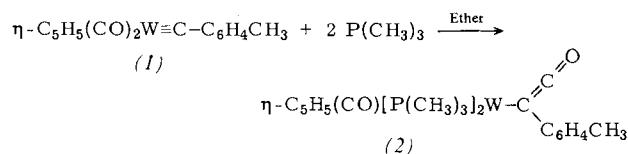


bei -40°C erhielten wir das neuartige Übergangsmetall-substituierte Keten (2).



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*-Pantan. 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.

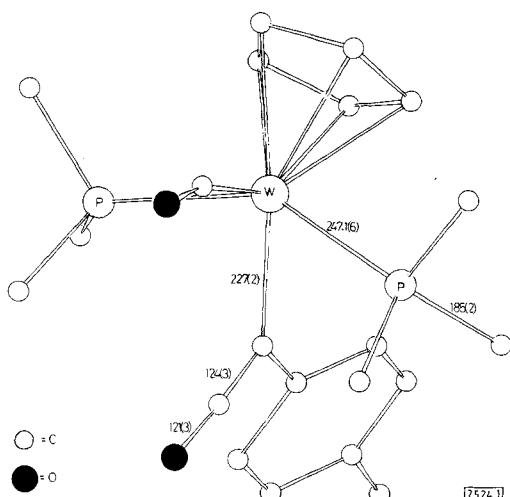


Abb. 1. Struktur des Ketens (2).

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 (Na, P_4O_{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 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°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.

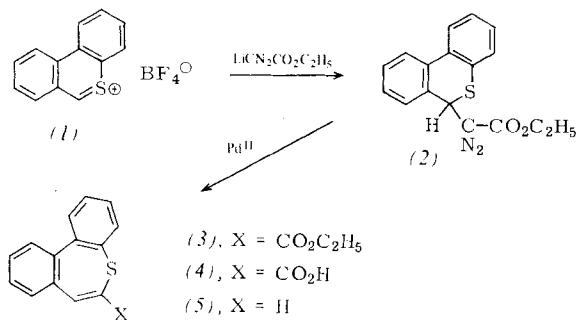
- [1] E. O. Fischer, T. L. Lindner u. F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 112, C27 (1976).
- [2] E. T. Blues, D. Bryce-Smith, J. W. Lawton u. G. D. Wall, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 513; Gold Bull. 9, 71 (1976).
- [3] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, Chem. Commun. 1966, 444; J. Chem. Soc. (A) 1968, 1282.
- [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 $P2_1/c$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.69 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $a = 1272.5$, $b = 1477.5$, $c = 1522.4$ pm, $\beta = 129.6^\circ$, $V = 2207.10^6$ 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 Nakasaji, 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, $F_p = 220^{\circ}\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 93 %].

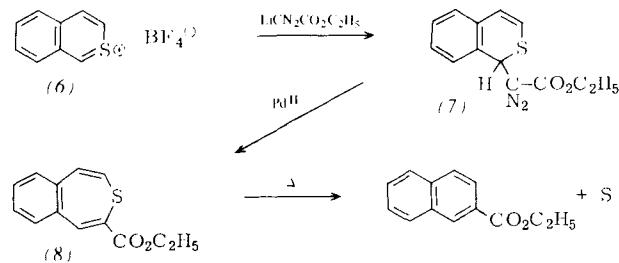


[*] Dr. K. Nakasaji, K. Kawamura, T. Ishihara, Prof. Dr. I. Murata [+] Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

[+] Korrespondenzautor.

Decarboxylierung von (4) mit Kupfer in Chinolin bei 150°C (30 min) führt mit 60% Ausbeute zum freien Dibenzo[*bd*]thiepin (5), das in Form farbloser Plättchen ($F_p = 82$ bis 83°C) kristallisiert und bei eintägiger Thermolyse in siedendem Xylol mit Triphenylphosphan Phenanthren ergibt.

Die Anwendbarkeit der Ringerweiterungsreaktion auf andere Systeme zeigt die Umsetzung der aus Benzothiopyrylium-tetrafluoroborat (6)^[6] erhaltenen Diazoverbindung (7) [gelbes Öl, Ausbeute 53 %]. Läßt man (7) allerdings unter den gleichen Bedingungen wie (2) mit dimerem π -Allylpalladiumchlorid reagieren, so entsteht Ethyl- β -naphthoat. Behandelt man (7) dagegen mit dem Palladium-Katalysator zwei Stunden bei -10°C und chromatographiert anschließend bei



-40°C mit Diethylether (1:10) an einer Kieselgelsäule, die mit 6 % Wasser deaktiviert wurde, so erhält man (8) als blaßgelbes Öl, das anhand seiner ¹H-NMR-Daten identifiziert wurde. Bei 24°C bildet sich aus (8) mit einer

Tabelle 1. Spektraldaten der Verbindungen (2), (3), (5), (7) und (8).

(2): IR (CCl₄): $\nu_{C=O} = 1690\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{N_2} = 2080$; ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.23$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 4.18 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 4.97 (s, 1H), 7.1–7.5 (m, 6H), 7.6–7.8 (m, 2H).

(3): IR (ohne Lösungsmittel): $\nu_{C=O} = 1710\text{ cm}^{-1}$; UV (Cyclohexan): $\lambda_{max} = 213\text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.33$), 245 (4.41), 260 (s, 4.29), 346 (3.41); ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.35$ (t, $J = 8.0$ Hz, 3H), 4.33 (q, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.07 (s, 1H), 7.2–7.7 (m, 8H).

(5): UV (Cyclohexan): $\lambda_{max} = 213\text{ nm}$ (s, $\log \epsilon = 4.39$), 229 (4.48), 260 (s, 4.15), 300 (s, 3.06); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = AB$ -q 6.57 und 7.00 ($J_{AB} = 9.0$ Hz), 7.2–7.6 (m, 8H).

(7): IR (CCl₄): $\nu_{C=O} = 1690\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{N_2} = 2080$; ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.27$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 4.21 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 5.00 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 6.39 (dd, $J = 9.5$, 1.8 Hz, 1H), 6.61 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 7.2 (m, 4H).

(8): ¹H-NMR (-60°C, CDCl₃+CCl₄): $\delta = 1.30$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 4.31 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), AB-q 6.07 und 6.93 ($J_{AB} = 9.0$ Hz), 8.00 (s, 1H), 7.3 (m, 4H).

¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten Halbwertszeit von 54 min durch Schwefelabspaltung Naphthalin.

Eingegangen am 16. Juli 1976 [Z 498]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 59991-94-5 / (2): 59991-95-6 / (3): 59991-96-7 / (4): 59991-97-8 / (5): 220-07-5 / (6): 3481-78-5 / (7): 59991-98-9 / (8): 59991-99-0.

[1] I. Murata, T. Tatsuoka u. Y. Sugihara, Angew. Chem. 86, 161 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 142 (1974).

[2] I. Murata, T. Tatsuoka u. Y. Sugihara, Tetrahedron Lett. 1973, 4261; 1974, 199; C. Kabuto, T. Tatsuoka, I. Murata u. Y. Kitahara, Angew. Chem. 86, 738 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 669 (1974).

[3] A. Lüttringhaus u. A. Kolb, Z. Naturforsch. 16b, 762 (1961).

[4] U. Schölkopf u. H. Frasnelli, Angew. Chem. 82, 291 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 301 (1970).

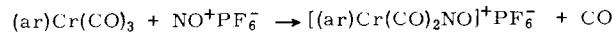
[5] Die Verbindungen (3), (4) und (5) ergaben befriedigende Elementaranalysen. Verbindung (8) ließ sich infolge ihrer thermischen Instabilität nicht analysieren.

[6] C. C. Price, M. Hori, T. Parasarm u. H. Polk, J. Am. Chem. Soc. 85, 2278 (1963).

Umsetzungen von Arenetricarbonylchrom-Komplexen mit Nitrosylchlorid^[**]

Von Max Herberhold und Wolfgang Bernhagen^[*]

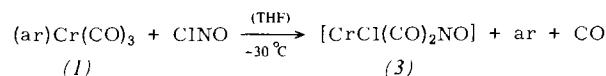
Nach Untersuchungen von Connelly et al.^[1, 2] reagieren Komplexe vom Typ (ar)Cr(CO)₃ (1) mit Nitrosyl-hexafluorophosphat (in Methanol/Toluol, Nitromethan oder flüssigem Schwefeldioxid) unter Substitution eines CO-Liganden zu gelben, luftbeständigen Salzen:



(1)

$ar = C_6H_nMe_{6-n}$ ($n = 3$ –6)

Wir fanden, daß die entsprechende Reaktion mit Nitrosylchlorid (in Tetrahydrofuran oder Methylenchlorid) bei Raumtemperatur zu vollständiger Decarbonylierung von (1) führt; eine Charakterisierung der paramagnetischen, NO-haltigen Produkte ($\nu(N\equiv O)$ 1852 bzw. 1710 cm⁻¹) gelang bisher nicht. Unterhalb -30°C entstehen jedoch intensiv rote Lösungen, die als Hauptbestandteil reaktive Komplexfragmente des Typs [CrCl(CO)₂NO] (3) enthalten:

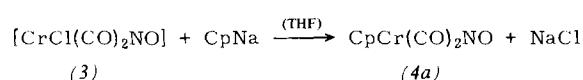


$ar = \text{Benzol, Mesitylen, Hexamethylbenzol, Cycloheptatrien, } p\text{-subst. Toluol } X-C_6H_4-Me \text{ (X = F, OMe, NMe}_2\text{)}$

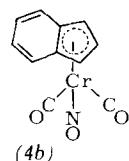
Zusammensetzung und präparative Bedeutung der – vermutlich solvens-stabilisierten – Komplexfragmente (3) ergeben sich aus folgenden Befunden:

1. Die THF-Lösungen von (3) zeigen im IR-Spektrum bei -30°C stets die gleichen Absorptionen einer Dicarbonylnitrosyl-Gruppierung ($\nu(C\equiv O)$ 2024 und 1942, $\nu(N\equiv O)$ 1681 cm⁻¹); die Frequenzen sind von der Art des Ausgangskomplexes (1) unabhängig. Das bedeutet, daß der π -gebundene Aren-Ligand (ar) bei der Reaktion von (1) mit ClNO vom Metall abgespalten wird. Beim Erwärmen der Lösungen auf +20°C verschwinden die Cr(CO)₂NO-Absorptionen; gleichzeitig wird CO freigesetzt^[3].

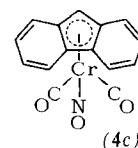
2. Bei Zugabe von festem Cyclopentadienylnatrium zur roten THF-Lösung von (3) entsteht der bekannte orangefarbene Komplex CpCr(CO)₂NO (4a)^[4] in etwa 40 % Ausbeute:



Die analogen Umsetzungen mit Lösungen von Indenyl- und Fluorenyllithium führen zu den neuen Komplexen (4b) bzw. (4c) in etwa 20–40 % Ausbeute:



$\nu(C\equiv O)$ 2019, 1946
 $\nu(N\equiv O)$ 1699 cm⁻¹ (Benzol)



$\nu(C\equiv O)$ 2014, 1942
 $\nu(N\equiv O)$ 1697 cm⁻¹ (Benzol)

[*] Doz. Dr. M. Herberhold und Dr. W. Bernhagen
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.