

2058 cm⁻¹ in THF] isoliert, deren Kristalle im Vakuum und im N₂-Strom verwittern.

In Abwesenheit einer blanken Magnesiumoberfläche nimmt L₄Co molekularen Stickstoff nicht auf; Tetrahydrofuran kann nicht durch andere O-Donoren (Ether, Dioxan, Glykoldimethylether) ersetzt werden. Weiterhin nehmen Lösungen von NaCoL₄ oder KCoL₄ in diesen Ethern keinen Stickstoff auf, während Lithium, das wie Magnesium bei Raumtemperatur mit N₂ reagiert, bei der Reduktion von L₄Co den Einbau von N₂-Liganden erlaubt. Der Aktivierung des molekularen Stickstoffs durch reaktive Metalloberflächen muß also eine entscheidende Bedeutung zukommen.

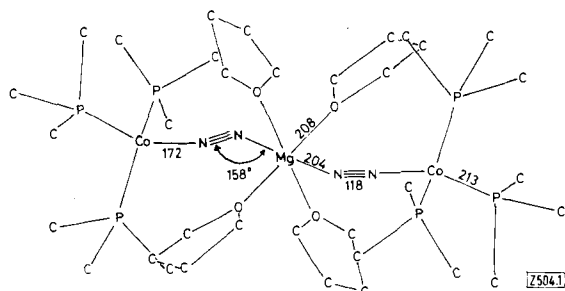
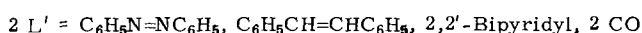
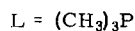
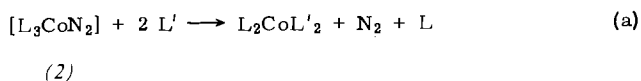


Abb. 1. Kristallstruktur von (1) [5]. Bindungslängen in pm.

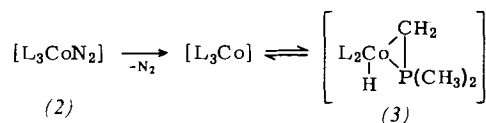
Die Struktur der Verbindung (1) wurde röntgenographisch ermittelt (Abb. 1). (1) ist inversionssymmetrisch gebaut: ein oktaedrisch koordiniertes Magnesiumatom im Zentrum des Komplexes trägt vier äquatoriale Tetrahydrofuran-Liganden. Die axialen Positionen des Koordinationsoktaeders sind von N₂-Gruppen besetzt, die als Brückenliganden zugleich an je eine (Me₃P)₃Co-Einheit gebunden sind. Die Gruppierung Mg—N—N—Co ist am magnesium-ständigen Stickstoff abgewinkelt (158°). Dies deutet ebenso wie der vergleichsweise lange N—N-Abstand (118 pm) auf eine Änderung der Bindungsverhältnisse beim Übergang vom freien zum komplex gebundenen N₂ hin. Die übrigen Bindungslängen und Winkel entsprechen den üblichen Werten^[6].

Die Zusammensetzung von (1) läßt Beziehungen zu einer von K. Jonas aufgefundenen Klasse neuer Alkalimetall-Distickstoff-Komplexe^[7] erkennen, doch enthält (1) im Unterschied zu diesen „end-on“-N₂-Brücken zwischen Übergangsmetall und elektropositivem Hauptgruppenelement.

In weniger polaren Lösungsmitteln (Pentan, Benzol, Toluol) zersetzt sich (1) unter Metallscheidung und Entwicklung von Stickstoff zu L₄Co. Eine frisch hergestellte Lösung (0.1 proz. in Toluol, bei 77 K zum Glas gefroren) weist bereits das EPR-Spektrum des L₄Co^[3] auf. Aber auch verdünnte THF-Lösungen sind paramagnetisch: Ihr EPR-Signal (77 K) ist eine breite Lorentz-Linie (g = 2.059, Halbwertsbreite 160 G), an deren Hochfeld-Abhang vier von acht Hyperfeinlinien (⁵⁷Co, I = 7/2, A^{Co} = 90 G) zu erkennen sind. Wir ordnen dieses Signal dem Distickstoff-tris(trimethylphosphan)cobalt(0) (2) zu, für dessen Existenz in Lösung auch die glatten Substitutionsreaktionen mit π-Acceptorliganden nach Gl. (a) sprechen.



Das IR-Spektrum einer Nujol-Verreibung von (1) deutet darauf hin, daß der N₂-Eliminierung zunächst eine Stabilisierung des L₃Co-Fragments etwa wie in (3) folgt, da die ν(CoH)-Bande auf Kosten der ν(NN)-Bande wächst, woran sich die Bildung von L₄Co anschließt.



Die reversible Auffüllung einer Koordinationslücke am Metall durch C—H-Spaltung eines Trimethylphosphan-Liganden ist ebensowenig ohne Beispiel^[8] wie ein CoCP-Dreiring^[9].

Eingegangen am 22. Juli 1976 [Z 504]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60184-44-3 / (2): 60184-46-5 / (3): 60184-43-2 /
[P(CH₃)₃]₂Co(C₆H₅N=NC₆H₅): 33152-39-5 /
[P(CH₃)₃]₂Co(C₆H₅CH=CHC₆H₅): 60195-78-0 /
[P(CH₃)₃]₂Co(2,2'-Bipyridyl): 60184-47-6 / CoCl₂: 7646-79-9 /
P(CH₃)₃: 594-09-2 / Mg: 7439-95-4 / N₂: 7727-37-9 /
[P(CH₃)₃]₂Co(CO)₂: 60184-45-4.

- [1] a) G. Speier u. L. Marko, Inorg. Chim. Acta 3, 126 (1969); b) M. Aresta, C. F. Nobile, M. Rossi u. A. Sacco, Chem. Commun. 1971, 781; c) D. Sellmann, Angew. Chem. 86, 692 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 639 (1974).
- [2] H.-F. Klein, Angew. Chem. 82, 885 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 903 (1970).
- [3] H.-F. Klein, Angew. Chem. 83, 363 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 343 (1971).
- [4] H.-F. Klein u. H. H. Karsch, Chem. Ber. 108, 944 (1975).
- [5] Datensammlung bei -70°C mit einem SYNTAX-P2₁-Diffraktometer; Lösung der Struktur (R₁ = 0.076) mit dem Strukturlösungsgerät SYNTAX-TXL.
- [6] a) B. R. Davies, N. C. Payne u. J. A. Ibers, Inorg. Chem. 8, 2719 (1969); b) P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. 33, 109 (1971); c) J. Toney u. G. D. Stucky, ibid. 28, 5 (1971); d) G. Huttner, O. Orama u. V. Bejenke, Chem. Ber. 109, 2533 (1976).
- [7] K. Jonas, Angew. Chem. 88, 51 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 47 (1976), zit. Lit.
- [8] H. H. Karsch, H.-F. Klein u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 87, 630 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 637 (1975).
- [9] H. H. Karsch, H.-F. Klein, C. G. Kreiter u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 107, 3692 (1974).

Carbonyl-η-cyclopentadienyl-(4-methylphenylketenyl)-bis(trimethylphosphan)wolfram – ein neuartiges, stabiles Übergangsmetall-substituiertes Keten

Von Fritz R. Kreißl, Albin Frank, Ulrich Schubert, Tassilo L. Lindner und Gottfried Huttner[*][**]

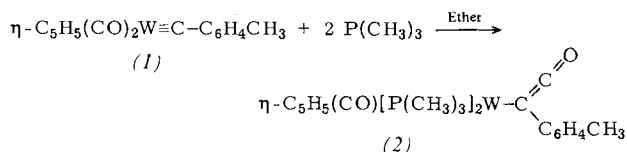
Bei der Umsetzung von Dicarbonyl-η-cyclopentadienyl-(4-methylphenylcarbin)wolfram (1)^[1] mit Trimethylphosphan

[*] Dr. F. R. Kreißl [*], Dipl.-Chem. A. Frank, Dr. U. Schubert, Dipl.-Chem. T. L. Lindner, Doz. Dr. G. Huttner
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[*] Korrespondenzautor.

[**] Die Autoren danken Prof. E. O. Fischer und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

bei -40°C erhielten wir das neuartige Übergangsmetall-substituierte Keten (2).



Die metall-katalysierte Bildung von Keten-Gruppierungen wurde bisher bei der Darstellung von Ketenid-Komplexen der Art $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)^[2] beobachtet. Umsetzungen von Ketenen mit Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen führten dagegen entweder unter Desoxygenierung und/oder Decarbonylierung zu meist mehrkernigen Metallverbindungen^[3] oder zu Dicarbonyl- η -cyclopentadienyl- η -diphenylketenmangan-Komplexen^[4].

Die Verbindung (2) fällt in orangegelben, diamagnetischen Kristallen an, sie löst sich in Dichlormethan, aber nicht in *n*-Pentan. Bei Raumtemperatur wird in Lösung rasch ein Phosphanligand abgespalten. Zusammensetzung und Struktur des neuen Ketens (2)^[5] wurden durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren, sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse^[6] (Abb. 1) gesichert.

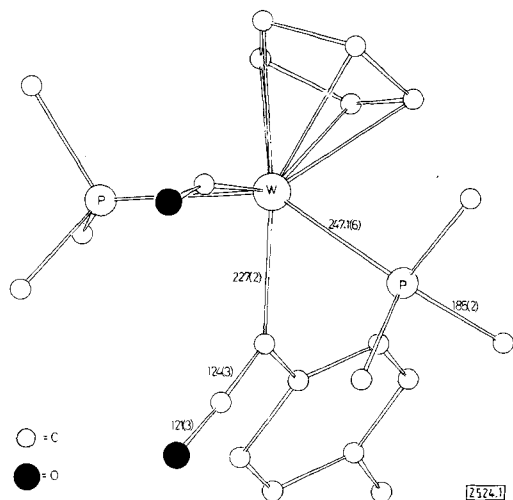


Abb. 1. Struktur des Ketens (2).

Die $\text{W}-\text{C}_{\text{Keten}}$ -Bindung ist mit 227(2)pm als Einfachbindung anzusehen (zum Vergleich: $\text{W}-\text{C}_{\text{Phenyl}}$ in $\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{C}_6\text{H}_5$; 232 pm^[7]). Die Längen der $\text{C}=\text{C}$ - und $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindungen im Keten weichen nicht signifikant von den Daten des freien Ketens [131(1) bzw. 116(1)pm^[8]] ab. Der Wolfram-Phosphor-Abstand ist mit 247.1(6)pm kürzer als die Summe der Einfachbindungsradien (W ca. 159 pm^[9], P 110 pm^[10]). Die weiteren Abstände und Winkel in (2) entsprechen den üblichen Werten.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff und in wasserfreien ($\text{Na}, \text{P}_4\text{O}_{10}$), N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. 1.02 g (2.5 mmol) (1) werden in 30 ml Ether gelöst und bei -40°C mit 0.5 g (6.6 mmol) Trimethylphosphan^[11] versetzt. Man rührt 36 Stunden, wobei aus der anfangs rotorangen Lösung orangegelbe Kristalle ausfallen. Man dekantiert, kristallisiert aus Dichlormethan/Pentan um, wäscht dreimal mit 25 ml gekühltem Pentan und trocknet schließlich 10 Stunden bei -30°C im Hochvakuum. Orangegelbe Kristalle, Ausbeute 86% bezogen auf (1).

Eingegangen am 29. Juli 1976 [Z 524]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60260-15-3 / (2): 60270-32-8.

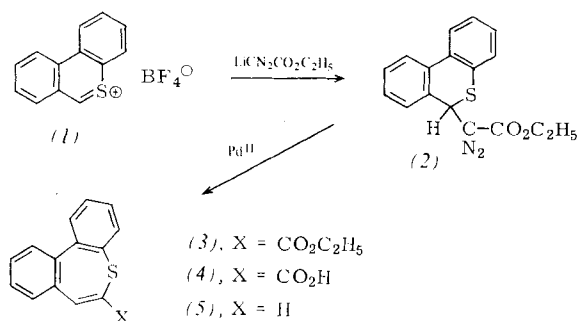
- [1] E. O. Fischer, T. L. Lindner u. F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 112, C27 (1976).
- [2] E. T. Blues, D. Bryce-Smith, I. W. Lawton u. G. D. Wall, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 513; Gold Bull. 9, 71 (1976).
- [3] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, Chem. Commun. 1966, 444; J. Chem. Soc. (A) 1968, 1282.
- [4] W. A. Herrmann, Angew. Chem. 86, 345 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 335 (1974).
- [5] Analoge Phenyl- und 4-Methoxyphenyl-ketene wurden ebenfalls dargestellt und charakterisiert.
- [6] 1609 Strukturfaktoren, ($I > 3.1\sigma$, $\mu = 57 \text{ cm}^{-1}$; Syntex P21/XTL) $R_1 = 0.05$; monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.69 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $a = 1272.5$, $b = 1477.5$, $c = 1522.4 \text{ pm}$, $\beta = 129.6^\circ$, $V = 2207.10^6 \text{ pm}^3$.
- [7] V. A. Semion u. Y. T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim. 9, 1046 (1968).
- [8] A. P. Cox, L. F. Thomas u. J. Sheridan, Spectrochim. Acta 15, 542 (1959).
- [9] A. J. Bennett u. K. A. Simpson, J. Am. Chem. Soc. 93, 7156 (1971).
- [10] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [11] W. Wolfsberger u. H. Schmidbaur, Syn. React. Inorg. Metal. Org. Chem. 4, 149 (1974).

Neuer synthetischer Zugang zum Thiepin-System. – Benzo[d]thiepin und Dibenzo[bd]thiepin

Von Kazuhiro Nakasuji, Koichi Kawamura, Toshio Ishihara und Ichiro Murata^[*]

Wegen der leichten Abspaltbarkeit des Schwefelatoms sind für Thiepin-Synthesen nur Verfahren brauchbar, bei denen sich die Thiepin-Bildung unter äußerst milden Bedingungen vollzieht. Wir haben kürzlich Benzo[b]thiepin^[1] durch Rh(I)-katalysierte Isomerisierung des valenzisomeren 6-Thiatetracyclo[5.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]undeca-1(7),8,10-triens^[2] unter milden Bedingungen darstellen können. Uns gelang jetzt die Synthese von Benzo[d]thiepin und Dibenzo[bd]thiepin.

Das leicht zugängliche Dibenzothiopyrylium-tetrafluoroborat (1)^[3] reagiert mit Ethyl-lithiodiazoacetat^[4] bei -120°C in Diethylether/Tetrahydrofuran (1:1) zur Diazoverbindung (2) [gelbes Öl, Ausbeute 32%]. Versetzt man diese bei 0°C in Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff (1:2) mit dimerem π -Allylpalladium-chlorid (5 Mol-%) und läßt das Gemisch zwei Stunden bei Raumtemperatur stehen, so bildet sich quantitativ das 6-(Ethoxycarbonyl)dibenzo[bd]thiepin (3)^[5] als blaßgelbes Öl, das anhand seiner Spektren identifiziert wurde. Obwohl (3) das Thiepin-Gerüst enthält, ist es eine stabile Verbindung und wandelt sich selbst bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Triphenylphosphan nicht in 9-(Ethoxycarbonyl)phenanthren um. Alkalische Hydrolyse von (3) ergibt die freie Säure (4) [blaßgelbe Plättchen, $\text{Fp} = 220^{\circ}\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 93%].



[*] Dr. K. Nakasuji, K. Kawamura, T. Ishihara, Prof. Dr. I. Murata [†]
Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

[†] Korrespondenzautor.