

[IP<sub>1,v</sub>(π<sub>s</sub>) = 8.80, IP<sub>2,v</sub>(π<sub>A</sub>) = 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<sup>[8]</sup>.

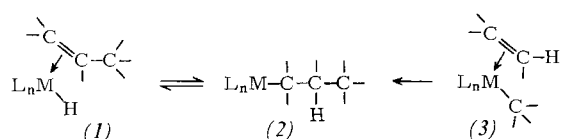
Eingegangen am 19. März 1980 [Z 569]

- [1] M. Horner, S. Hünig, 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. Worman, 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(d<sup>8</sup>)-Komplexe - Struktur von Ethylen(phenyl)tris(trimethylphosphan)cobalt<sup>[\*\*]</sup>

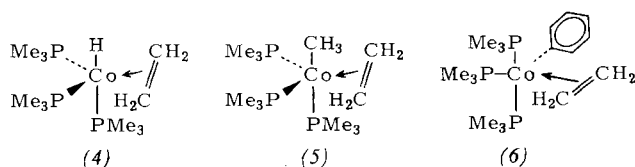
Von Hans-Friedrich Klein, Reinhard Hammer, Joachim Groß und Ulrich Schubert<sup>[\*]</sup>

Die formale Insertion von Olefinen in Übergangsmetall-Wasserstoff- oder -Kohlenstoff-Bindungen ist ein zentrales Problem der Organometallchemie und die Grundlage bedeutender technischer Prozesse<sup>[1]</sup>.



Während die σ-π-Umlagerung (1) ⇌ (2), eine reversible β-Eliminierung, relativ gut gesichert ist<sup>[2]</sup>, sprechen für die praktisch irreversible Insertion (3) → (2) bisher nur wenige experimentelle Befunde<sup>[3]</sup>.

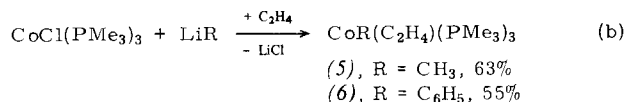
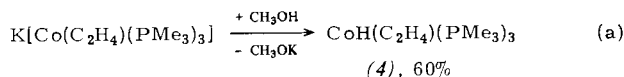
Wir haben als potentielle Insertions-Vorstufen die drei pentakoordinierten Cobalt(I)-Komplexe (4)–(6) hergestellt, die eine Co–H- oder Co–C-Bindung in cis-Stellung zum äquatorial gebundenen Ethylen-Liganden enthalten.



[\*] 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<sup>[4]</sup> nach Gl. (a) und (b) synthetisiert; anstelle von Ethylen lassen sich auch Propen oder Cyclopenten verwenden.

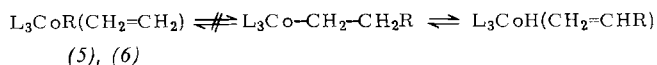
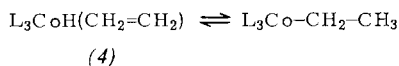


Die diamagnetischen Ethylencobalt(I)-Komplexe (4)–(6) werden aus Pentanlösungen ausgefroren. Die Komplexe ergaben korrekte Elementaranalysen. Die Kristalle sind bei 20 °C unter Ar haltbar, zersetzen sich aber rasch an der Luft.

(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, Fp = 115–117 °C (Zers.). (6) wurde in gut ausgebildeten orangefarbenen Kristallen erhalten, Zers. > 99 °C.

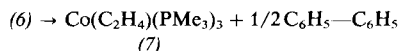
Die dynamischen <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von (4)–(6) zeigen für den Grundzustand anisochrone <sup>31</sup>P-Kerne (2:1) und damit indirekt die cis-Stellung von anionischem Liganden und Ethylen. Eine axiale Stellung des Hydrid-Liganden in (4) läßt sich aus den Spektren nicht herleiten; die Struktur (4) wurde in Analogie zur Struktur der Methylverbindung (5) formuliert. Für (5) weist ein Vergleich der NMR-Daten mit denen von CoCH<sub>3</sub>(ax)(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>[4c]</sup> dem CH<sub>3</sub>-Liganden eine axiale Position zu, in Übereinstimmung mit einem Postulat der Theorie<sup>[2c,5]</sup>.

Alle drei Komplexe verhalten sich in Lösung verschieden. Bei Verwendung von CH<sub>3</sub>OD 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 (ν<sub>CD</sub> 2100 cm<sup>-1</sup>) und eine am Cobalt (ν<sub>CoH</sub> 1850 cm<sup>-1</sup>). Lösungsmittelfreies 1-Penten wird von (4) katalytisch (0.5 Mol-%, 20 °C, 48 h) zu 2-Penten (cis:trans = 9:1) isomerisiert<sup>[6]</sup>. Damit ist die σ-π-Umlagerung in der 18-Elektronen-Verbindung (4) nachgewiesen (Schema 1).



Schema 1. L = PMe<sub>3</sub>; R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

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



Erwärmt man Ethylen-gesättigte Lösungen von (6) (z. B. in Toluol, 1 bar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 50 °C, 8 h), dann entstehen quantitativ Biphenyl und paramagnetisches Ethylentris(trimethylphosphan)cobalt(0) (7)<sup>[4a]</sup>. 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

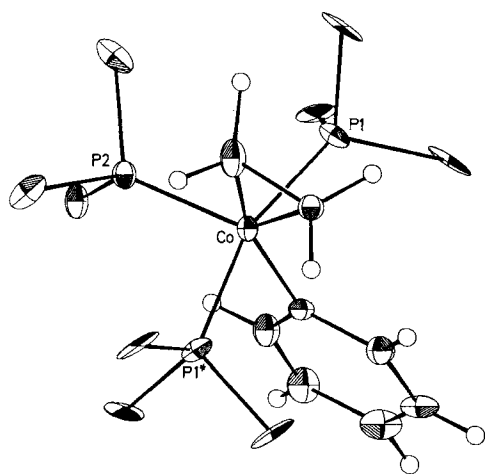


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Moleküls (6) im Kristall. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Co—P1 219.2(3), Co—P2 221.5(2), Co—C(Ph) 199.9(6), Co—C(Eth) 204.0(7), 205.6(7), C—C(Eth) 143(1) pm. P2—Co—C(Ph) 111.7(2), P2—Co—Eth 110.4(2), C(Ph)—Co—Eth 137.9(2), 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<sup>3</sup>;  $\rho$  (ber.) = 1.23 g/cm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $Cmca$ ;  $M_{\text{ox}}$ -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 Strukturparameter 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<sup>[2c]</sup> 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)  $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ <sup>[4c]</sup> in 20 ml Ether werden bei  $-78^\circ\text{C}$  unter 1 bar Ethylen 1.62 ml einer 0.90 M Lösung von  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  in Ether pipettiert. Unter Rühren wird auf  $20^\circ\text{C}$  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) B. Gorewit, M. Tsutsui, Adv. Catal. 27, 227 (1978); c) D. L. Thorn, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 100, 2079 (1978).  
[3] E. R. Eviatt, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 101, 3973 (1979); K. J. Ivin, J. 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) ( $60^\circ\text{C}$ , Toluol, 1 bar  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) findet sich  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Co}(\text{PMe}_2)(\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$  [8].  
[8] H.-F. Klein, J. Wenninger, U. Schubert, Z. Naturforsch. B 34, 1391 (1979).

## Die Nitril-Funktion des Tetracyanethylen als Dienophil in Diels-Alder-Reaktionen<sup>[\*\*]</sup>

Von Klaus Burger und Herbert Goth<sup>[\*]</sup>

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

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

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

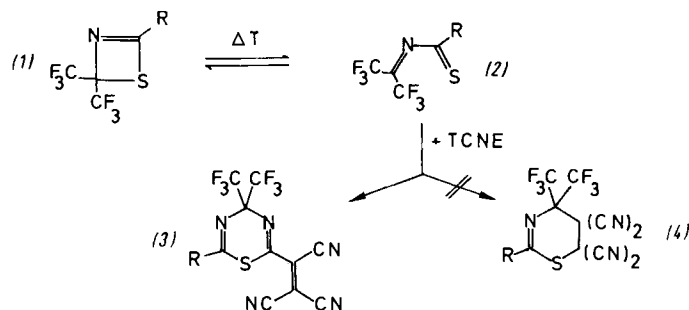


Tabelle 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und IR-Daten der Verbindungen (3).

| (3) | R                                   | Ausb. [%] | Fp [°C] | IR [cm <sup>-1</sup> ] (KBr) |
|-----|-------------------------------------|-----------|---------|------------------------------|
| a   | $\text{C}_6\text{H}_5$              | 60        | 162–163 | 2233, 1658, 1578             |
| b   | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | 55        | 158–160 | 2232, 1657, 1607             |
| c   | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$          | 53        | 140–141 | 2233, 1660, 1642, 1584       |

Die Farbigkeit der Produkte, eine IR-Absorption bei  $1655\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$  sowie ein sechs Fluoratome repräsentierendes Singulett bei  $\delta = -2.1$  im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum<sup>[5]</sup> schließen eine Cycloaddition an die CC-Doppelbindung von TCNE aus und sprechen für die Reaktion einer der Nitril-Funktionen. Das massenspektrometrische Abbauschema, das die elektronenstoß-induzierten Retro-Diels-Alder-Prozesse<sup>[6]</sup>  $[\text{M} - \text{RCN}]^\oplus$  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.