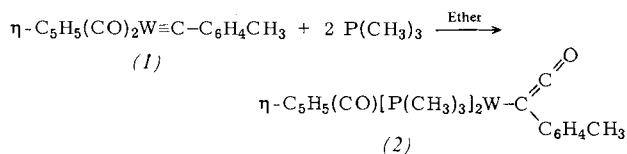


bei -40°C erhielten wir das neuartige Übergangsmetall-substituierte Keten (2).



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.

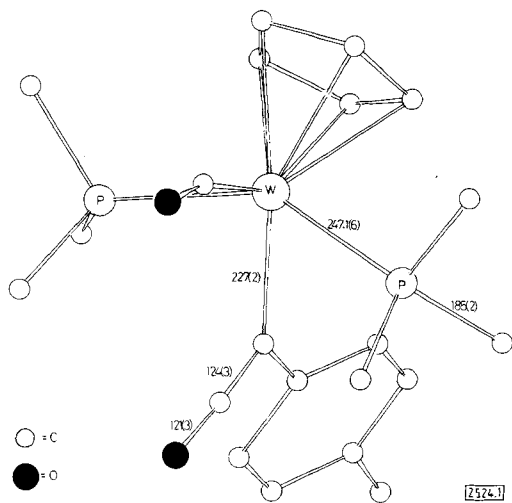


Abb. 1. Struktur des Ketens (2).

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.

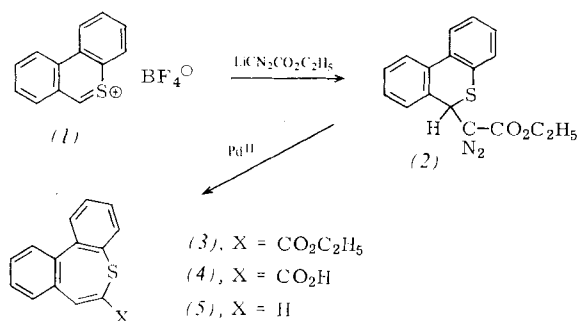
- [1] E. O. Fischer, T. L. Lindner u. F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 112, C27 (1976).
- [2] E. T. Blues, D. Bryce-Smith, I. W. Lawton u. G. D. Wall, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 513; Gold Bull. 9, 71 (1976).
- [3] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, Chem. Commun. 1966, 444; J. Chem. Soc. (A) 1968, 1282.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

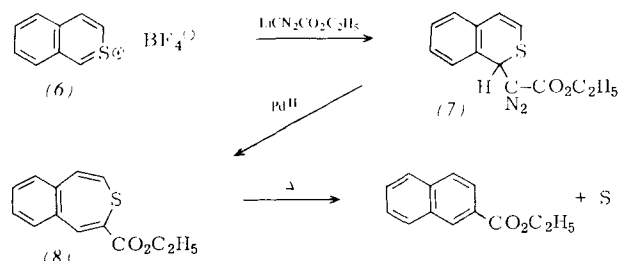


[*] Dr. K. Nakasuji, K. Kawamura, T. Ishihara, Prof. Dr. I. Murata [†]
Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

[†] Korrespondenzautor.

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 (Fp = 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: Petrolether (1:10) an einer Kieselgelsäule, die mit 6% Wasser desaktiviert 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): $\nu_{\text{C=O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{N}_2} = 2080$; 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): $\nu_{\text{C=O}} = 1710 \text{ cm}^{-1}$; UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 213 \text{ nm}$ (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): $\lambda_{\text{max}} = 213 \text{ nm}$ (s, log $\epsilon = 4.39$), 229 (4.48), 260 (s, 4.15), 300 (s, 3.06); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = \text{AB-q } 6.57 \text{ und } 7.00$ ($J_{\text{AB}} = 9.0 \text{ Hz}$), 7.2–7.6 (m, 8H).

(7): IR (CCl₄): $\nu_{\text{C=O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{N}_2} = 2080$; 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 ($J_{\text{AB}} = 9.0 \text{ Hz}$), 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:

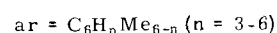
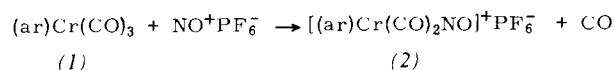
(1): 59991-94-5 / (2): 59991-95-6 / (3): 59991-96-7 / (4): 59991-97-8 / (5): 220-07-5 / (6): 3481-78-5 / (7): 59991-98-9 / (8): 59991-99-0.

- [1] I. Murata, T. Tatsuo, u. Y. Sugihara, Angew. Chem. 86, 161 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 142 (1974).
- [2] I. Murata, T. Tatsuo, u. Y. Sugihara, Tetrahedron Lett. 1973, 4261; 1974, 199; C. Kabuto, T. Tatsuo, 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. Schöllkopf 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).

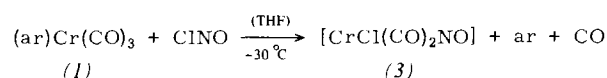
Umsetzungen von Arentricarbonylchrom-Komplexen mit Nitrosylchlorid^[**]

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:



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 ($\nu(\text{N}=\text{O})$ 1852 bzw. 1710 cm^{-1}) gelang bisher nicht. Unterhalb -30°C entstehen jedoch intensiv rote Lösungen, die als Hauptbestandteil reaktive Komplexfragmente des Typs $[\text{CrCl}(\text{CO})_2\text{NO}]$ (3) enthalten:

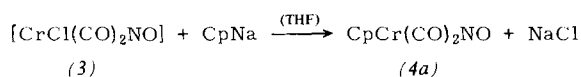


ar = Benzol, Mesitylen, Hexamethylbenzol, Cycloheptatrien, p-subst. Toluol X-C₆H₄-Me (X = F, OMe, NMe₂)

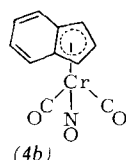
Zusammensetzung und präparative Bedeutung der – vermutlich solvens-stabilisierten – Komplexfragmente (3) ergeben sich aus folgenden Befunden:

1. Die THF-Lösungen von (3) zeigen im IR-Spektrum bei -30°C stets die gleichen Absorptionen einer Dicarbonylnitrosyl-Gruppierung ($\nu(\text{C}=\text{O})$ 2024 und 1942, $\nu(\text{N}=\text{O})$ 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 $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$ -Absorptionen; gleichzeitig wird CO freigesetzt^[3].

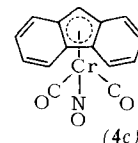
2. Bei Zugabe von festem Cyclopentadienylnatrium zur roten THF-Lösung von (3) entsteht der bekannte orangefarbene Komplex $\text{CpCr}(\text{CO})_2\text{NO}$ (4a)^[4] in etwa 40% Ausbeute:



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



$\nu(\text{C}=\text{O})$ 2019, 1946
 $\nu(\text{N}=\text{O})$ 1699 cm^{-1} (Benzol)



$\nu(\text{C}=\text{O})$ 2014, 1942
 $\nu(\text{N}=\text{O})$ 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.