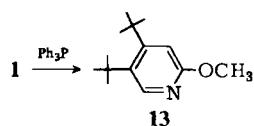


das aus dem Hauptisomer **8** in 91% Ausbeute durch Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoësäure erhalten wird, durchgeführt. Dabei entsteht jedoch nur eine komplexe Mischung nicht identifizierter Produkte. Dagegen kann in das Sulfoxid **11**, das quantitativ aus **9** gebildet wird, unter den gleichen Reaktionsbedingungen ($\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$ in H_2CCl_2 , RT, 3 h) eine zweite Doppelbindung eingeführt werden. Man erhält so das gewünschte Dien **12** in 79% Ausbeute^[13]. **12** wird mit $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ in H_2CCl_2 in 65% Ausbeute in das Lactim **1**, ein blaßgelbes Öl, überführt. Elementaranalyse und spektrale Daten (Tabelle I) sind mit der Thiazepinstruktur in Einklang. **1** ist bis 130°C stabil: Man beobachtet $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ innerhalb 20 h keine Schwefeeliminierung. Dagegen entsteht bei der Thermolyse in Benzol (110°C , 7 h, abgeschmolzenes Rohr) in Gegenwart einer äquimolaren Menge Triphenylphosphan in 77% Ausbeute 4,5-Di-*tert*-butyl-2-methoxypyridin **13** als farbloses Öl.



Die Ursache für die thermische Stabilität von **1** dürften die beiden *tert*-Butylgruppen sein; der elektronische Einfluß der Methoxygruppe bleibt zu klären.

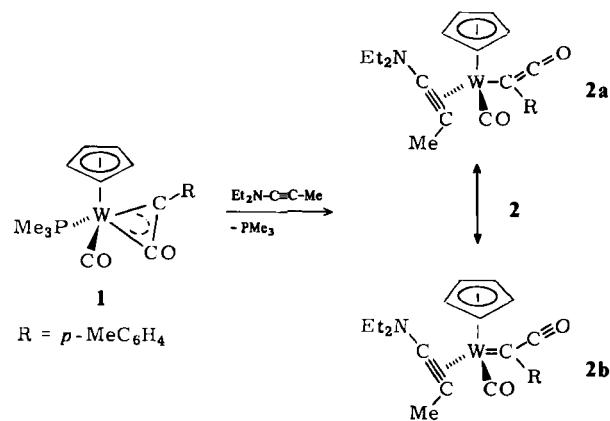
Eingegangen am 3. März 1986 [Z 1688]

- [1] Übersichten: a) E. Vogel, H. Günther, *Angew. Chem.* 79 (1967) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 385; b) L. A. Paquette in J. P. Snyder (Hrsg.): *Nonbenzenoid Aromatics*, Vol. 1, Academic Press, New York 1969, S. 249; c) L. Field, D. L. Tuleen, V. J. Traynelis in A. Rosowsky (Hrsg.): *Heterocyclic Compounds*, Vol. 26, Wiley, New York 1972, Kapitel X und XI; d) T. Mukai, T. Kumagai, Y. Yamashita, *Heterocycles* 15 (1981) 1569; e) D. M. Jerina, H. Yagi, J. W. Daly, *ibid.* 1 (1973) 267; f) U. Eisner, Krishnamurthy, *Int. J. Sulfur Chem.* 6 (1971) 267; g) I. Murata, K. Nakasui, *Top. Curr. Chem.* 97 (1981) 33.
- [2] E. Vogel, R. Schubart, W. A. Böll, *Angew. Chem.* 76 (1964) 535; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 510; H. Prinzbach, M. Arguelles, E. Druckrey, *ibid.* 78 (1966) 1057 bzw. 5 (1966) 1039.
- [3] E. Vogel, J.-J. Altenbach, J.-M. Drossard, H. Schmidkler, H. Stegelmeyer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1016.
- [4] K. Nishino, S. Yano, Y. Kohashi, K. Yamamoto, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5059; I. Murata, K. Nishino, S. Yano, Y. Kohashi, K. Yamamoto, *Croat. Chem. Acta* 53 (1980) 615.
- [5] K. Yamamoto, S. Yamazaki, Y. Kohashi, I. Murata, Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3195.
- [6] S. Yano, K. Nishino, K. Nakasuiji, I. Murata, *Chem. Lett.* 1978, 723.
- [7] R. Gleiter, G. Krennrich, D. Cremer, K. Yamamoto, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6874.
- [8] K.-H. Wünsch, A. Ehlers, *Z. Chem.* 10 (1970) 361.
- [9] Hochsubstituierte monocyclische 1,3-Thiazepine: R. R. Schmidt, G. Berger, *Synthesis* 1974, 187.
- [10] Alternative Synthesen von **3**: K. Kawamura, H. Katsuyama, H. Sato, DOS 3011279, *Chem. Abstr.* 94 (1981) 141207a; M. R. Detty, J. W. Hassett, B. J. Murray, G. A. Reynolds, *Tetrahedron* 41 (1985) 4853.
- [11] Wir untersuchten ohne Erfolg die Beckmann-Umlagerung von 2,6-Di-*tert*-butylthiopyranonoxim (blaßgelbe Kristalle, $F_p = 138-140^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.28$ (s, 9 H), 1.33 (s, 9 H), 6.41 (s, 1 H), 7.67 (s, 1 H); MS: m/z 239 (M^+) und seinem Tosylat (farblose Prismen, $F_p = 151-152^\circ\text{C}$ (Benzol), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.26$ (s, 9 H), 1.32 (s, 9 H), 2.43 (s, 3 H), 6.49 (d, $J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.07 (d, $J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.31 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.91 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H)), die aus **3** über das entsprechende Thioketon (rote Prismen, $F_p = 138-139^\circ\text{C}$ (Hexan); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (s, 18 H), 6.80 (s, 2 H)) erhalten wurden.
- [12] Erfolgreiche Pummerer-Reaktion in einem siebgliedrigen Ring: K. Yamamoto, S. Yamazaki, I. Murata, *Angew. Chem.* 97 (1985) 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 214.
- [13] Aus dem **11** entsprechenden Diphenyl-Derivat entsteht unter den Bedingungen der Pummerer-Reaktion ein Pyridin- und ein 1,2-Thiazolidon-Derivat.

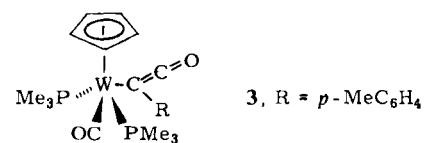
Variables Elektronendonorvermögen von Alkinliganden – Synthese und Struktur von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -1-diethylamino- 1-propin)(η^1 -*p*-methylphenylketenyl)wolfram**

Von Fritz R. Kreißl*, Gabriele Reber und Gerhard Müller

Der Ketenylligand $-\text{C}(\text{R})=\text{C}=\text{O}$ ist in Übergangsmetallkomplexen je nach den elektronischen Erfordernissen des Metallatoms η^1 ^[1, 2] oder η^2 -koordiniert^[3]. In beiden Fällen zeichnet er sich durch eine ausgeprägte Elektrophilie aus. Deshalb sollten elektronenreiche Inamine wie 1-Diethylamino-1-propin in einer Cycloaddition mit der $\text{C}=\text{C}$ - oder $\text{C}=\text{O}$ -Bindung des Ketenylliganden reagieren^[4]. Überraschend führt jedoch die Umsetzung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(*p*-methylphenylketenyl)(trimethylphosphoran)wolfram **1** mit dem genannten Inamin unter Ersatz von Trimethylphosphoran und Öffnung des WC_2 -Dreirings in **1** zu dem Alkin(ketenyl)-Komplex **2**, der nach spektroskopischen Befunden (IR, NMR) einen η^1 -gebundenen *p*-Methylphenylketenyliganden enthält.



In **2** sollte der Ketenylligand als 1e-Donor fungieren, während unter Annahme einer 18e-Konfiguration am Wolframatom der Inaminligand als 4π-Elektronen-Donor fungieren müßte. Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] liefert jedoch überraschend Hinweise auf eine geringere Donorwirkung des Inamins und eine stärkere des Ketenylliganden. Die pseudotetraedrische Struktur von **2** (Abb. 1) ist durch eine kurze $\text{W}-\text{C}_{\text{Keten}}$ -Bindung (2.171(6) Å) gekennzeichnet, deren Länge im Bereich der von $\text{W}=\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindungen^[6, 7] liegt. Sie ist insbesondere deutlich kürzer als die $\text{W}-\text{C}_{\text{Keten}}$ -Bindung im verwandten *p*-Methylphenylketenyl-Komplex **3** (2.27(2) Å)^[1].



Daß die Struktur von **2** durch die beiden mesomeren Grenzstrukturen **2a** und **2b** beschrieben werden muß, wird durch die Abstände $\text{C}1-\text{C}2$ (1.301(8) Å) und $\text{C}2-\text{O}2$

[*] Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl, Dipl.-Chem. G. Reber, Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Übergangsmetallketen-Verbindungen, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn J. Riede für Hilfe bei der Röntgen-Strukturuntersuchung. – 26. Mitteilung: W. J. Sieber, D. Neugebauer, F. R. Kreißl, Z. Naturforsch. B 40 (1985) 1500.

(1.173(7) Å) unterstrichen, welche deutlich länger bzw. kürzer als die entsprechenden in **3** sind (1.24(3) bzw. 1.21(3) Å)^[1]. Darüber hinaus ist auch die Bindung C1–C20 relativ kurz, und der aromatische Ring ist nur um 24.2° aus der Ebene W, C1, C2, C20 herausgedreht, so daß eine effektive π-Elektronen-Delokalisierung möglich sein sollte. Die Tatsache, daß der Ketenylligand in **2** dem Metallzentrum mehr als ein Elektron zur Verfügung stellen kann, verwundert um so mehr, als auch im Inaminliganden die planare Geometrie am Stickstoffatom und der Interplanarwinkel C4, N, C7, C9/W, C4, C5 von nur 7.3° eine optimale p-Orbital-Überlappung ermöglichen^[8].

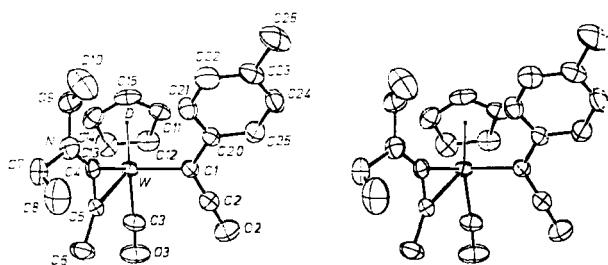


Abb. 1. Stereobild der Molekülstruktur von **2** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: W-C1 2.171(6), W-C3 1.963(6), W-C4 2.032(6), W-C5 2.038(6), C1-C2 1.301(8), C2-O2 1.173(7), C1-C20 1.467(8), C4-C5 1.339(8), C4-N 1.354(7), N-C7 1.462(9), N-C9 1.459(8), C3-O3 1.158(7); W-C1-C2 107.3(5), W-C1-C20 129.7(4), C1-C2-O2 179.5(7), W-C3-O3 175.9(7), C20-C1-C2 122.9(6), C4-C5-C6 140.7(6), N-C4-C5 136.7(6).

Unter der Annahme einer 18e-Konfiguration des Zentralmetallatoms war es bisher üblich, Acetylenliganden als 2e- oder 4e-Donoren zu klassifizieren^[9–11]; dies sind aber, so scheint es, lediglich Grenzfälle, wobei das 4e-Donor-Extrem kaum jemals vollständig verwirklicht sein dürfte!

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 0.48 g (1 mmol) **1** in 30 mL Toluol wird unter Argon mit 0.17 g (1.5 mmol) 1-Diethylamino-1-propin versetzt und ca. 2 h bei 25°C gehalten, wobei sich die Farbe der Lösung langsam von violett nach rotorange ändert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 10 mL Dichlormethan aufgenommen und der Komplex **2** mit Pentan ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dichlormethan/Pentan erhält man 0.42 g (81% Ausbeute) rote Kristalle.

Eingegangen am 4. März 1986 [Z 1689]

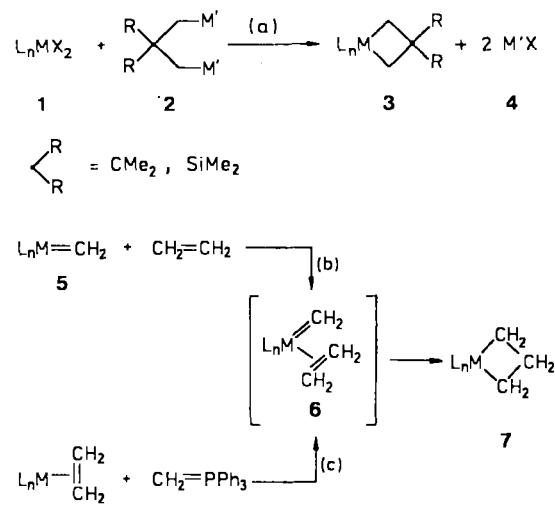
- [1] F. R. Kreißl, A. Frank, U. Schubert, T. L. Lindner, G. Huttner, *Angew. Chem.* 88 (1976) 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 632.
- [2] F. R. Kreißl, K. Eberl, W. Uedelhoven, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3782.
- [3] F. R. Kreißl, P. Friedrich, G. Huttner, *Angew. Chem.* 89 (1977) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 102.
- [4] H. G. Viehe: *The Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York 1969.
- [5] Kristallstrukturdaten: $C_{22}H_{25}NO_2W$, $M_r = 519.3$, monoklin, $P2_1/n$, $a = 8.138(1)$, $b = 13.895(5)$, $c = 18.104(3)$ Å, $\beta = 98.23(1)$ °, $V = 2026.1$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.702$ g/cm³ für $Z = 4$, 22°C. 4720 gemessene Reflexe, von denen 4384 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.01$) und 3404 beobachtet mit $I \geq 2.0 \sigma(I)$ ($\theta - 2\theta$ -Scan, $\omega = 1.0 + 0.35 \tan \theta$, $1 \leq \theta \leq 27.4$ °, $\pm h$, $+k$, $+l$, MoK α , $\lambda = 0.71069$ Å, Enraf-Nonius-CAD4). Lp und empirische Absorptionskorrektur (rel. Transmission: 50.7–99.8%). Lösung durch Patterson-Methoden, $R = 0.027$, $R_w = 0.029$, $w = 1/\sigma^2(F_0)$ (anisotrop, H konstant, 235 Parameter, SHEXL 76). $\Delta\rho_{\text{fin.}}(\text{max./min.}) = +0.64/-1.06$ e/Å³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51869, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] $W=C=2.15(1)$ Å in $[(CO)_2W=C(C_6H_5)_2]$: C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2127.
- [7] Die Länge der $W-\text{CH}_3$ -Bindung in $[(C_6H_5)_2W(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5](\text{PF}_6)_2$ beträgt 2.25 Å: R. A. Forder, G. D. Gale, K. Prout, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 307.

- [8] Die angenäherte Colinearität und Coplanarität der C=C-Achse mit dem CO-Liganden (die Abweichung der Atome W, C3, O3, C4, C5 von der durch sie definierten „besten Ebene“ beträgt maximal 0.04 Å) ist ein häufiges Merkmal von CO-haltigen Alkinkomplexen und maximiert die Rückbindung zu diesen Liganden: B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 592. Vgl. [9].
- [9] L. Ricard, R. Weiss, W. E. Newton, G. J.-J. Chen, J. W. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1318.
- [10] B. Capelle, A. L. Beauchamp, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 566.
- [11] H. G. Alt, H. I. Hayen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1030; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1008; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1364.

Metallacyclische Vierringssysteme: Zwei unabhängige Wege zu Bis(cyclopentadienyl)titanacylobutabenzo[**]

Von Henricus J. R. de Boer, Otto S. Akkerman, Friedrich Bickelhaupt*, Gerhard Erker*, Peter Czisch, Richard Mynott, Julian M. Wallis und Carl Krüger

Metallacyclobutane der d-Elemente auf der linken Seite des Periodensystems^[1] sind auf zwei prinzipiellen Wegen zugänglich (Schema 1): durch die Reaktion von Metalldihalogeniden mit geeignet substituierten 1,3-Propandiyl-Dianion-Äquivalenten [Weg (a)]^[2] oder durch die elektrocyclic-



Schema 1. $Cp=C_5H_5$

clische Ringschlußreaktion von Carben(olefin)-metall-Komplexen. Letztere werden „klassisch“ aus Carbenmetall-Komplexen und Olefinen [Weg (b)]^[1c], neuerdings aber auch aus organischen Alkylidendonoren und reaktiven (Olefin)-metallkomplexen [Weg (c)]^[3] erhalten. Wir haben jetzt festgestellt, daß durch Varianten der Wege (a) und (c)

- [*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Drs. H. J. R. de Boer, Dr. O. S. Akkerman
Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit Amsterdam
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam
- Prof. Dr. G. Erker [*], Dipl.-Chem. P. Czisch, Dr. R. Mynott,
Dr. J. M. Wallis, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

- [+] Neue Adresse:
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

- [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (G. E.) sowie von der Stiftung für Chemische Forschung in den Niederlanden (SON) mit einer Subvention der niederländischen Organisation für Grundlagenforschung (ZWO) (H. J. R. de Boer) gefördert.