

Tabelle 1. Charakteristische Daten der 1H-Azepine (6) [a].

(6)	Ausb. [%]	Fp [°C]	H-4 [c]	¹ H-NMR [b] C2—CH ₃ [c] andere
(a)	93	149–150	(E): 7.00 (Z): 6.90	2.33 1.76
(b)	91	145–146	(E): 7.02 (Z): 6.93	2.31 1.78
(c)	85	154–155	(E): 6.95 (Z): 6.83	2.30 1.80
(d)	87	138–139	(E): 7.03 (Z): 6.93	2.31 1.79
(e)	84	134–135	(E): 6.90 (Z): 6.82	2.15 2.08
(f)	72	182–184	6.03	2.27 2.03 (Aryl-CH ₃)

[a] In CDCl₃ beträgt das (E):(Z)-Verhältnis für (6a)–(6d) 4:3 und für (6e) 7:3. [b] 100 MHz-Spektren, δ-Werte in CDCl₃ (int. TMS). [c] Homoallylkopplung zwischen Vinyl-H-4 und C2—CH₃ (*J* ca. 0.7 Hz) führt zu schwacher Signal-Verbreiterung; das Vinyl-H-6-Signal ist unter dem Phenyl-H-Multiplett verborgen (*J*_{H-4,H-6} < 0.5 Hz).

Die ¹³C-NMR-Spektren für (6) enthalten außer den Signalen der Methyl-C-Atome nur Absorptionen für sp²-C-Atome, unter denen C4 (δ = 130.3–132.3) und C6 (121.8–123.2) sowie das Amid-Carbonyl-C-Atom (168.5–170.3) stets eindeutig zuzuordnen sind. Im IR-Spektrum (KBr) tritt die C=O-Bande im für tertiäre Amide typischen Bereich bei 1638–1666 cm⁻¹ auf.

Arbeitsvorschrift

(7a): Die Lösung von 6.08 g (15 mmol) (4a)^[5] in 50 mL Toluol und 100 mL Methanol wird nach Zugabe von 8.0 g (18 mmol) Bleitetraacetat 150 min bei Raumtemperatur gerührt und danach mit 30 mL gesättigter wäßriger NaCl-Lösung versetzt. Die vom Niederschlag abfiltrierte organische Phase wird nach Waschen und Trocknen (über Na₂SO₄) unter vermindertem Druck eingedampft. Ausbeute: 5.12 g (75%) (7a) als farblose Kristalle vom Fp = 169–170°C (aus CHCl₃/Methanol).

(9a): Zur Suspension von 1.37 g (3 mmol) (7a) in 1 mL wasserfreiem Diethylether gibt man bei Raumtemperatur unter N₂ 10 mL etherische 2M Methylithium-Lösung. Nach 60 min Rühren wird mit 5 mL Wasser hydrolysiert, danach mit 100 mL gesättigter wäßriger NH₄Cl-Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der Etherphase (über MgSO₄) und Eindampfen unter vermindertem Druck erhält man 1.22 g (88%) (8a) als Öl (cis-trans-Isomengemisch im Verhältnis 3:2). Aus zwei Ansätzen erhaltene 2.30 g (5 mmol) (8a) werden ohne weitere Reinigung in 50 mL Toluol mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure 50 min bei Raumtemperatur gerührt. Man wäscht mit 20 mL 0.2M wäßriger NaHCO₃-Lösung und mit Wasser, trocknet (über Na₂SO₄), dampft unter vermindertem Druck ein, nimmt in 5 mL CHCl₃ auf, setzt *n*-Hexan bis zur Trübung zu und läßt Anilid (4a), 0.19 g (9.4%), auskristallisieren. Aus dem Filtrat erhält man nach Einengen und Umlösen aus CHCl₃/*n*-Hexan 1.87 g (85%) (9a) als farblose Kristalle vom Fp = 173–174°C.

(6a): 0.31 g (0.7 mmol) (9a) werden ohne Lösungsmittel unter N₂ 30 min auf 180°C erhitzt. Nach dem Abkühlen nimmt man in 3 mL CHCl₃ auf und fällt (6a) mit Methanol aus; Ausbeute: 0.29 g (93%) als farblose Kristalle (Tabelle 1).

(6b)–(6e) werden analog hergestellt; (6f) entsteht direkt nach Behandlung von (8f) mit *p*-Toluolsulfonsäure.

Eingegangen am 20. Februar 1981 [Z 813]

[1] Übersichten: a) H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing, J. Markert, Chem. Ber. 106, 3824 (1973), zit. Lit.; b) M. R. Acheson:

An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds, 3. Aufl., Wiley, New York 1976, S. 442; vgl. auch E. Vogel, H. J. Altenbach, J.-M. Drossard, H. Schmickler, H. Stegelmeier, Angew. Chem. 92, 1053 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 1016 (1980), zit. Lit.

- [2] Zu erwarten ist unter anderem Wanderung von Y und N-Deprotonierung zu 2,4-Cyclohexadienylidenaminen oder Aromatisierung unter Abspaltung von Y⁺. Zur ausführlichen Diskussion der Reaktionswege anderer Benzenium-Ionen siehe z. B. a) S. Hünig, P. Schilling, Chem. Ber. 108, 3355 (1975), zit. Lit.; b) A. Rieker, G. Henes, S. Berger, ibid. 108, 3700 (1975); vgl. dort die der Azepin-Synthese analoge Herstellung von Oxepin-Derivaten.
- [3] Zum *ipso*-Angriff z. B. R. B. Moodie, K. Schofield, Acc. Chem. Res. 9, 287 (1976); P. B. D. de la Mare, ibid. 7, 361 (1974).
- [4] Übersicht: D. Seebach, Angew. Chem. 91, 259 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 239 (1979).
- [5] H. H. Eckhardt, H. Perst, Tetrahedron Lett. 1979, 2125, zit. Lit.
- [6] Zur analogen 1,2-Addition an 2,5-Cyclohexadienone vgl. J. Bracht, E. L. Dreher, A. Rieker, H. P. Schneider in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. VII/3b. Thieme, Stuttgart 1979, S. 746; vgl. auch [2b].
- [7] 3:2-cis-trans-Isomeren-Gemische mit Bevorzugung der Komponente mit *cis*-Orientierung von Methoxy- und Amid-Gruppierung.
- [8] Übersicht z. B. H. Perst: Oxonium Ions in Organic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim – Academic Press, New York 1971, S. 131.
- [9] Diese über ein Benzolimin formulierbare Umkehrung der Acylaziridin-Oxazolin-Umlagerung – vgl. z. B. H. C. van der Plaas: Ring Transformations of Heterocycles, Bd. 1, Academic Press, New York 1973, S. 66 – dürfte stattfinden, weil (6) im nachgeschalteten Benzolimin-Azepin-Gleichgewicht begünstigt ist, vgl. [1].
- [10] Vgl. die Struktur des 1-Phenoxycarbonyl-1H-azepins: H. J. Lindner, B. von Gross, Chem. Ber. 105, 434 (1972), zit. Lit.; die Amid-N—C8-Bindung ist dort um 15.8° gegen die NC2C7 entsprechende Ebene abgelenkt.
- [11] Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren wird auf die Diastereomerisierung durch Rotation um die Amid-N—CO-Bindung zurückgeführt, vgl. [1a].

RuCo₂(CO)₁₁ und Ru₂Co₂(CO)₁₃, zwei neue „reine“ Carbonylmetall-Cluster^[*]

Von Eckehart Roland und Heinrich Vahrenkamp^[*]

Es gibt etwa 50 „reine“ Carbonyl-Metall-Verbindungen; in Deutschland wurde zuletzt vor 38 Jahren die Synthese eines solchen Komplexes beschrieben^[1]. Eine Weiterentwicklung vollzieht sich heute im wesentlichen bei den Carbonylmetall-Derivaten. Als neue Stammverbindungen erscheinen nur noch einige Heterometallkomplexe in Aussicht, von denen wir hier zwei vorstellen.

Einstieg in die Chemie der Carbonyl-Ruthenium-Cobalt-Verbindungen fanden wir über den Dreikerncluster (1), der auf mehreren Wegen zugänglich ist; am günstigsten hat sich die Umsetzung von [Ru(CO)₃Cl]₂ mit KCo(CO)₄ erwiesen. (1) zeigt eine hohe Reaktivität gegenüber anorganischen und organischen Donor-Reagentien^[2]. In Lösung reagiert (1) auch mit sich selbst im Sinne einer Disproportionierung zu den beiden Vierkernclustern (2) und Co₄(CO)₁₂. (2) ist deutlich weniger reaktiv als (1) und im festen Zustand luftbeständig.



(1) und (2) wurden durch EI-Massenspektren identifiziert, die die Molekülionen und den schrittweisen Verlust aller

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. E. Roland
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Wir danken Dr. K. Steinbach (Marburg) und Dr. P. Merbach (Erlangen) für Massenspektren, der Fa. Heraeus GmbH (Hanau) für Rutheniumchlorid und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg für Rechenzeit.

CO-Gruppen zeigen. Die CO-Valenzschwingungen weisen (1) (in C_6H_{12} [cm^{-1}]: 2126 vw, 2069 s, 2056 sh, 2050 vs, 2018 w, 2005 w, 1820 w) als ein Homologes von $OsCo_2(CO)_{11}$ mit einem verbrückenden Carbonylliganden^[3] aus. Für (2) (in C_6H_{12} [cm^{-1}]: 2103 vw, 2068 vs, 2059 vs, 2050 vs, 2035 m, 2025 s, 1922 sh, 1895 w, 1843 w) zeigen sie ebenfalls CO-Brücken an, geben aber keine weitere Strukturinformation. Deshalb wurde die Struktur von (2) kristallographisch bestimmt^[4]. Abbildung 1 zeigt die dabei gefundene deformierte Ru_2Co_2 -Tetraederanordnung mit unsymmetrischer Verteilung terminaler und brückenbildender CO-Liganden, die sich nur bedingt mit derjenigen in $Co_4(CO)_{12}$ ^[5] oder $Ru_3Co(CO)_{13}$ ^[6] in Beziehung setzen läßt. Das von den O-Atomen der CO-Gruppen aufgespannte Polyeder ist jedoch das [13]-Polyeder geringster Energie^[7]. Die Struktur von (2) entspricht damit der Erkenntnis, daß eher die räumliche Verteilung der Liganden als die Lokalisation von Bindungsbeziehungen für die Struktur vieler Mehrkern-Carbonylkomplexe bestimmend ist^[7,8].

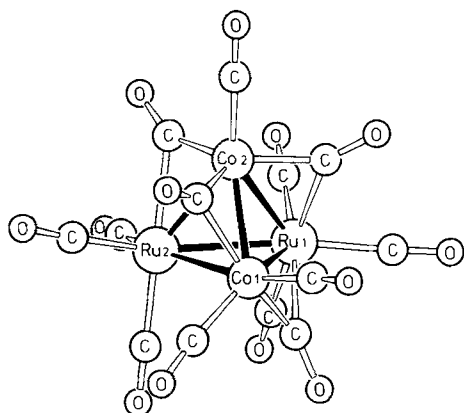


Abb. 1. Molekülstruktur von (2) im Kristall. Bindungslängen [pm]: Ru1—Ru2 278.3(3), Ru1—Co1 273.1(2), Ru1—Co2 266.0(2), Ru2—Co1 270.3(3), Ru2—Co2 261.4(3), Co1—Co2 248.7(3).

Ruthenium und Cobalt sind beide Katalyse-Elemente. Der bimetallische Charakter der zwei neuen Cluster und die erwiesene Reaktivität von (1) eröffnen hier zahlreiche Möglichkeiten. Ausgehend von den Stammverbindungen (1) und (2) erschließen Ligandensubstitution, Metallaustausch und Elektronenübertragung dazu eine umfangreiche Derivat-Chemie.

Arbeitsvorschrift

Eine Suspension von 300 mg (0.59 mmol) $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$ in 50 ml einer wäßrigen Lösung von 500 mg (2.38 mmol) $KCo(CO)_4$ wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende schwarze Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Seine Lösung in Hexan wird filtriert und auf $-35^\circ C$ gekühlt. Es kristallisieren 470 mg (76%) schwarzes (1), $F_p = 208^\circ C$ (Zers.).

200 mg (0.38 mmol) (1) werden in 30 ml Hexan 3 d bei $35^\circ C$ gerührt und dann an einer Silicagel-Säule (65×2.5 cm) chromatographiert. Hexan eluiert $Co_4(CO)_{12}$ und wenig $Ru_3(CO)_{12}$. Mit Benzol/Hexan (1:7) werden 60 mg (46%) schwarzes (2), $F_p = 182^\circ C$ (Zers.), erhalten.

Eingegangen am 27. Oktober,
ergänzt am 17. November 1980 [Z 821a]

[1] W. Hieber, H. Lagally, Z. Anorg. Allg. Chem. 251, 96 (1943).

[2] E. Roländ, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.

[3] J. R. Moss, W. A. G. Graham, J. Organomet. Chem. 23, C23 (1970).

[4] Monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 928.0(2)$, $b = 2364.1(4)$, $c = 1191.8(3)$ pm, $\beta = 133.39(1)^\circ$; 3011 Reflexe, $R = 0.065$.

[5] C. H. Wei, Inorg. Chem. 8, 2384 (1969).

[6] P. C. Steinhardt, W. L. Gladfelter, A. D. Harley, J. R. Fox, G. L. Geoffroy, Inorg. Chem. 19, 332 (1980).

[7] R. E. Benfield, B. F. G. Johnson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980, 1743.

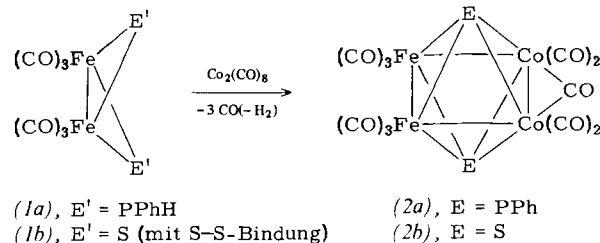
[8] E. Keller, H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch. B 33, 537 (1978).

Cluster-Konstruktion: Synthese und Struktur von $Fe_2Co_2(CO)_{11}(PC_6H_5)_2$ und $Fe_2Co_2(CO)_{11}S_2$ ^[**]

Von Heinrich Vahrenkamp und Edward J. Wucherer^[*]

Das Prinzip der Ligandenverbrückung zur Stabilisierung von Organometall-Clustern ist an vielen Beispielen verwirklicht^[1,2]. Seine Anwendung als Synthesekonzept setzt Cluster-Vorstufen mit entsprechenden funktionellen Liganden voraus. Zum Aufbau RP- oder S-verbrückter Cluster sind z. B. Vorstufen mit P—H- oder S—S-Bindungen geeignet, die sich direkt mit Carbonylmetallkomplexen umsetzen lassen^[2,3].

Erstmals ist uns nun die Anwendung dieses Konzepts zur gezielten Synthese von Vierkernclustern aus je zwei Zweikern-Vorstufen gelungen. Edukte waren die Zweikernkomplexe (1a) und (1b), die durch ihre Funktionalität und gefaltete Struktur^[4] zum Anbau weiterer Carbonylmetall-Einheiten prädestiniert sind. Ihre Umsetzungen mit Carbonylcobalt führten wie erhofft in glatter Reaktion zu den neuen Clustern (2a) bzw. (2b).



Die Verwandtschaft der beiden Komplexe (2) zeigt sich an der Nadelform und schwarzen Farbe ihrer Kristalle und an ihren IR-Spektren im νCO -Bereich (in CH_2Cl_2 [cm^{-1}], (2a): 2080 vw, 2041 vs, 2020 s, 1950 m, 1862 m; (2b): 2090 vw, 2050 vs, 2039 sh, 2021 sh, 1953 m, 1875 m). Sie wurde durch Kristallstrukturanalysen^[5] bestätigt. Die Molekülgerüste und ihre wichtigsten Details sind in Abbildung 1 und Tabelle 1 wiedergegeben.

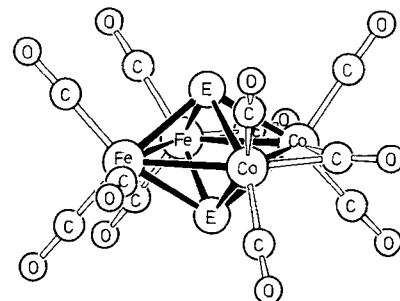


Abb. 1. Molekülstrukturen von (2a) (E = Phosphoratome der PC_6H_5 -Gruppe) und (2b) ($E = S$) im Kristall.

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, cand. chem. E. J. Wucherer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Fr. D. Steiert danken wir für Unterstützung bei den präparativen Arbeiten.