

Elektronegativität des Kohlenstoffs bei Kenntnis der Elektronegativität der Halogen-Atome zu bestimmen. Abbildung 4 zeigt nun in Abhängigkeit vom Winkel φ bzw. vom Parameter λ_a^2 die Elektronegativitätswerte des Kohlenstoffs in den Methyl- und tert.-Butylhalogeniden. Hierzu wurden nur die Werte aus den Messungen im Gaszustand herangezogen. Das Diagramm enthält auch den von uns für $\lambda = 1$ ermittelten Elektronegativitätswert^{1b)}. Es besteht eine in 1. Näherung lineare Beziehung. Wir beobachten mit Zunahme des Parameters λ_a^2 , d.h. mit zunehmendem p-Charakter, eine Abnahme der Elektronegativität und damit eine Zunahme des Ionencharakters der betreffenden Bindung. Eben dies fordert aber die Regel von Walsh.

Die bekannten Werte von Abständen und Winkeln sowie des prozentualen Ionencharakters an Verbindungen mit Methyl- und tert.-Butyl-Kohlenstoff der Symmetrie C_{3v} lassen sich also unter einer einheitlichen Konzeption der Abhängigkeit der Bindungseigenschaften vom Grade der Hybridisierung, ausgedrückt durch den Parameter λ^2 , betrachten. Eine Voraussage des Hybridisierungsgrades und damit des Winkels ist allerdings nicht möglich. Diese werden bestimmt durch die energetisch günstigste Konfiguration des jeweiligen Moleküls. Die dargelegte Konzeption erlaubt jedoch, bei Kenntnis eines einzigen Parameters mit Hilfe der angegebenen empirischen Beziehungen die übrigen Parameter mit hinreichender Genauigkeit zu ermitteln. Es zeigt sich weiterhin, daß die Konzeption der Abhängigkeit der Bindungseigenschaften vom Grade der Hybridisierung vollauf zur Beschreibung aller bisher gemessenen C-C-Einfachbindungsabstände genügt, sofern man sich dabei auf eine Genauigkeit von etwa 0,01 Å beschränkt¹⁶⁾. Eine größere Genauigkeit würde die Berücksichtigung der Nullpunktseffekte erfordern. Dies gelang bisher nur in seltenen Fällen⁴⁾. Unsere Konzeption erlaubt es insbesondere, die kurzen Abstände neben Mehrfachbindungen, die früher durch Hyperkonjugation, z.B. im Acetonitril, oder durch Konjugation, z.B. im Butadien, beschrieben wurden, zu erklären. Die ersten Hinweise in der von uns eingeschlagenen Richtung wurden von Herzberg und Stoicheff²³⁾ sowie von Dewar und Schmeising²⁴⁾ gegeben, jedoch beschränkten sich diese Autoren auf spezielle Fälle.

²³⁾ G. Herzberg u. B. P. Stoicheff, Nature [London] 175, 80 [1955].

²⁴⁾ M. J. S. Dewar u. H. N. Schmeising, Conference on Hyperconjugation, Pergamon Press, London 1959.

Schlußbetrachtungen

Die Wirkungen von Konjugation und Hyperkonjugation sind in unserer Betrachtungsweise, unter Berücksichtigung der angegebenen Genauigkeit, zur Beschreibung der Geometrie von Molekülen im Grundzustand, bei denen im Sinne Mullikens²⁵⁾ keine isovalente Konjugation bzw. Hyperkonjugation vorliegt, nicht notwendig. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, daß unsere Betrachtungen lediglich den Grundzustand des freien Moleküls betreffen und zunächst in keiner Weise einen Schluß auf das Reaktionsverhalten des Moleküls erlauben. Dies bedeutet, daß z.B. keine Aussagen über den Baker-Nathan-Effekt, die 1.4-Addition oder die Regel von Markownikow, die das Reaktionsverhalten des Moleküls betreffen, auf Grund unserer Ergebnisse gemacht werden können.

Im Falle der isovalenten Konjugation, z.B. im Benzol, liegt ein anderer Sachverhalt vor. Ob eine isovalente Hyperkonjugation die Abstände beeinflußt, muß durch experimentelle Untersuchungen geklärt werden. Eine Berücksichtigung der Elektronegativitätsdifferenz der gebundenen Atome bei der Berechnung der Bindungslängen war in keinem Falle erforderlich. Lediglich bei den Fluor-Derivaten werden zu hohe Abstände berechnet, so daß hier vielleicht ein Einfluß der Elektronegativitätsdifferenz berücksichtigt werden müßte²⁶⁾.

Unsere Untersuchungen lassen sich ausdehnen auf den Fall der C_{2v} -Symmetrie. Auch hier wurde bereits von Coulson⁷⁾ die theoretische Grundlage gelegt. Man kann qualitativ sagen, daß Abstände und Winkel am Propan²⁷⁾ sich ebenfalls in unsere Konzeption einfügen. Für den Fall des Äthylen-Kohlenstoffatoms, d.h. einer ebenen Anordnung der drei Valenzen, sind ebenfalls von Coulson⁷⁾ die entsprechenden Beziehungen zwischen den Valenzwinkeln und den Hybridisierungsparametern angegeben worden. Mit Hilfe dieser Beziehungen haben Morris und Orville-Thomas²⁸⁾ in jüngster Zeit in einer Arbeit, die uns erst nach Abschluß der Untersuchungen zur Kenntnis gelangte, die Struktur der Carboxyl- und Amid-Gruppe behandelt.

Eingegangen am 18. August 1961. [A 171]

²⁵⁾ R. S. Mulliken, Conference on Hyperconjugation, Pergamon Press, London 1959.

²⁶⁾ W. Shomaker u. D. P. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. 63, 37 [1941].

²⁷⁾ D. R. Lide jr., J. chem. Physics 33, 1514 [1960].

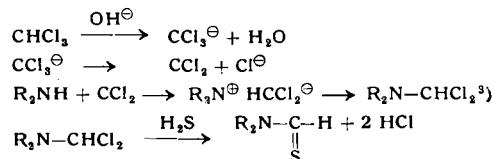
²⁸⁾ F. E. Morris u. W. J. Orville-Thomas, J. molec. Spectroscopy 6, 572 [1961].

Zuschriften

Darstellung N,N-disubstituierter Thioformamide über Dichlorcarben

Von Priv.-Doz. Dr. W. WALTER und cand. chem. G. MAERTEN
Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie
der Universität Hamburg

Die von Saunders und Murray¹⁾ sowie von Frankel, Feuer und Bank²⁾ gefundene Synthese N,N-disubstituierter Formamide läßt sich zu einer Synthese der entsprechenden Thioformamide ausbauen:



Beispiel: 32 g Dimethylamin und 40 ml Chloroform wurden mit einer Lösung von 23 g Natrium und 34 g H_2S in 250 ml Methanol 28 h unter Stickstoff und Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren von Kochsalz wurde eingegengt, mit Chloroform aufgenommen und weiteres

Kochsalz abgetrennt. Nach Ansäuern und Waschen der Chloroform-Schicht wurde das Thioamid durch Destillation gewonnen, $K_{\text{p},14}$ 153–154 °C, 15 g = 35 %.

Eingegangen am 16. Oktober 1961. [Z 157]

¹⁾ M. Saunders u. R. W. Murray, Tetrahedron 6, 88 [1959]. — ²⁾ M. B. Frankel, H. Feuer u. J. Bank, Tetrahedron Letters 1959, Nr. 7, 5. — ³⁾ Über eine analoge Reaktion zwischen Chlorcarben und Triphenylphosphin vgl. G. Wittig u. M. Schlosser, Angew. Chem. 72, 324 [1961].

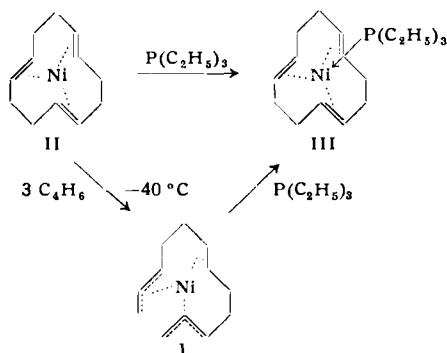
Ein Zwischenprodukt der Synthese von Cyclododecatrien aus Butadien

Von Priv.-Doz. Dr. G. WILKE, Dr. M. KRÖNER
und Dipl.-Chem. B. BOGDANOVIC

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bei Untersuchungen über den Verlauf der Synthese von Cyclododecatrien aus Butadien, die durch π -Komplexe des Nickels¹⁾ bewirkt wird, gelang es, ein Zwischenprodukt I zu isolieren. All-trans-Cyclododecatrien-(1.5.9)-Nickel(0)²⁾ II reagiert bei –40 °C

mit Butadien-(1,3) unter Aufnahme von drei Molekülen Butadien pro Nickelatom bei gleichzeitiger Verdrängung von Cyclododecatrien. Überschüssiges Butadien wird bei -40°C im Vakuum abgezogen und das abgespaltene Cyclododecatrien im Hochvakuum bei 20°C entfernt. Das zurückbleibende rotbraune Öl erstarrt unterhalb von 0°C und wird bei tiefer Temperatur aus flüssigem Butadien umkristallisiert. Analyse und Molekulargewicht stimmen auf $\text{NiC}_{12}\text{H}_{18}$. Das IR-Spektrum des Komplexes zeigt keine für freie Doppelbindungen typische Banden. Folgende Umsetzungen charakterisieren die Verbindung: 1. Schütteln mit Wasserstoff liefert n-Dodecan neben metallischem Nickel. — 2. Der Komplex reagiert bei 20°C mit CO unter Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Cyclododecatrien. — 3. Mit $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ erhält man eine kristallisierte Komplexverbindung III, die mit dem aus II und $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ direkt gewonnenen Produkt identisch ist. — 4. Butadien wird bei Zimmertemperatur durch katalytische Mengen des Komplexes zu Cyclododecatrien trimerisiert.



Die für I vorgeschlagene Struktur ist folgendermaßen zu interpretieren: 3 Butadien-Moleküle haben sich unter Bildung einer trans-Doppelbindung und zweier endständiger π -Allyl-Gruppierungen zu einer C_{12} -Kette zusammengelagert. Sowohl die beiden π -Elektronen der Doppelbindung als auch die 6 π -Elektronen der sechs als sp^2 -Hybride¹⁾ vorliegenden Allyl-C-Atome sind am Nickelatom des Komplexes anteilig geworden. Elektronendonatoren wie Butadien, CO oder $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bewirken eine Elektronenwanderung, die zum Ringschluß führt. Wasserstoff dagegen lagert sich an die ungesättigten Systeme an und verhindert dadurch den Ringschluß bzw. die Elektronenwanderung. Es entsteht n-Dodecan.

Eingegangen am 26. Oktober 1961 [Z 154]

¹⁾ G. Wilke, E. W. Müller u. M. Kröner, Angew. Chem. 73, 33 [1961]. — ²⁾ G. Wilke, ebenda 72, 581–82 [1960]. — ³⁾ Ein π -Allylsystem wurde in der oben erwähnten Form erstmals von R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 82, 750 [1960], für das $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ angegeben.

Bis- π -allyl-nickel

Von Priv.-Doz. Dr. G. WILKE
und Dipl.-Chem. B. BOGDANOVIĆ

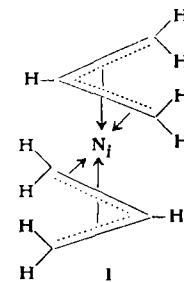
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

In dem „Zwischenprodukt“ der voranstehenden Zuschrift erreicht das Nickel eine abgeschlossene Elektronenschale mit 18 Außen elektronen. Am Beispiel des all-trans-Cyclododecatrien-(1,5,9)-nickel(0)¹⁾ wurde erstmals gezeigt, daß Nickel auch reine Olefinkomplexe mit 16 Außen elektronen aufzubauen vermag. Es war daher von Interesse zu prüfen, ob das zweifache π -Allylnickel-System des genannten Zwischenprodukts auch losgelöst vom restlichen Kohlenwasserstoffgerüst in Form des Bis- π -allyl-nickel mit 16 Außen elektronen synthetisiert werden kann²⁾.

Mit diesem Ziel wurde wasserfreies Nickelbromid in Äther mit Allylmagnesiumchlorid umgesetzt. Bei -10°C setzte augenblicklich eine Reaktion ein und man erhielt eine gelborange-farbige Lösung. Äther und Reaktionsprodukt wurden im Vakuum in eine auf -80°C gekühlte Vorlage abgezogen. Bereits mit den ersten Äthermengen ging eine hellgelbe Verbindung über. Vom Kondensat wurde der Äther bei 200 mm Hg an einer Tief temperatur kolonne (K_p 3 bis 5 °C) abdestilliert. Im Rückstand reichertete sich eine kristallisierte Verbindung an, die im Hochvakuum bei -80°C von restlichem Äther befreit und dann bei tiefer Temperatur aus Pentan umkristallisiert wurde. Die gelborange-farbigen Kristallnadeln, deren Zusammensetzung auf $\text{NiC}_6\text{H}_{10}$ stimmt, schmelzen bei etwa $+1^{\circ}\text{C}$. Sie entzünden sich an der Luft sofort, während sie von Wasser nur sehr langsam angegriffen werden. Die Verbindung ist in Kohlenwasserstoffen leicht löslich.

Das Massenspektrum³⁾ des flüchtigen Stoffes zeigt die für $\text{NiC}_6\text{H}_{10}$ zu erwartenden Molekülpeaks 140 und 142 im Intensitätsverhältnis 2,5:1 entsprechend der Isotopenzusammensetzung von

^{59}Ni und ^{60}Ni . Im IR-Spektrum des Komplexes sind keine für freie Doppelbindungen charakteristischen Banden zu erkennen. Das Protonenresonanzspektrum³⁾ steht im Einklang mit der Struktur eines Bis- π -allylnickels, es zeigt drei im Verhältnis 1:2:2 stehende Signale, die den beiden an die mittleren C-Atome gebundenen H-Atomen sowie den zu diesen in syn- bzw. anti-Stellung stehenden H-Atomen der CH_2 -Gruppen zuzuordnen sind⁴⁾. Die Formel I soll keine endgültige Aussage über die räumliche Anordnung der Liganden machen.



Folgende Umsetzungen charakterisieren das Bis- π -allyl-nickel: 1. Schütteln mit Wasserstoff liefert Propan neben metallischem Nickel. — 2. I reagiert mit CO unter Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Diallyl. — 3. Mit 1 Mol $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ erhält man ein noch nicht identifiziertes rot gefärbtes Reaktionsprodukt, während mit überschüssigem Phosphin Diallyl neben $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4\text{Ni}$ entsteht. — 4. Butadien reagiert bei Zimmertemperatur mit I und wird katalytisch zu Cyclododecatrien trimerisiert. — Das Verhalten des Bis- π -allyl-nickels bei diesen Reaktionen weist eine klare Analogie zur Reaktionsweise des oben besprochenen Zwischenkomplexes bei gleichartigen Umsetzungen auf.

Eingegangen am 26. Oktober 1956 [Z 155]

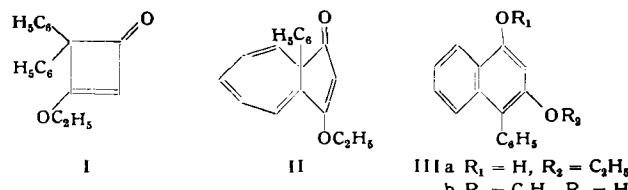
¹⁾ G. Wilke, Angew. Chem. 72, 581 [1960]. — ²⁾ Die Dimeren von π -Allyl-nickelbromid bzw. -jodid wurden kürzlich von E. O. Fischer u. G. Bürger, Z. Naturforsch. 16b, 77 [1961] bzw. Chem. Ber. 94, 2409 [1961], beschrieben. — ³⁾ Dr. D. Henneberg sowie Dr. E. G. Hoffmann danken wir für die Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums bzw. des NMR-Spektrums. — ⁴⁾ NMR-Spektren vergleichbarer π -Allylverbindungen findet man bei W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muettteries u. B. W. Hawk, J. Amer. chem. Soc. 83, 1601 [1961].

Ungewöhnliche Substitutionsreaktion an einem Phenylkern mit nachfolgender Ringerweiterung

Von Doz. Dr. E. F. JENNY, Dr. K. SCHENKER
und Prof. Dr. R. B. WOODWARD

Forschungslaboratorien der Pharma-wiss. Abteilung der CIBA A.-G.,
Basel, und Department of Chemistry, Harvard University,
Cambridge, Mass. (USA)

Aus der Reaktion von Äthoxyacetylen und Diphenylketen isolierten Nieuwenhuis und Arens¹⁾ ein gelbliches Produkt A vom Fp 160 °C und der Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$, dem sie die Struktur I zuschrieben. Wir fanden, daß das chemische und physikalische Verhalten der Verbindung A mit der Formel I nicht zu vereinbaren ist. Dieser Verdacht wurde später von Arens²⁾ selbst ausgesprochen.



Wir erhielten aus Diphenylketen und Äthoxyacetylen in Nitro-methan oder Petroläther bei -25°C neben der Verbindung A jeweils etwa gleich viel eines isomeren Körpers B vom Fp 93 °C. Dagegen entstanden unter diesen Bedingungen keine Naphthole. Nach Analyse, UV- und IR-Spektren ist die Substanz B höchstwahrscheinlich das Cyclobutanon-Derivat I. Beim gelindem Erwärmen lagert sie sich unter Rotfärbung in das α -Naphthol IIIa um.

Auf Grund der Protonenresonanz-, UV- und IR-Spektren sowie des chemischen Verhaltens der Verbindung A und ihrer Tetra- und Hexahydro-Derivate postulierten wir für A die Struktur eines 1-Äthoxy-3-oxo-3a-phenyl-3,3a-dihydroazulens (II)³⁾. Die chemische Strukturaufklärung von II gründeten wir auf den Nachweis des Fünf- und Siebenrings sowie der Anordnung der Substituenten:

Fünfring: II wurde mit Natriumborhydrid zum Alkohol reduziert und dieser zum ungesättigten Keton IV hydrolysiert, dessen katalytische Hydrierung zum gesättigten Fünfringketon V führte (IR 1737 cm^{-1}).

