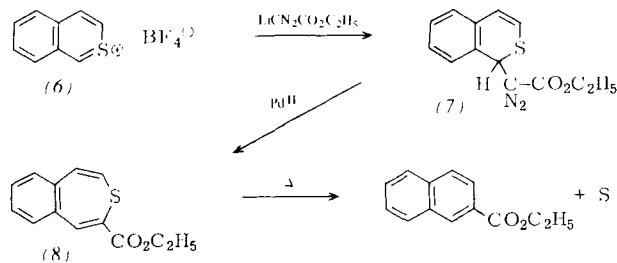


Decarboxylierung von (4) mit Kupfer in Chinolin bei 150°C (30 min) führt mit 60% Ausbeute zum freien Dibenzo[*bd*]thiepin (5), das in Form farbloser Plättchen ($F_p = 82$ bis 83°C) kristallisiert und bei eintägiger Thermolyse in siedendem Xylol mit Triphenylphosphan Phenanthren ergibt.

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).

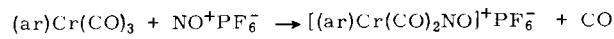
[5] Die Verbindungen (3), (4) und (5) ergaben befriedigende Elementaranalysen. Verbindung (8) ließ sich infolge ihrer thermischen Instabilität nicht analysieren.

[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^[*]

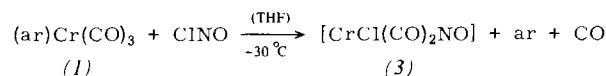
Nach Untersuchungen von Connelly et al.^[1, 2] reagieren Komplexe vom Typ (ar)Cr(CO)₃ (1) mit Nitrosyl-hexafluorophosphat (in Methanol/Toluol, Nitromethan oder flüssigem Schwefeldioxid) unter Substitution eines CO-Liganden zu gelben, luftbeständigen Salzen:



(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:

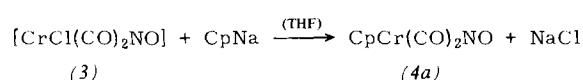


$ar = \text{Benzol, Mesitylen, Hexamethylbenzol, Cycloheptatrien, } p\text{-subst. Toluol } X-C_6H_4-Me \text{ (X = F, OMe, NMe}_2\text{)}$

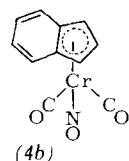
Zusammensetzung und präparative Bedeutung der – vermutlich solvens-stabilisierten – Komplexfragmente (3) ergeben sich aus folgenden Befunden:

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].

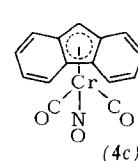
2. Bei Zugabe von festem Cyclopentadienylnatrium zur roten THF-Lösung von (3) entsteht der bekannte orangefarbene Komplex CpCr(CO)₂NO (4a)^[4] in etwa 40 % Ausbeute:



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, 1942
 $\nu(N\equiv O)$ 1699 cm⁻¹ (Benzol)



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

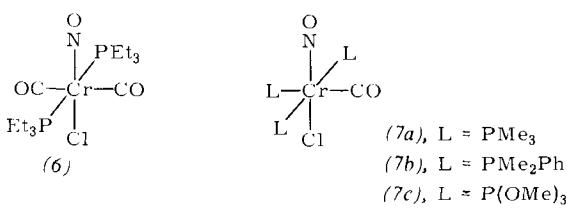
[*] Doz. Dr. M. Herberhold und Dr. W. Bernhagen
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

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

In beiden Fällen ist eine *pentahapto*-Koordination des π -gebundenen Liganden anzunehmen, wie sie auch für die isoelektronischen Komplexe Indenyl- und Fluorenyl-tricarbonylmangan postuliert wurde^[5].

Bei der Reaktion der roten THF-Lösung von (3) mit N- oder P-haltigen Zweielektronenliganden (L) werden diamagnetische Komplexe erhalten, die sich von einer bisher nicht bekannten Stammverbindung *trans*-[CrCl(CO)₄NO] ableiten. Mit Pyridin (py) bildet sich CrCl(CO)₂(py)₂NO (5), das *cis*-ständige CO-Liganden enthält. Ähnliche Addukte mit *cis*-Dicarbonyl-Gruppierung entstehen auch mit zweizähnigen Chelatliganden wie 2,2'-Bipyridyl (bpy) oder Ethylenbis(diphenylphosphan) (diphos).

Hingegen führt die Reaktion der THF-Lösung von (3) mit einzähnigen P-haltigen Liganden entweder zu *trans*-Dicarbonyl- oder zu Monocarbonyl-Komplexen. Im gelben Komplex des Triethylphosphans, CrCl(CO)₂(PEt₃)₂NO (6), müssen aufgrund des IR-Spektrums (Tabelle 1) die beiden CO-Liganden und aufgrund des ³¹P-NMR-Spektrums (Singulett bei $\delta = 35.02$ ppm)^[6] die beiden PEt₃-Liganden jeweils *trans*-ständig zueinander angeordnet sein (Symmetrie C_{2v})^[7].



Mit einem Überschuß an Trimethylphosphan, Dimethylphenylphosphan sowie Trimethylphosphit lassen sich Verbindungen des Typs *mer*-[CrCl(CO)L₃(NO)] (7) erhalten. Die meridionale Konfiguration folgt aus dem ³¹P-NMR-Spektrum^[6], das ein AB₂-Muster zeigt (z.B. (7c): $\delta(A) = 166.5$, $\delta(B) = 173.3$ ppm; $J_{AB} = 89$ Hz); von den drei Strukturalternativen sollte die mit *trans*-Stellung von Cl- und NO-Ligand bevorzugt sein.

Tabelle 1. Charakteristische IR-Absorptionen (in THF-Lösung).

Komplex	Farbe	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [cm ⁻¹]	$\nu(\text{N}\equiv\text{O})$ [cm ⁻¹]	
CrCl(CO) ₂ (py) ₂ NO	(5) gelb	2033	1955	1669
CrCl(CO) ₂ (bpy)NO	rotbraun	2033	1951	1684 [a]
CrCl(CO) ₂ (diphos)NO	braungelb	2029	1968	1676
CrCl(CO) ₂ (PEt ₃) ₂ NO	(6) gelb		1949	1658
CrCl(CO)(PEt ₃) ₃ NO	(7a) braungelb		1921	1627
CrCl(CO)(PMe ₂ Ph) ₃ NO	(7b) orangegelb		1922	1627
CrCl(CO)[P(OMe) ₃] ₃ NO	(7c) gelb		1969	1662

[a] Die Bande ist etwas aufgespalten.

Arbeitsvorschrift^[8]:

Zur Lösung von (Mesitylen)Cr(CO)₃ (0.93 g, 3.63 mmol) in 60 ml THF wird bei -78°C eine THF-Lösung von ClNO (6 ml, 3.24 mmol) getropft; unter Rotfärbung und Gasentwicklung entsteht eine Lösung der reaktiven Zwischenstufe (3).

Dicarbonyl(indenyl)nitrosylchrom (4b): Zur THF-Lösung von (3) gibt man bei -78°C eine Lösung von 7 mmol Indenyl-lithium (dargestellt aus Inden und CH₃Li bei -30°C in Et₂O). Nach Aufstauen wird bei Raumtemperatur 2 h weitergerührt, filtriert, aus dem Rückstand des zur Trockne eingeengten Filtrats (4b) mit Pentan herausgelöst und durch Chromatographie (Al₂O₃/Pantan) sowie durch zweimaliges Umkristallisieren aus Pentan gereinigt. Rotgoldene Blättchen, Fp=41-42°C (unter N₂); Ausbeute 0.28 g (34.1 %).

Carbonylchloronitrosyl/[mer-tris(trimethylphosphit)] chrom (7c): Zur THF-Lösung von (3) gibt man bei -78°C 2 ml (16.9 mmol) P(OMe)₃ und röhrt ohne Kühlung ca. 10 h. Aus dem Rückstand der filtrierten Reaktionslösung wird (7c) mit CH₂Cl₂ herausgelöst und durch Chromatographie (Al₂O₃/CH₂Cl₂) gereinigt. Gelbe Kristalle aus CH₂Cl₂/Pantan (-78°C), Fp=81°C (unter N₂); Ausbeute 0.51 g (30.1 %).

Eingegangen am 24. Mai 1976 [Z 510]

CAS-Registry-Nummern:

- (1) (ar = Benzol): 12082-08-5 / (1) (ar = Mesitylen): 12129-67-8 /
- (1) (ar = Hexamethylbenzol): 12088-11-8 /
- (1) (ar = Cycloheptatrien): 12125-72-3 /
- (1) (ar = F-C₆H₄-p-Me): 12116-25-5 /
- (1) (ar = MeO-C₆H₄-p-Me): 12109-02-3 /
- (1) (ar = Me₂N-C₆H₄-p-Me): 12247-19-7 / (3): 60260-20-0 /
- (4a): 12192-94-8 / (4b): 60260-19-7 / (4c): 60260-18-6 /
- (5): 60260-14-2 / (6): 60260-35-7 / (7a): 60260-36-8 /
- (7b): 60260-37-9 / (7c): 60260-38-0 / CrCl(CO)₂(bpy)NO: 60260-39-1 / CrCl(CO)₂(diphos)NO: 60260-40-4 / Indenyllithium: 20669-47-0 / trans-[CrCl(CO)₄NO]: 60260-41-5 / ClNO: 2696-92-6 / CpNa: 4984-82-1.

[1] D. E. Ball u. N. G. Connelly, J. Organomet. Chem. 55, C 24 (1973); N. G. Connelly u. R. L. Kelly, J. Chem. Soc. Dalton 1974, 2334.

[2] N. G. Connelly, Z. Demidowicz u. R. L. Kelly, J. Chem. Soc. Dalton 1975, 2335.

[3] Eine weitere starke Absorption bei 1708 cm⁻¹, die durch das Aufwärmen auf Raumtemperatur nicht beeinflußt wird, läßt sich einem CO-freien Sekundärprodukt zuordnen.

[4] E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. Naturforsch. 10b, 598 (1955).

[5] R. B. King u. A. Efraty, J. Organomet. Chem. 23, 527 (1970).

[6] Bruker HFX-90 ([D₆]-Aceton, rel. 85proz. H₃PO₄); Messungen von Dr. C. G. Kreiter.

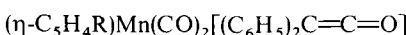
[7] Eine soeben erschienene Arbeit (N. G. Connelly, B. A. Kelly, R. L. Kelly u. P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton 1976, 699) beschreibt analoge Komplexe *trans*-[CrX(CO)₂L₂(NO)] (X = I; L = Ph₃, PMe₂Ph, PMePh, P(OPh)₃), die sich durch Reaktion von [(ar)Cr(CO)₂NO]PF₆ (2) mit Halogenid X⁻ und nachfolgende Umsetzung mit Phosphanen L erhalten lassen.

[8] Alle Operationen unter N₂-Schutz.

Molekülstruktur von C₅H₅Mn(Co)₂[(C₆H₅)₂C=C=O] – „out-of-plane“-Deformation des Diphenylketen-Liganden^[11]

Von Alan D. Redhouse und Wolfgang A. Herrmann^[*]

Von Metallkomplexen mit Heterocumulen als Liganden sind nur in wenigen Fällen Strukturdaten bekannt. Aufgrund spektroskopischer sowie chemischer Befunde war für die Diphenylketen-Komplexe



R = H: (1), R = CH₃: (2)

eine π -olefinartige Bindung des „Heterocumulen“-Liganden zum Metall ohne Beteiligung des Carbonylsauerstoffatoms postuliert worden^[2]. Die Röntgen-Strukturanalyse von (1) ergab nun erste Strukturparameter eines komplexierten Ketens. Wir lösten die Struktur auf der Basis von 686 unabhängigen, von Null verschiedenen Reflexen (Mo_{Kα}-Strahlung; Mikrodensitometertechnik^[3]) nach der Schweratommethode und verfeinerten sie bis zum konventionellen R-Wert 0.083.

[*] Dr. W. A. Herrmann
Chemisches Institut der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1
Dr. A. D. Redhouse
Department of Chemistry and Applied Chemistry
University of Salford
Salford M5 4WT (Großbritannien)