

[$\text{IP}_{1,\text{v}}(\pi_s) = 8.80$, $\text{IP}_{2,\text{v}}(\pi_A) = 9.95$ eV], daß die in Abbildung 1 und 2 abgeleitete Sequenz von (10) mit der des strukturverwandten Triens (12) sehr gut in Einklang ist. Alle drei Referenzverbindungen (2), (10) und (12) demonstrieren, daß in (1a) die circumanulare through-bond-Konjugation (Sequenz S > A) über die transanulare through-space-Wechselwirkung (Sequenz A > S) dominiert^[8].

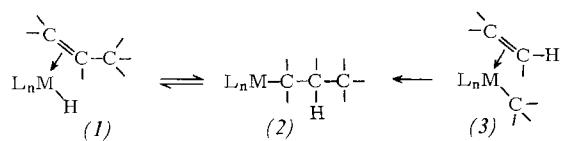
Eingegangen am 19. März 1980 [Z 569]

- [1] M. Horner, S. Hüning, J. Am. Chem. Soc. 99, 6120 (1977); J. Harnisch, G. Szeimies, Tetrahedron Lett. 1978, 247; S. Mazur, A. H. Schröder, M. Weiss, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 262; M. Dagonneau, P. Metzner, J. Vialle, Tetrahedron Lett. 1973, 3675.
 [2] P. Hemmersbach, M. Klessinger, P. Bruckmann, J. Am. Chem. Soc. 100, 6344 (1978); J. M. Behan, R. A. W. Johnstone, J. J. Worman, T. P. Fehlner, J. Mol. Struct. 40, 151 (1977); R. Spafford, J. Baiardo, J. Wrobel, M. Vala, J. Am. Chem. Soc. 98, 5217, 5225 (1976); M. Simonetta, S. Carra, Tetrahedron Lett. 1965, 913; J. J. Wormann, E. A. Schmidt, E. S. Olson, R. D. Schultz, Spectrochim. Acta A 32, 1415 (1976).
 [3] H.-D. Martin, B. Mayer, Tetrahedron Lett. 1979, 2351.
 [4] E. Heilbronner, Isr. J. Chem. 10, 143 (1972); E. Heilbronner, H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta 55, 1490 (1972).
 [5] J. R. Scheffer, R. A. Wostradowski, J. Org. Chem. 37, 4317 (1972).
 [6] J. C. Bünzli, A. J. Burak, D. C. Frost, Tetrahedron 29, 3735 (1973).
 [7] Synthese von (12): 1,2,3-Propantricarbonsäure wird über das Trichlorid, Tris(dimethylamid), Tris(dimethylamin) in das entsprechende quartäre Ammoniumhydroxid umgewandelt und dieses bei 180 °C/12 Torr thermolysiert. Synthese durch Esterpyrolyse: W. Bailey, J. Am. Chem. Soc. 77, 1133 (1955).
 [8] Die Referenzverbindungen (10) und (12) ermöglichen auch eine befriedigende Konstruktion des PE-Spektrums von [4]Radialen nach dem LCBO-Verfahren; siehe T. Bally, U. Buser, E. Haselbach, Helv. Chim. Acta 61, 38 (1978).

Olefin-Insertion in Cobalt(d⁸)-Komplexe - Struktur von Ethylen(phenyl)tris(trimethylphosphan)cobalt^[**]

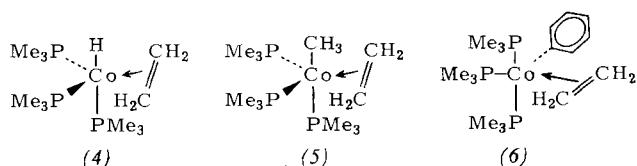
Von Hans-Friedrich Klein, Reinhard Hammer,
 Joachim Groß und Ulrich Schubert^[*]

Die formale Insertion von Olefinen in Übergangsmetall-Wasserstoff- oder -Kohlenstoff-Bindungen ist ein zentrales Problem der Organometallechemie und die Grundlage bedeuter technischer Prozesse^[1].



Während die σ - π -Umlagerung (1) \rightleftharpoons (2), eine reversible β -Eliminierung, relativ gut gesichert ist^[2], sprechen für die praktisch irreversible Insertion (3) \rightarrow (2) bisher nur wenige experimentelle Befunde^[3].

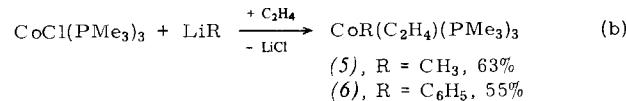
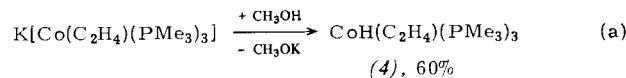
Wir haben als potentielle Insertions-Vorstufen die drei pentakoordinierten Cobalt(I)-Komplexe (4)–(6) hergestellt, die eine Co—H- oder Co—C-Bindung in *cis*-Stellung zum äquatorial gebundenen Ethylen-Liganden enthalten.



[*] Prof. Dr. H.-F. Klein, Dr. R. Hammer, Dipl.-Chem. J. Groß,
 Dr. U. Schubert
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

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

Die neuen Olefincobalt-Komplexe wurden aus bekannten Verbindungen^[4] nach Gl. (a) und (b) synthetisiert; anstelle von Ethylen lassen sich auch Propen oder Cyclopenten verwenden.

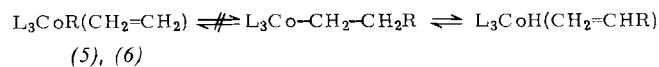
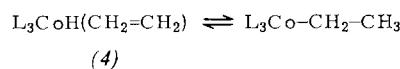


Die diamagnetischen Ethylencobalt(I)-Komplexe (4)–(6) werden aus Pentanlösungen ausgefroren. Die Komplexe ergeben korrekte Elementaranalysen. Die Kristalle sind bei 20 °C unter Ar haltbar, zersetzen sich aber rasch an der Luft.

(4) bildet grünlich-gelbe Blättchen, die bei 35–40 °C/0.1 mbar unter Zersetzung sublimieren und unter 1 bar Ar bis 95 °C stabil sind. Die bräunlich-gelben Kristalle von (5) sublimieren bei 60–65 °C/0.1 mbar ebenfalls unter Zersetzung, $\text{Fp} = 115$ –117 °C (Zers.). (6) wurde in gut ausgebildeten orangegelben Kristallen erhalten, Zers. >99 °C.

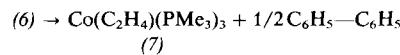
Die dynamischen ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren von (4)–(6) zeigen für den Grundzustand anisochrone ³¹P-Kerne (2:1) und damit indirekt die *cis*-Stellung von anionischem Liganden und Ethylen. Eine axiale Stellung des Hydrid-Liganden in (4) läßt sich aus den Spektren nicht herleiten; die Struktur (4) wurde in Analogie zur Struktur der Methylverbindung (5) formuliert. Für (5) weist ein Vergleich der NMR-Daten mit denen von $\text{CoCH}_3(\text{ax})(\text{PMe}_3)_4$ ^[4c] dem CH_3 -Liganden eine axiale Position zu, in Übereinstimmung mit einem Postulat der Theorie^[2c, 5].

Alle drei Komplexe verhalten sich in Lösung verschieden. Bei Verwendung von CH_3OD zur Synthese von (4) nach Gl. (a) wird im Produkt IR-spektroskopisch eine etwa statistische Verteilung des Deuteriums auf fünf Positionen gefunden: vier im Ethylen ($\nu_{\text{CD}} 2100 \text{ cm}^{-1}$) und eine am Cobalt ($\nu_{\text{CoH}} 1850 \text{ cm}^{-1}$). Lösungsmittelfreies 1-Penten wird von (4) katalytisch (0.5 Mol-%, 20 °C, 48 h) zu 2-Penten (*cis*:*trans*=9:1) isomerisiert^[6]. Damit ist die σ - π -Umlagerung in der 18-Elektronen-Verbindung (4) nachgewiesen (Schema 1).



Schema 1. L = PMe_3 ; R = $\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

Demgegenüber wird bei (5) eine thermische Isomerisierung in den Komplextyp von (4) (Schema 1) im Sinne einer Reaktionsfolge: Insertion – β -Eliminierung nicht beobachtet^[7]; 1-Penten wird durch (5) nicht isomerisiert.



Erwärmte man Ethylen-gesättigte Lösungen von (6) (z. B. in Toluol, 1 bar C_2H_4 , 50 °C, 8 h), dann entstehen quantitativ Biphenyl und paramagnetisches Ethylentris(trimethylphosphan)cobalt(0) (7)^[4a]. Styrol und Hydridocobalt-Komplexe als Folgeprodukte einer Insertionsreaktion (Schema 1) waren nicht nachzuweisen.

Die Röntgen-Strukturanalyse von (6) ergab nun aber, daß die Konfiguration zumindest im festen Zustand günstig für den Insertionsschritt ist (Abb. 1). Der Komplex hat kristallographische C_s -Symmetrie mit koplanarer Anordnung aller

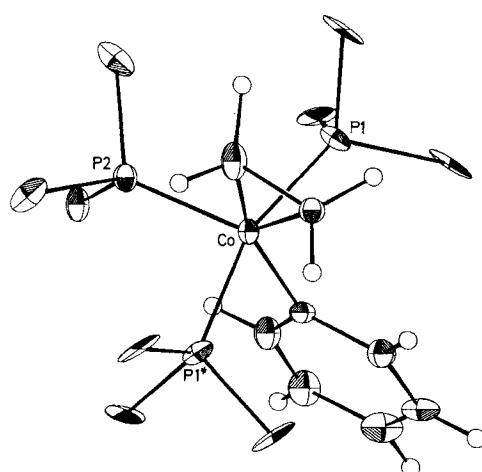


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Moleküls (6) im Kristall. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind für die Übersichtlichkeit halb weggelassen. Co—P1 219.2(3), Co—P2 221.5(2), Co—C(Ph) 199.9(6), Co—C(Eth) 204.0(7), 205.6(7), C—C(Eth) 143(1) pm. P2—Co—C(Ph) 111.7(2), P2—Co—Eth 110.4(2), C(Ph)—Co—Eth 137.9(2), P1—Co—P1* 160.26(8), P1—Co—P2 97.91(7), P1—Co—C(Ph) 81.6(2), P1—Co—Eth 92.6(2). Eth = Mitte der C—C-Bindung im Ethylen-Liganden. (6) kristallisiert orthorhombisch, $a = 1342(1)$, $b = 1301(4)$, $c = 2423(4)$ pm; $V = 4230$ pm 3 ; ρ (ber.) = 1.23 g/cm 3 ; Raumgruppe Cmca; Mo K_{α} -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator); 1800 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$). $R_1 = 0.041$, $R_2 = 0.046$ für 1169 Strukturfaktoren mit $F_0 \geq 3.92 \sigma$ (F_0).

C-Atome von Phenyl- und Ethylen-Ligand und des Vektors der Co—P2-Bindung in der Spiegelebene. Damit stünde ein Reaktionsweg mit minimaler Umordnung der beteiligten Atomzentren offen. Das Ausbleiben der Insertion beruht entweder auf ungünstigen Orbitalsymmetrien^[2c] oder unbekannten thermodynamischen Größen. Der Komplex (6) ist aus einer trigonal-bipyramidalen Koordination (P1 und P1* axial) deutlich in Richtung einer quadratisch-pyramidalen Koordination mit P2 in der axialen Position verzerrt. Diese Verzerrung könnte durch die starke sterische Wechselwirkung zwischen Ethylen- und Phenyl-Ligand verursacht werden, die aus deren Koplanarität resultiert.

Arbeitsvorschrift

(6): Zu einer Suspension von 470 mg (1.46 mmol) $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ ^[4c] in 20 ml Ether werden bei -78°C unter 1 bar Ethylen 1.62 ml einer 0.90 M Lösung von LiC_6H_5 in Ether pipettiert. Unter Rühren wird auf 20°C erwärmt und danach noch 1 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der braune Rückstand mit zweimal 10 ml Pentan extrahiert. Beim langsamen Abkühlen über Trockeneis wachsen orangegelbe Kristalle; Ausbeute 310 mg (6) (55%).

Eingegangen am 13. Februar 1980 [Z 570]

- [1] a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé: Coordination and Catalysis. Verlag Chemie, Weinheim 1977, S. 122f.; b) J. L. Davidson, Inorg. React. Mech. 5, 346 (1977); c) F. Calderazzo, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977); d) vgl. auch H.-F. Klein, ibid. 92, 362 (1980) bzw. 19, 362 (1980).
[2] a) M. Tsutsui, A. Courtney, Adv. Organomet. Chem. 16, 241 (1977); b) G. Goerwit, M. Tsutsui, Adv. Catal. 27, 227 (1978); c) D. L. Thorn, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 100, 2079 (1978).
[3] E. R. Evitt, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 101, 3973 (1979); K. J. Ivin, J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 604; M. L. H. Green, R. Mahtab, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 262.

- [4] a) H.-F. Klein, R. Hammer, J. Wenninger, J. Groß in B. Pullman: Catalysis in Chemistry and Biochemistry. D. Reidel, Amsterdam 1979, S. 285; b) H.-F. Klein, H. H. Karsch, Inorg. Chem. 14, 473 (1975); c) Chem. Ber. 108, 944 (1975).
[5] J. K. Burdett, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 21, 113 (1978).
[6] R. Hammer, Dissertation, Technische Universität München 1977.
[7] Der zu erwartende Hydrido(propen)cobalt-Komplex ließ sich bisher nur analog (4) nach Gl. (a) erhalten [6]. Unter den Produkten der Thermolyse von (5) (60°C , Toluol, 1 bar C_2H_4) findet sich $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ [8].
[8] H.-F. Klein, J. Wenninger, U. Schubert, Z. Naturforsch. B 34, 1391 (1979).

Die Nitril-Funktion des Tetracyanethylen-Lens als Dienophil in Diels-Alder-Reaktionen^[**]

Von Klaus Burger und Herbert Goth^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Cycloadditionen an Tetracyanethylen (TCNE) verlaufen mit hoher Positionsselektivität an der CC-Doppelbindung^[1]. Beispiele für [3+2]-Cycloadditionen, in denen eine der Nitril-Gruppen als Reaktionspartner fungiert, sind selten^[2], Beispiele für Diels-Alder-Reaktionen sind unseres Wissens nicht bekannt^[3].

Wir fanden, daß die durch elektrocyclische Ringöffnung aus 2,2-Bis(trifluormethyl)-2H-1,3-thiazet-Derivaten (1) zugänglichen 1-Thia-3-aza-1,3-pentadiene (2)^[4] bereits bei 120°C (Bad) mit TCNE reagieren. Aus dem Produktgemisch kann in 50–60% Ausbeute ein [1:1]-Addukt isoliert werden (Tabelle 1).

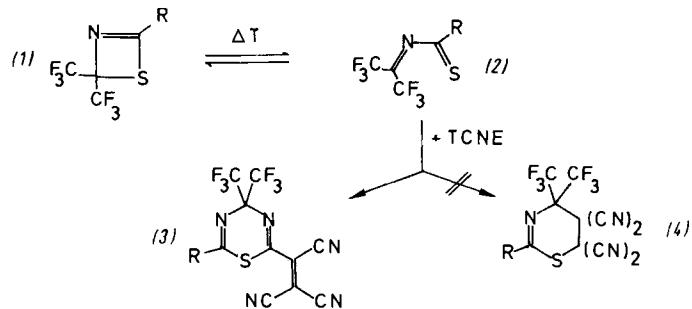


Tabelle 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und IR-Daten der Verbindungen (3).

| (3) | R | Ausb. [%] | Fp [°C] | IR [cm $^{-1}$] (KBr) |
|-----|-----------------------|-----------|---------|------------------------|
| a | C_6H_5 | 60 | 162–163 | 2233, 1658, 1578 |
| b | $p\text{-CH}_3C_6H_4$ | 55 | 158–160 | 2232, 1657, 1607 |
| c | $p\text{-ClC}_6H_4$ | 53 | 140–141 | 2233, 1660, 1642, 1584 |

Die Farbigkeit der Produkte, eine IR-Absorption bei 1655 – 1660 cm $^{-1}$ sowie ein sechs Fluoratome repräsentierendes Singulett bei $\delta = -2.1$ im ^{19}F -NMR-Spektrum^[5] schließen eine Cycloaddition an die CC-Doppelbindung von TCNE aus und sprechen für die Reaktion einer der Nitril-Funktionen. Das massenspektrometrische Abbau-schema, das die elektronenstoß-induzierten Retro-Diels-Alder-Prozesse^[6] $[\text{M} - \text{RCN}]^{\oplus}$ und $[\text{M} - \text{TCNE}]^{\oplus}$ mit vergleichbarer Intensität sowie intensive Massenlinien für die Fragment-Ionen $[(\text{CN})_2\text{C} = \text{C}(\text{CN})\text{C} \equiv \text{S}]^{\oplus}$ und $[\text{RC} \equiv \text{S}]^{\oplus}$ zeigt, sichert die Konstitution eines 4H-1,3,5-Thiadiazins (3). Mit Struktur (3) ist auch die Möglichkeit der Umwandlung in ein symmetrisches [2:1]-Addukt beim nachträglichen Erhitzen in Ge-

[*] Prof. Dr. K. Burger, Dr. H. Goth
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.