

2058 cm<sup>-1</sup> in THF] isoliert, deren Kristalle im Vakuum und im N<sub>2</sub>-Strom verwittern.

In Abwesenheit einer blanken Magnesiumoberfläche nimmt L<sub>4</sub>Co molekularen Stickstoff nicht auf; Tetrahydrofuran kann nicht durch andere O-Donoren (Ether, Dioxan, Glykoldimethylether) ersetzt werden. Weiterhin nehmen Lösungen von NaCoL<sub>4</sub> oder KCoL<sub>4</sub> in diesen Ethern keinen Stickstoff auf, während Lithium, das wie Magnesium bei Raumtemperatur mit N<sub>2</sub> reagiert, bei der Reduktion von L<sub>4</sub>Co den Einbau von N<sub>2</sub>-Liganden erlaubt. Der Aktivierung des molekularen Stickstoffs durch reaktive Metallocberflächen muß also eine entscheidende Bedeutung zukommen.

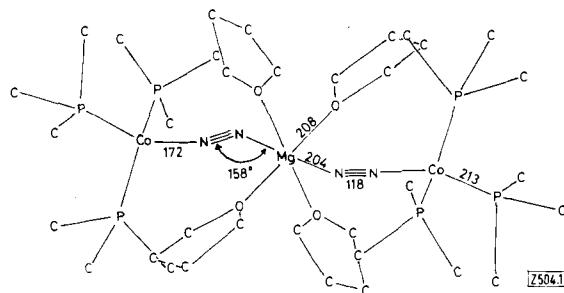
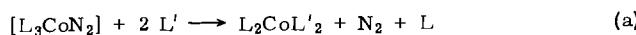


Abb. 1. Kristallstruktur von (1) [5]. Bindungslängen in pm.

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 N<sub>2</sub>-Gruppen besetzt, die als Brückengliganden zugleich an je eine (Me<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Co-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 N<sub>2</sub> hin. Die übrigen Bindungslängen und Winkel entsprechen den üblichen Werten<sup>[6]</sup>.

Die Zusammensetzung von (1) läßt Beziehungen zu einer von K. Jonas aufgefundenen Klasse neuer Alkalimetall-Distickstoff-Komplexe<sup>[7]</sup> erkennen, doch enthält (1) im Unterschied zu diesen „end-on“-N<sub>2</sub>-Brücken zwischen Übergangsmetall und elektropositivem Hauptgruppenelement.

In weniger polaren Lösungsmitteln (Pentan, Benzol, Toluol) zersetzt sich (1) unter Metallabscheidung und Entwicklung von Stickstoff zu L<sub>4</sub>Co. Eine frisch hergestellte Lösung (0.1 proz. in Toluol, bei 77 K zum Glas gefroren) weist bereits das EPR-Spektrum des L<sub>4</sub>Co<sup>[3]</sup> 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 (<sup>57</sup>Co, I = 7/2, A<sup>Co</sup> = 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.

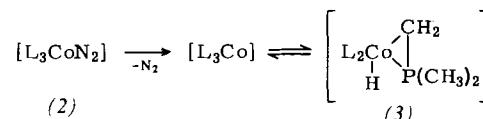


(2)

$$\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$$

$$2 \text{L}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5, 2,2'\text{-Bipyridyl}, 2 \text{CO}$$

Das IR-Spektrum einer Nujol-Verreibung von (1) deutet darauf hin, daß der N<sub>2</sub>-Eliminierung zunächst eine Stabilisierung des L<sub>3</sub>Co-Fragments etwa wie in (3) folgt, da die ν(CoH)-Bande auf Kosten der ν(NN)-Bande wächst, woran sich die Bildung von L<sub>4</sub>Co anschließt.



$$\nu(\text{NN}) = 2064 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{CoH}) = 1830 \text{ cm}^{-1} \text{ (br)}$$

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

Eingegangen am 22. Juli 1976 [Z 504]

#### CAS-Registry-Nummern:

- (1): 60184-44-3 / (2): 60184-46-5 / (3): 60184-43-2 /
- [P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Co(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 33152-39-5 /
- [P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Co(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 60195-78-0 /
- [P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Co(2,2'-Bipyridyl): 60184-47-6 / CoCl<sub>2</sub>: 7646-79-9 /
- P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 594-09-2 / Mg: 7439-95-4 / N<sub>2</sub>: 7727-37-9 /
- [P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Co(CO)<sub>2</sub>: 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 SYNTEX-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer; Lösung der Struktur ( $R_1 = 0.076$ ) mit dem Strukturlösungsgerät SYNTEX-XTL.
- [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<sup>[+][\*\*]</sup>

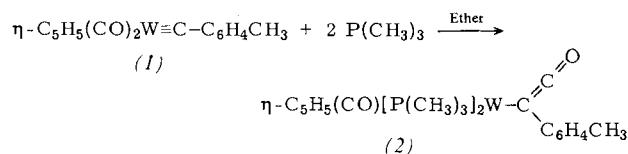
Bei der Umsetzung von Dicarbonyl-η-cyclopentadienyl-(4-methylphenylcarbin)wolfram (1)<sup>[1]</sup> mit Trimethylphosphan

[+] Dr. F. R. Kreißl [<sup>1</sup>], 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  $-40^{\circ}\text{C}$  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  $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ )<sup>[2]</sup> beobachtet. Umsetzungen von Ketenen mit Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen führten dagegen entweder unter Desoxygenierung und/oder Decarbonylierung zu meist mehrkernigen Metallverbindungen<sup>[3]</sup> oder zu Dicarbonyl- $\eta$ -cyclopentadienyl- $\eta$ -diphenylketenmangan-Komplexen<sup>[4]</sup>.

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

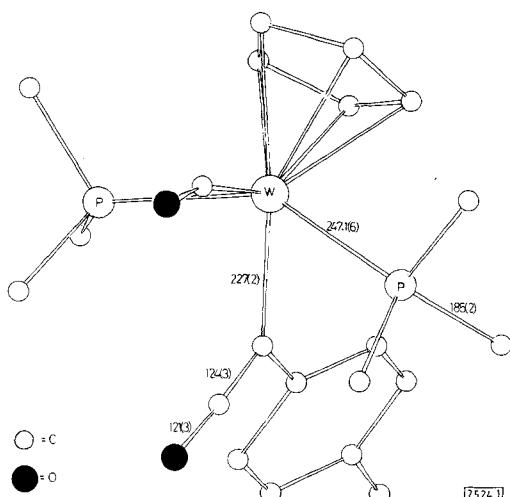


Abb. 1. Struktur des Ketens (2).

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<sup>[7]</sup>). 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<sup>[8]</sup>] ab. Der Wolfram-Phosphor-Abstand ist mit 247.1(6) pm kürzer als die Summe der Einfachbindungsradien (W ca. 159 pm<sup>[9]</sup>, P 110 pm<sup>[10]</sup>). Die weiteren Abstände und Winkel in (2) entsprechen den üblichen Werten.

#### Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff und in wasserfreien ( $\text{Na}, \text{P}_4\text{O}_{10}$ ),  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. 1.02 g (2.5 mmol) (1) werden in 30 ml Ether gelöst und bei  $-40^{\circ}\text{C}$  mit 0.5 g (6.6 mmol) Trimethylphosphan<sup>[11]</sup> versetzt. Man röhrt 36 Stunden, wobei aus der anfangs rotorangen Lösung orangegelbe Kristalle ausfallen. Man dekantiert, kristallisiert aus Dichlormethan/Pantan um, wäscht dreimal mit 25 ml gekühltem Pantan und trocknet schließlich 10 Stunden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  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.

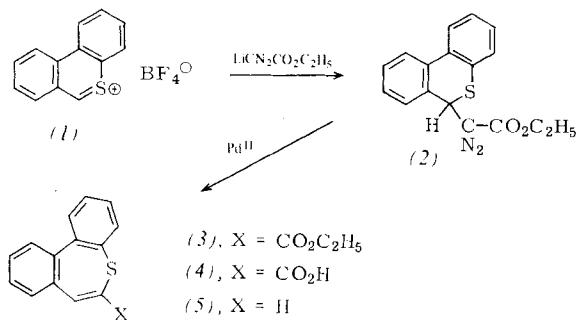
- [1] E. O. Fischer, T. L. Lindner u. F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 112, C27 (1976).
- [2] E. T. Blues, D. Bryce-Smith, J. W. Lawton u. G. D. Wall, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 513; Gold Bull. 9, 71 (1976).
- [3] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, Chem. Commun. 1966, 444; J. Chem. Soc. (A) 1968, 1282.
- [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,  $(I > 3.1 \sigma, \mu = 57 \text{ cm}^{-1}$ ; Syntax P21/XTL)  $R_1 = 0.05$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.69 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $a = 1272.5$ ,  $b = 1477.5$ ,  $c = 1522.4 \text{ pm}$ ,  $\beta = 129.6^\circ$ ,  $V = 2207.10^6 \text{ pm}^3$ .
- [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 Nakasugi, Koichi Kawamura, Toshio Ishihara und Ichiro Murata<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup> durch Rh(I)-katalysierte Isomerisierung des valenzisomeren 6-Thiatetracyclo[5.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]undeca-1(7),8,10-triens<sup>[2]</sup> unter milden Bedingungen darstellen können. Uns gelang jetzt die Synthese von Benzo[*d*]thiepin und Dibenzo[*bd*]thiepin.

Das leicht zugängliche Dibenzothiopyrylium-tetrafluoroborat (1)<sup>[3]</sup> reagiert mit Ethyl-lithiodiazoacetat<sup>[4]</sup> bei  $-120^{\circ}\text{C}$  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  $\pi$ -Allylpalladium-chlorid (5 Mol-%) und läßt das Gemisch zwei Stunden bei Raumtemperatur stehen, so bildet sich quantitativ das 6-(Ethoxycarbonyl)dibenzo[*bd*]thiepin (3)<sup>[5]</sup> 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,  $F_p = 220^{\circ}\text{C}$  (Zers.), Ausbeute 93 %].



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

[+] Korrespondenzautor.