, H⁷); 1.77–2.39 (m, 8 arom. H); 5.18 (s, CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ_{TMS} = 161.9 (C⁷), 139.5, 139.1, 137.4, 132.8, 129.6, 129.0, 128.3, 128.0, 127.7, 127.6, 126.9, 55.0 (C⁵).

Eingegangen am 6. Februar 1975 [Z 177]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 42060-47-9 / (2): 316-31-4 / Methansulfonsäure: 17696-73-0

[1] Oxidative Eliminierungsreaktionen, 2. Mitteilung. – Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 1. Mitteilung: [2].

[2] R. Kreher u. K. J. Herd, *Angew. Chem.* 86, 782 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 739 (1974).

[3] Der präparative Engpaß bei der cyclisierenden Kondensation von α,ω-Aminoaldehyden und bei der reduktiven Cyclisierung von α,ω-Nitro- oder α,ω-Cyanaldehyden liegt sowohl in der Gewinnung der Ausgangssubstanzen als auch in der Wahl der Reaktionsbedingungen; vgl. J. Mathieu, A. Allais u. J. Valls, *Cah. Syn. Org.* 9, 95, 201 (1962); Übersicht: R. Livingstone in: Rodd's Chemistry of Carbon Compounds: Heterocyclic Compounds, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1973, Bd. IVA, S. 368 ff.

[4] S. Dayagi u. Y. Degani in S. Patai: *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, Interscience, New York 1970, S. 61 ff.

[5] In einer komplexen Reaktionsfolge entsteht bei der Pyrolyse des 2,2'-Bis-(azidomethyl)biphenyls das cyclische Azomethin als Öl; vgl. B. Coffin u. R. F. Robbins, *J. Chem. Soc.* 1965, 1252.

[6] Eine mehrstufige Synthesefolge wird beschrieben von J. L. Huppertz, *Aust. J. Chem.* 26, 1307 (1973); vgl. *Chem. Abstr.* 79, 31827 k (1973).

[7] G. Use u. H. Hennige, unveröffentlicht.

[8] R. Kreher u. H. Pawelczyk, *Z. Naturforsch.* 29b, 425 (1974).

Oxidative Addition von Isocyaniddichloriden an Metall-Komplexe^[**]

Von Wolf Peter Fehlhammer, Andreas Mayr und Bernhard Olgemöller^[*]

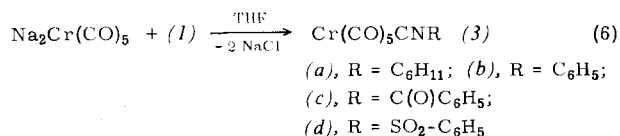
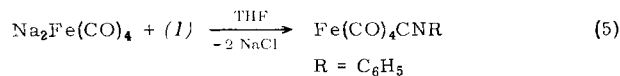
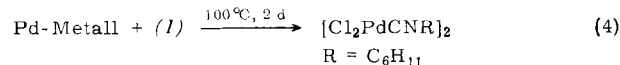
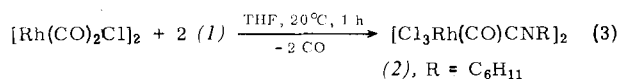
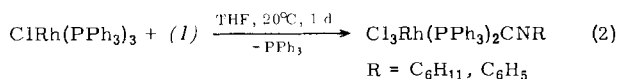
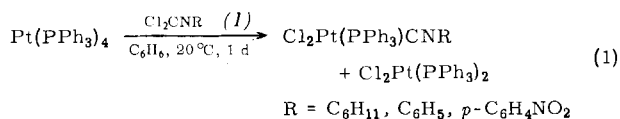
Isocyanide erfahren durch Koordination an ein Metall zumeist einen Stabilitätzuwachs^[1], wie sich durch Isolierung stabiler Komplexverbindungen von labilen (z. B. [Cu(C≡N–NR₂)₄]ClO₄^[2]) oder frei nicht existenzfähigen Isocyaniden (z. B. π-C₅H₅Mn(CO)₂CNH^[3]) zeigen läßt. Es liegt daher nahe, nach Methoden zu suchen, die eine Synthese des Isocyanids direkt am schützenden Metall ermöglichen. Das bisher einzige derartige Verfahren mit breitem Anwendungsspektrum besteht in der Alkylierung (Acylierung, Protonierung) von Cyanokomplexen.

Wir haben nun gefunden, daß auch die Umsetzung von Isocyaniddichloriden (1) mit Metall-Komplexen, in denen das Metall in einer niedrigen Wertigkeitsstufe vorliegt, einen generellen Zugang zu Isocyanid-Komplexen eröffnet [Reaktionsgleichungen (1)–(6)].

[*] Dr. W. P. Fehlhammer, cand. chem. A. Mayr und cand. chem. B. Olgemöller

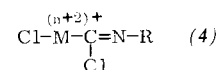
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[**] Isonitrilsynthesen am Komplex, 1. Mitteilung.



Die Vorzüge unserer Methode liegen zum einen in der schonenden Arbeitsweise unter zum Teil sehr milden Bedingungen – z. B. verlaufen die Umsetzungen (5) und (6) auch bei Temperaturen weit unterhalb 0°C noch genügend rasch –, zum anderen in der Verfügbarkeit einer Vielzahl interessanter Isocyaniddichloride, zu denen keine entsprechenden Isocyanide existieren^[4]. Somit werden selbst relativ unbeständige Isocyanid-Komplexe wie etwa (2) in guten Ausbeuten erhältlich. Besondere Beachtung verdient in diesem Zusammenhang jedoch die Möglichkeit der *Fixierung neuartiger funktioneller Isocyanide am Komplex* [vgl. (3c), (3d)]^[5].

Im Verlauf der Reaktionen (1)–(6) addieren sich formal die drei Fragmente des Isocyaniddichlorids (2 Chloratome, 1 Isocyanidmolekül) gegebenenfalls unter Substitution vorhandener Liganden an das Zentralmetall, wodurch sich dessen Oxidationszahl um zwei Einheiten erhöht. Möglicherweise wird dabei eine Zwischenstufe (4) durchlaufen, die sich unter



Chlorwanderung zum Metall stabilisiert. Die Umkehrung dieses Teilschritts, nämlich die Insertion von Methylisocyanid in die Metall-Chlor-Bindung, wurde an Niob- und Tantalpentachlorid beobachtet^[6].

Die oxidative Drei-Fragment-Addition geminaler Dichloride – offenbar ein allgemeines Reaktionsprinzip – wurde mit Erfolg auch zur Synthese von Thiocarbonyl^[7] (aus Thiophosgen) und Carben-Komplexen (aus 1,1-Dichlor-2,3-diphenylcyclopropen^[8] und Chlorformiminium- oder -amidiniumchloriden^[9]) herangezogen.

Trichlorobis(triphenylphosphan)cyclohexylisocyanidrhodium (III):

Zur Lösung von 240 mg (0.26 mmol) ClRh(PPh₃)₃ in 20 ml Tetrahydrofuran wird unter Stickstoff Cyclohexylisocyaniddichlorid (0.2 ml, 1.3 mmol) getropft. Nach 48 h Rühren engt man auf die Hälfte des Volumens ein. Beim Abkühlen auf 0°C bilden sich orangefarbene Kristalle, F_p = 220°C, Ausbeute > 70%. IR (KBr): 2217 st (ν_{NC}); 345 Sch, 336 s-m, 311 s cm⁻¹ (νRhCl₃).

Benzoylisocyanidpentacarbonylchrom (3c):

Zu 30 ml einer THF-Lösung von „Na₂Cr(CO)₅“^[10] wird Benzoylisocyanid in geringem Überschuß (0.75 g, 5.7 mmol) gege-

ben. Nach 1 h bei -10°C wird zur Trockne abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Petroläther extrahiert. Die Extrakte werden auf -50°C abgekühlt. Es scheiden sich ockerfarbene Kristalle ab, die sich im Hochvakuum bei 35°C sublimieren lassen. Gelbe Nadeln, $\text{Fp} = 85^{\circ}\text{C}$, Ausbeute $> 20\%$. IR (Cyclohexan): 2108 ss (ν_{NC}); 2008 s, 1975 st, 1945 ss ($\nu_{\text{Cr(CO)}_5}$); 1712 s cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$).

Eingegangen am 30. Dezember 1974 [Z 178]

- [1] Vgl. aber: K. Bartel u. W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* 86, 588 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 599 (1974).
 [2] W. P. Fehlhammer, unveröffentlicht.
 [3] E. O. Fischer u. R. J. J. Schneider, *J. Organometal. Chem.* 12, P27 (1968).
 [4] E. Kühle, B. Anders u. G. Zumach, *Angew. Chem.* 79, 663 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 649 (1967).
 [5] Die Anwendungsbreite der Methode zur Synthese solcher Isocyanide am Komplex, die auf anderem Weg nicht zugänglich sind, wird gegenwärtig geprüft.
 [6] B. Crociani u. R. L. Richards, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 127.
 [7] R. J. Angelici, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 7516 (1973); M. Kubota u. C. J. Curtis, *Inorg. Chem.* 13, 2277 (1974).
 [8] K. Öfele, *Angew. Chem.* 81, 936 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 916 (1969).
 [9] B. Cetinkaya, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin u. K. Turner, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 851; *J. C. S. Dalton* 1974, 1591.
 [10] Erhältlich durch Bestrahlen (24 h) einer Lösung von 5 g Cr(CO)_6 in 130 ml THF über 150 g Natriumamalgame (1.2 %). Nach R. G. Hayter, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 4376 (1966).

Lithium-tetraphenyl- und -tetramethyl-niccolat(II)

Von Rudolf Taube und Gerd Honymus[*]

Einfache binäre σ -Organynickel(II)-Verbindungen NiR_2 sind im allgemeinen thermisch sehr labil. So zersetzt sich $\text{Ni(CH}_3)_2$ schon unterhalb -100°C [1]. Als beständiger und in Substanz faßbar erwiesen sich bisher nur Verbindungen mit großvolumigen Carbanionen ohne β -ständigen Wasserstoff wie $\text{Ni}[\text{C(C}_6\text{H}_5)_3]_2$ [2] und $\text{Ni}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3]_2$ [3].

Eine beträchtliche Stabilisierung, unabhängig vom Organylrest, ist bekanntlich durch Komplexbildung möglich. So sind bereits zahlreiche σ -Organyl-Komplexe des allgemeinen Typs NiR_2L_n , NiR(X)L_n und cpNiRL_n beschrieben worden[4].

Versuche zur Gewinnung chelatkomplex-stabilisierter Monoorganynickel-Verbindungen führten uns zu den Tetraorganyl-Komplexen $\text{Li}_2[\text{Ni(C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4] \cdot 4\text{THF}$ (1), $\text{Li}_2[\text{Ni(C}_6\text{H}_5)_4] \cdot 4\text{THF}$ (2) und $\text{Li}_2[\text{Ni(CH}_3)_4] \cdot 2\text{THF}$ (3), von denen (2) und (3) die bisher noch nicht isolierbare reine Phenyl- bzw. Methyl-Nickel(II)-Kombination, durch „at“-Komplexbildung stabilisiert, repräsentieren.

[*] Prof. Dr. R. Taube und Dipl.-Chem. G. Honymus
 Sektion Verfahrenscheme der Technischen Hochschule
 „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg
 DDR-42 Merseburg, Geusaer Straße

Zu ihrer Synthese wurde Ni(dpi)_2 [5] ($\text{dpi} = \text{Anion von 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolin}$) bei -78°C in eine Lösung von $\text{LiC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ in Tetrahydrofuran (THF)/Hexan bzw. von LiC_6H_5 oder LiCH_3 in THF/Äther gegeben und das Gemisch unter Erwärmen auf Raumtemperatur bis zur vollständigen Umsetzung geschüttelt (ca. 1–2 h). Aus den braunen Lösungen scheiden sich (1), (2) sowie (3) als glänzende Kriställchen ab, die abfiltriert, gewaschen und aus THF/Hexan – (1) – bzw. THF – (2) und (3) – durch Heißextraktion umkristallisiert wurden[8]. Ausbeute: (1) 65%, (2) 60%, (3) 56%.

Eigenschaften von (1): Beigefarbene Kristalle, ab 90°C Zersetzung unter Dunkelfärbung, löslich in THF. (2): Gelbliche Kristalle, Zersetzung $102\text{--}103^{\circ}\text{C}$, mäßig löslich in THF. Die Protolyse mit Cyclohexanol ergibt (neben THF) Benzol und Biphenyl, die Umsetzung mit Jod in THF unter Verbrauch von 4.15 J/Ni ausschließlich Biphenyl. (3): Goldgelbe, glänzende Kristalle, Zersetzung $129\text{--}130^{\circ}\text{C}$, löslich in Äther, besser in THF. Die Protolyse mit Butanol liefert CH_4 (94%). Die Reaktion mit Jod in THF ergibt unter Verbrauch von 4.1 J/Ni CH_4 (35%), C_2H_6 (64%) und C_2H_4 (1%).

Die stark luft- und feuchtigkeitsempfindlichen neuen Komplexe sind diamagnetisch und demnach planar koordiniert. (1) zeichnet sich gegenüber dem bereits bekannten solvutfreien Kaliumsalz[6] durch bessere Löslichkeit und eine größere Stabilität aus. (2) und (3) zeigen, daß die planare NiC_4 -Koordination nicht nur mit sp^2 , sondern auch mit sp^2 - und sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff realisiert werden kann. Die relativ hohe thermische Beständigkeit, insbesondere der Methylverbindung, widerspricht dem häufig zitierten Chatt-Shaw'schen „ π -Bindungseffekt“[7], dessen Bedeutung für die kinetische Stabilität der Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung vielfach überschätzt wird.

Für die Darstellung von (2) und (3) ist die Wahl eines geeigneten Nickel(II)-Chelatkomplexes als Ausgangsverbindung wesentlich. Mit $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{THF}$ konnten nur ca. 2% (3) neben metallischem Nickel isoliert werden. Daraus geht die große Bedeutung des *Syntheseweges* für Organoübergangsmetallverbindungen hervor, wobei der Erfolg in diesem Fall offenbar auf einer ausreichenden komplexchemischen Stabilisierung der Nickel-Kohlenstoff-Bindung in allen Zwischenstufen der Organylung beruht.

Eingegangen am 28. November 1974 [Z 169]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54712-91-3 / (2): 54688-82-3 / (3): 54688-83-4 /
 Ni(dpi)_2 : 15134-62-0 / $\text{LiC}_2\text{C}_6\text{H}_5$: 4440-01-1 / LiC_6H_5 : 591-51-5 /
 LiCH_3 : 917-54-4.

- [1] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba u. G. Wilke, *Angew. Chem.* 85, 1002 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 943 (1973).
 [2] G. Wilke u. H. Schott, *Angew. Chem.* 78, 592 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 581 (1966).
 [3] G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* 17, 179 (1968).
 [4] D. R. Fahey, *Organometal. Chem. Rev.* 7, 245 (1972).
 [5] M. A. Robinson, S. I. Trotz u. T. J. Hurley, *Inorg. Chem.* 6, 392 (1967).
 [6] R. Nast, *Angew. Chem.* 72, 26 (1960).
 [7] J. Chatt u. B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* 1960, 1718.
 [8] (2) unter vermindertem Druck.