

lediglich *trans*-ständiges CO substituieren) in (3) zurückverwandeln.

Zahl, Lage und Intensität der Carbonyl-Valenzschwingungen bestätigen für (3), (5) und (6) die quadratisch-monopyramidalen Liganden-Anordnung am Metall (Lokale Symmetrie C_s). Die direkte Verknüpfung von Phosphor und Metall wird durch $J(^1\text{H}C^{31}\text{P})$ wahrscheinlich gemacht^[7], für (5) und (6) durch $J(^3\text{P}^{183}\text{W})$ belegt. Die ^{31}P -Resonanzen weisen unbekannt negative Werte auf und zeigen, daß die Übergangsmetallierung von PCl_3 eine Signalverschiebung von bis zu 200 ppm nach niedrigerem Feld bewirkt. Die Größe dieses Effektes hängt von der Natur des Übergangsmetalls ab.

Arbeitsvorschriften:

Synthese von (3a): Eine Suspension von 493 mg (2.20 mmol) (1), $M = \text{Cr}^{[8]}$, in 50 ml Methylcyclohexan wird mit 343 mg (2.50 mmol) PCl_3 versetzt und 7 h bei -5°C intensiv geheizt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der feste Rückstand mit handwarmem Pentan extrahiert und der Komplex (3a) durch Ausfrieren (-78°C) gewonnen. Ausbeute: 455 mg (68.2 %).

Synthese von (6b): 1433 mg (3.29 mmol) (3c) und 105 mg (3.27 mmol) Schwefel werden bei Raumtemperatur in 70 ml CS_2 vereinigt. Nach 6 h Röhren wird das Gemisch im Vakuum eingedampft und der orangegelbe Rückstand mit $\text{CS}_2/n\text{-Hexan}$ (1 : 1) extrahiert. Ausfrieren bei -78°C liefert 275 mg (62.3 %) pulveriges (6b).

Eingegangen am 30. August 1976,
in veränderter Fassung am 29. September 1976 [Z 561]

CAS-Registry-Nummern:

(1), $M = \text{Cr}$: 12203-12-2 / (1), $M = \text{Mo}$: 12107-35-6 /
(1), $M = \text{W}$: 12107-36-7 / (2), $M = \text{Cr}$: 41367-39-9 /
(2), $M = \text{Mo}$: 12282-32-5 / (2), $M = \text{W}$: 12282-35-8 / (3a): 60803-47-6 /
(3b): 60803-48-7 / (3c): 60803-49-8 / (4), $M = \text{Cr}$: 60803-50-1 /
(4), $M = \text{Mo}$: 12128-23-3 / (4), $M = \text{W}$: 12128-24-4 / (5): 60803-51-2 /
(6a): 60828-72-0 / (6b): 60803-52-3 / (6c): 60803-53-4 /
 S_8 : 10544-50-0 / Se: 7782-49-2 / PCl_3 : 7719-12-2 / ^{31}P : 7723-14-0.

- [1] 16. Mitteilung über Übergangsmetall-substituierte VB-Elementsysteme.
– Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
– 15. Mitteilung: *W. Malisch u. P. Panster, Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] *R. G. Hayter, Prep. Inorg. React.* 2, 211 (1965).
- [3] *A. Vizi-Orosz, J. Organomet. Chem.* 111, 61 (1976); *W. Malisch u. M. Kuhn, ibid.* 73, C1 (1974) und dort zitierte Literatur.
- [4] Die Tendenz zur Metallhalogenid-Eliminierung zeigen $\text{Br}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cl})\text{P}$ - und $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{P}$ -Übergangsmetallsysteme in noch weit stärkerem Maße. Sie konnten ebenso wie zweifach übergangsmetall-substituierte Chlorphosphane bislang nur in Lösung nachgewiesen werden.
- [5] *L. Maier, Fortschr. Chem. Forsch.* 8, 1 (1967).
- [6] *W. Malisch*, unveröffentlichte Versuche.
- [7] Infolge zu geringer Größe läßt sich diese Kopplung bei (3c) nicht nachweisen.
- [8] Quelle der Ausgangsstoffe (1): *E. O. Fischer, W. Hajner u. H. O. Stahl, Z. Anorg. Allg. Chem.* 282, 47 (1955); (2): *W. Malisch u. M. Kuhn, Chem. Ber.* 107, 979 (1974).

Heterocyclische Systeme mit 12 π -Elektronen^[**]^[1]

Von Richard Neidlein und Hartmut Seel^[*]

Professor Erich Hückel zum 80. Geburtstag gewidmet

Mit Phenalenium-Ionen iso- π -elektronische heterocyclische Systeme mit 12 π -Elektronen waren bisher nicht bekannt.

[*] Prof. Dr. R. Neidlein, Dr. H. Seel

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

[**] 1. Mitteilung über Heterocyclische 12- π - und 14- π -Systeme. – Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Wir berichten hier über die ersten Vertreter dieser Verbindungsgruppe, das heißt über heterocyclische Kationen des Typs (5).

Auf dem im Formelschema skizzierten Weg erhielten wir aus 3-(Chlormethyl)-1-benzothiophen (1)^[2] über die Zwischenstufen (2) und (3) das orangefarbene 2-Brom-5H-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5-on (4a), aus dem sich mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat in Dichlorethan bei Raumtemperatur mit 70 bis 80 % Ausbeute das 2-Brom-5-ethoxynaphtho[1,8-*bc*]thiolylium-tetrafluoroborat (5a) in Form äußerst feuchtigkeitsempfindlicher, schwarz-roter Kristalle gewinnen läßt (Tabelle 1).

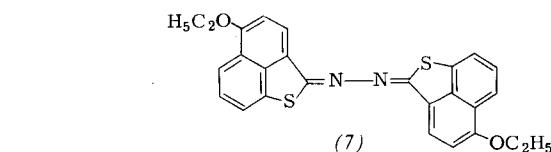
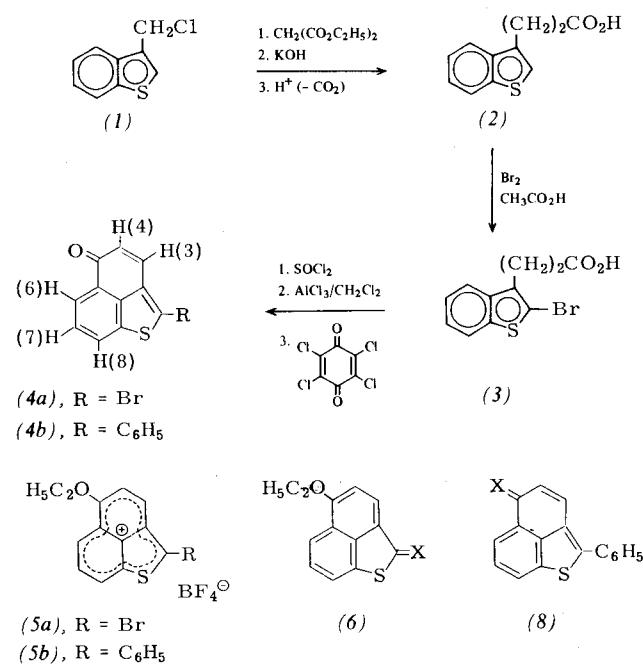


Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen (4) und (5).

(4a): $F_p = 163-164^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.56$ ppm (d, H_3 , $J = 10$ Hz), 6.66 (d, H_4 , $J = 10$ Hz), 8.14 (d von d, H_6 , $J_{ortho} = 8$ Hz, $J_{meta} = 1$ Hz), 7.60 (t, H_7 , $J = 8$ Hz), 7.96 (d von d, H_8 , $J_{ortho} = 8$ Hz, $J_{meta} = 1$ Hz); IR (KBr): $\text{C=O} 1625 \text{ cm}^{-1}$ (CHCl_3); $\text{C=O} 1635 \text{ cm}^{-1}$; UV (CH_3OH): $\lambda_{max} = 236 \text{ nm}$ ($\epsilon = 8640$), 265 (12830), 275 (11750), 369 (16620).
(4b): $F_p = 137-138^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.65$ ppm (d, H_3 , $J = 10$ Hz), 6.55 (d, H_4 , $J = 10$ Hz), 8.13 (d von d, H_6 , $J_{ortho} = 7$ Hz, $J_{meta} = 1$ Hz), 7.47 (t, H_7), 7.90 (d von d, H_8 , $J_{ortho} = 8$ Hz, $J_{meta} = 1$ Hz); IR (KBr): $\text{C=O} 1625 \text{ cm}^{-1}$, (CHCl_3): $\text{C=O} 1630 \text{ cm}^{-1}$; UV (CH_3OH): $\lambda_{max} = 388 \text{ nm}$ ($\epsilon = 12630$).
(5a): $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.68$ ppm (t, CH_3- , $J = 7$ Hz), 4.78 (q, $-\text{CH}_2-$, $J = 7$ Hz), 7.5-8.8 (H ₃ , H ₄ , H ₆ -H ₈); UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 434 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9200$).
(5b): $F_p = 160-162^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH): $\delta = 1.67$ ppm (t, CH_3- , $J = 7$ Hz), 4.84 (q, $-\text{CH}_2-$, $J = 7$ Hz), 7.6-9.0 (C ₆ H ₅ —, H ₃ , H ₄ , H ₆ -H ₈); UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 456 \text{ nm}$ ($\epsilon = 12800$).

Mit C- oder N-Nucleophilen reagiert (5a) in Gegenwart von Hünig-Base^[3] zu Verbindungen vom Typ (6). Mit Hydrazin entsteht das violette Azin (7).

Aus 2-Phenyl-5H-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5-on (4b)^[4] erhält man mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat bei 35 bis 40°C mit 71 % Ausbeute das orange-rote, sehr stabile Salz (5b). Dieses reagiert mit C- oder N-Nucleophilen in Gegen-

wart von Hünig-Base^[3] unter Eliminierung der C₂H₅O-Gruppe zu Produkten vom Typ (8). Die Verbindungen (8a) und (8b) sind mit Phenafulvenen^[5] iso- π -elektronisch (Tabelle 2).

Tabelle 2. Physikalische Daten der Verbindungen (6) bis (8).

	X	Fp [°C]	Ausb. [%]	Farbe
(6a)	(NC) ₂ C	249–250	55	rot
(6b)	p-CH ₃ —C ₆ H ₄ —N	158–159	18	hellgelb
(6c)	C ₆ H ₅ —N	119–120	17	hellgelb
(6d)	p-H ₅ C ₂ O ₂ C—C ₆ H ₄ —N	182–183	34	gelb
(6e)	p-Cl—C ₆ H ₄ —N	184–185	48	gelb
(6f)	p-Br—C ₆ H ₄ —N	204–205	37	gelb
(6g)	p-NC—C ₆ H ₄ —N	184–185	35	gelb
(6h)	p-O ₂ N—C ₆ H ₄ —N	203–204	52	gelb
(6i)	C ₆ H ₅ —CO—NH—N	237–238	54	gelb
(6k)	3-Pyridyl-CO—NH—N	226–227	54	gelb
(6l)	C ₆ H ₅ —CH ₂ —CO—NH—N	201–202	26	gelb
(6m)	NC—CH ₂ —CO—NH—N	228–229	53	gelb
(6n)	C ₆ H ₅ —NH—N	134–135	49	gelb
(6o)	p-O ₂ N—C ₆ H ₄ —NH—N	234–235	36	violett
(6p)	3,5-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ —NH—N	280–281	51	violett
(7)		130–132	39	violett
(8a)	(NC) ₂ C	279	16	rot-violett
(8b)	2,4,6-Trioxoperhydro-1,3-diazin-5-yldien	266–267	96	schwarz-rot
(8c)	C ₆ H ₅ —CO—NH—N	256–257	79	rot-gelb
(8d)	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ —NH—N	270–271	92	violett

Arbeitsvorschriften

Synthese von (3): 1 mol (2) wird in 3.5 Liter 90proz. Essigsäure gelöst und auf 75°C erwärmt. Man tropft 1 mol Br₂ in 2.4 Liter 90proz. Essigsäure hinzu, röhrt 30 min bei 75°C, gießt die abgekühlte Lösung in 15 Liter H₂O und kristallisiert den Niederschlag von (3) nach Trocknen aus Methanol um; Ausbeute 90 %, Fp=116–117°C.

Synthese von (4a): 0.653 mol (3) werden mit 640 ml SOCl₂ unter Rückfluß erhitzt (1 h). Man entfernt überschüssiges SOCl₂, löst den Rückstand in 4.18 Liter wasserfreiem CH₂Cl₂, kühlt auf –10°C, trägt portionsweise 0.848 mol AlCl₃ ein, röhrt die Mischung 3 h bei –5°C, gibt 60 g Na₂SO₄·10 H₂O zu, röhrt weitere 4 h bei –5°C, versetzt mit H₂O, wäscht dreimal mit NaHCO₃-Lösung, trocknet die CH₂Cl₂-Lösung über MgSO₄, entfernt das CH₂Cl₂ und kristallisiert den Rückstand (orange-gelbe Nadeln) aus Essigester um; Ausbeute 84 %, Fp=108–110°C. Man erhitzt 0.0754 mol der so gewonnenen Substanz mit 0.468 mol Chloranil in 1,5 Liter tert-Butanol 3 h unter Rückfluß, filtriert, entfernt das tert-Butanol, löst den Rückstand in CHCl₃, wäscht die Lösung viermal mit H₂O, viermal mit 5proz. NaOH und zweimal mit H₂O und trocknet über MgSO₄. Beim Entfernen des CHCl₃ hinterbleiben orangefarbene Kristalle, die man aus Essigester umkristallisiert; Ausbeute 75 %, Fp=163–164°C.

Synthese von (5a): 1.89 mmol (4a) werden in 5 ml wasserfreiem Dichlorethan bei 35 bis 40°C mit 1.89 mmol Triethyloxonium-tetrafluoroborat unter Röhren versetzt. Man röhrt die tief rubin-rote Lösung 20 min, kühlt auf 0°C, gibt wasserfreien Ether zu, wobei (5a) als schwarz-rotes, feinkristallines Salz ausfällt, das sofort zu Folgereaktionen eingesetzt wird. Ausbeute 70 bis 80 %.

Synthese von (5b): 1.91 mmol (4b)^[4] in 4 ml wasserfreiem Dichlorethan werden bei 35 bis 40°C mit 1.91 mmol Triethyloxonium-tetrafluoroborat unter Röhren versetzt. Nach 1 h fällt man mit wasserfreiem Ethanol das orange-rote Salz (5b) aus. Ausbeute 71 %, Fp=160–162°C.

Synthese von (6a): Zur Lösung von 1.89 mmol (5a) in 10 ml wasserfreiem CH₃CN werden bei Raumtemperatur unter Röhren 1.89 mmol CH₂(CN)₂ gegeben. Man fügt 3.78 mmol

Hünig-Base zu, röhrt 1 h und hält über Nacht bei –15°C. Es bilden sich rote Kristalle, Ausbeute 55 %.

Synthese von (8a): 1 mmol (5b) und 1 mmol Mononatrium-malonsäuredinitril werden in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran 24 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel und chromatographiert mit Benzol in einer mit Kieselgel 60 (Merck) gefüllten Säule. Aus dem Eluat erhält man beim Abdampfen des Benzols (8a) mit 16 % Ausbeute.

Eingegangen am 30. August 1976,
in veränderter Fassung am 4. Oktober 1976 [Z 569]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 3216-47-5 / (2): 26461-80-3 / (3): 10245-72-4 / (4a): 60788-83-2 / (4b): 10245-71-3 / (5a): 60788-85-4 / (5b): 60788-87-6 / (6a): 60788-88-7 / (6b): 60788-89-8 / (6c): 60788-90-1 / (6d): 60788-91-2 / (6e): 60788-92-3 / (6f): 60788-93-4 / (6g): 60788-94-5 / (6h): 60788-95-6 / (6i): 60788-96-7 / (6k): 60788-97-8 / (6l): 60788-98-9 / (6m): 60788-99-0 / (6n): 60789-00-6 / (6o): 60789-01-7 / (6p): 60789-02-8 / (7): 60789-03-9 / (8a): 60789-04-0 / (8b): 60789-05-1 / (8c): 60789-06-2 / (8d): 60789-07-3 / Triethyloxoniumtetrafluoroborat: 368-39-8.

[1] Nach Vorträgen von R. Neidlein in Haifa, Hamburg, Heidelberg, Jerusalem, Rehovot und Tel-Aviv.

[2] E. Campagne u. E. S. Neiss, J. Heterocycl. Chem. 2, 231 (1965); P. Cagniant, Bull. Soc. Chim. Fr. 1949, 382; F. F. Blieke u. G. Sheets, J. Am. Chem. Soc. 70, 3768 (1948); S. Avakian, J. Moss u. G. J. Martin, ibid. 70, 3075 (1948).

[3] S. Hünig u. E. Wolff, Justus Liebigs Ann. Chem. 732, 7 (1970).

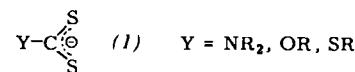
[4] D. G. Hawthorne u. Q. N. Porter, Aust. J. Chem. 19, 1909 (1966).

[5] Siehe z. B. S. Hünig u. E. Wolff, Justus Liebigs Ann. Chem. 732, 26 (1970).

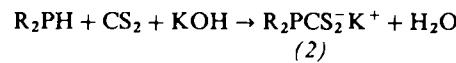
Bis(diorganylphosphinodithioformato-S,P)nickel(II)-Komplexe – neuartige Vierring-Chelate^[**]

Von Jürgen Kopf, Rudolf Lenck, Sigurjon N. Olafsson und Reinhard Kramolowsky^[+]

Substituierte Dithioformiat-Ionen des Typs (1) bilden mit vielen Elementen eingehend untersuchte^[11] Vierring-Chelate, in denen sie mit beiden S-Atomen koordinieren. Eine Chelatbildung mit dem Donoratom des Restes Y und einem S-Atom wurde diskutiert, aber nicht eindeutig nachgewiesen^[2].



Als neue Liganden des Typs (1) stellten wir aus sekundären Phosphanen und Kohlenstoffdisulfid in Gegenwart von wäßrigem Kaliumhydroxid^[3] die Phosphinodithioformate (2) dar^[4].



(a): R=C₆H₅^[4]

(b): R=cyclo-C₆H₁₁

(c): R=C₆H₅CH₃

Mit Nickel(II)-Salzen reagieren die Salze (2) zu unpolaren, diamagnetischen Bis(chelaten) (3) der Zusammensetzung [Ni(S₂CPR₂)₂]^[4, 5, 10].

[+] Dr. J. Kopf, Dr. R. Lenck, Dr. S. N. Olafsson, Dr. R. Kramolowsky^[+]
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Korrespondenzautor.

[**] Wir danken Professor Weiß und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung des Diffraktometers.