

Bestrahlt man eine Lösung von (1) in COD bei 20 °C 22 Std. mit UV-Licht (Hg-Hochdrucklampe Q 81 der Fa. Hanau) unter N₂, so erhält man nach Abdestillieren des COD im Hochvakuum und Chromatographie des Rückstandes mit n-Hexan an neutralem Al₂O₃ („Woelm“, 7 % H₂O) eine farblose Lösung, aus der beim Kühlen auf -78 °C farbloßes, diamagnetisches (COD)₂Pt(0) (2) auskristallisiert [Ausbeute 22 %; Fp = 110–111 °C (Zers.)].

Die Verbindung (2) ist der erste reine Olefinkomplex mit nullwertigem Platin. Den bereits bekannten^[2], gelben Nickelkomplex (COD)₂Ni (3) haben wir zu Vergleichszwecken durch Umsetzung von wasserfreiem NiCl₂ unter N₂ mit überschüssigem i-C₃H₇MgBr und COD in Äther und anschließende achtstündige UV-Bestrahlung der entstandenen dunkelbraunen Lösung mit 13 % Ausbeute dargestellt [Fp = 140–142 °C (Zers.)]. Die Verbindungen (2) und (3) zeigen ähnliche Eigenschaften, (2) ist jedoch gegen Luftsauerstoff beständiger.

Im ¹H-NMR-Spektrum (in C₆H₆) von (2) erscheinen zwei Signale (Intensitätsverhältnis 1:2) bei τ = 5,82 (olefinische Protonen) und τ = 7,81 (Methylenprotonen). Die entsprechenden Signale von (3) liegen bei τ = 5,64 und 7,84. Das Signal von (2) bei τ = 5,82 zeigt zudem zwei durch ¹H-¹⁹⁵Pt-Kopplung erzeugte Satelliten (J = 55 Hz); die entsprechenden Satelliten des Methylenprotonen-Signals sind schlecht aufgelöst.

Im Massenspektrum von (3) (Atlas Massenspektrometer CH4, Ionenquelle TO4, 50 eV) treten hauptsächlich die Ionen (COD)₂Ni⁺ (rel. Intensität I_r = 27,9), CODNi⁺ (I_r = 100,0), C₄H₆Ni⁺ (I_r = 65,9) und Ni⁺ (I_r = 8,2) auf. Der Komplex (2) ergibt unter den gleichen Bedingungen ein wesentlich komplizierteres Massenspektrum. Neben den Hauptionen (COD)₂Pt⁺ und CODPt⁺ erscheinen mehrere weniger intensive Spitzengruppen. Sie entsprechen Fragmenten, die vor allem durch sukzessive Abspaltung von C₂- und C₃-Einheiten aus dem Moleküllion hervorgehen. Bei (2) und (3) beobachtet man ferner das Massenspektrum des freien Liganden, der durch thermischen Zerfall der Komplexe entsteht.

Das linienreiche IR-Spektrum von (2) ist durch folgende Banden charakterisiert (KBr): 2994, 2907, 2853, 2801, 1471, 1458, 1445, 1492, 1361, 1323, 1299, 1230, 1203, 1171, 1151, 1085, 1068, 1000, 990, 954, 879, 860, 845, 820, 813, 803, 779, 760 und 673 cm⁻¹.

Versuche zur Darstellung eines Bis(norbornadien)platin(0) blieben bisher erfolglos. Zwar konnte durch Umsetzung von nor-C₇H₈PtCl₂^[3] mit überschüssigem i-C₃H₇MgBr in Äther unter N₂ bei -40 °C mit nahezu 80 % Ausbeute gut kristallisiertes, gelbes nor-C₇H₈Pt(i-C₃H₇)₂ erhalten werden, doch ergab dessen UV-Bestrahlung in Norbornadien nicht den gewünschten reinen Olefinkomplex.

Eingegangen am 17. Februar 1967 [Z 451]

[*] Dr. J. Müller und Dipl.-Chem. P. Göser
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München, Arcisstraße 21

[1] J. Chatt, L. M. Vallarino u. L. M. Venanzi, J. chem. Soc. (London) 1957, 2496.

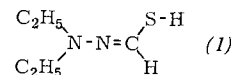
[2] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).

[3] E. W. Abel, M. A. Bennet u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1959, 3178.

Isomerie des N',N'-Diäthylthioformohydrazids mit seinem Betain

Von W. Walter und K.-J. Reubke[*]

Dem kürzlich von Bredereck et al.^[1] synthetisierten N',N'-Diäthylthioformohydrazid (N',N'-Diäthylthioformylhydrazin) wurde aufgrund IR-spektroskopischer Befunde die Struktur (1) zugeschrieben.

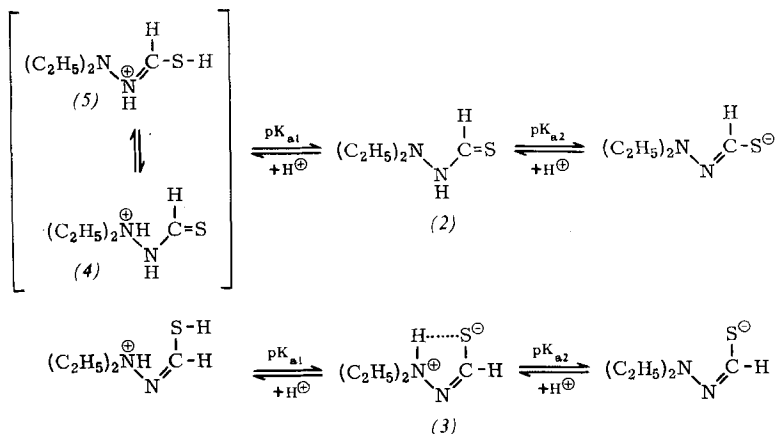


Durch Thioformylierung von asymmetrischem Diäthylhydrazin mit Thionameisensäureester^[2] erhielten wir ein Produkt (2), welches nach Schmelzpunkt (77–78 °C) und IR-Spektrum, sowie im dünnsschichtchromatischem Verhalten von der nach Bredereck hergestellten Verbindung (1) (Fp = 102–104 °C, Lit.^[1] 101–105 °C) verschieden ist, während es in Molgewicht und Zusammensetzung mit dieser übereinstimmt. Wir schreiben dem Isomer (2) die Thioformohydrazid-Struktur, dem von Bredereck et al. als (1) formulierten Isomer eine Betainstruktur (3) mit überwiegend intramolekularer Wasserstoffbrücke zu. Mit dem IR-Spektrum ist sowohl die Struktur (1) als auch die Struktur (3) im Einklang.

Die beiden Substanzen lassen sich ineinander umwandeln. Nach dem Auflösen von (2) in siedendem Ameisensäure-äthylester fällt beim Abkühlen (3) aus. Wird (3) in Chloroform 20 min unter Rückfluß gekocht und die Lösung in ein eisgekühltes Gefäß gegossen, so kann (2) im ausfallenden Gleichgewichtsgemisch durch Dünnschichtchromatographie und IR-Spektrum nachgewiesen werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum von (3) tritt neben den Signalen der Äthylprotonen (Triplet bei τ = 8,72, Quadruplett bei 6,77) und einem scharfen Signal bei τ = 0,97 (Thioformyl-Proton) ein stark verbreitertes Signal bei τ ≈ -1 auf, welches wir einer Wasserstoffbrücke zwischen Schwefel und Stickstoff zuschreiben (für ein S-H-Proton wäre ein scharfes Signal zu erwarten).

Das ¹H-NMR-Spektrum von (2) zeigt die Äthylsignale bei höherem Feld (Triplet bei τ = 8,97, Quadruplett bei τ = 7,23). Bei τ = 0,90 und 0,73 erscheinen zwei scharfe, bei τ = 1,30 und 1,13 zwei breitere Signale von ungleicher Intensität. Diese vier Signale entsprechen zusammen zwei Protonen. Das Spektrum läßt sich mit der Thioformohydrazidstruktur deuten, wenn man eine behinderte Rotation um die C-N-Bindung annimmt.



Das IR-Spektrum von (2) enthält alle für Thioacylhydrazine charakteristischen Banden^[3].

Die dreifache Bande bei 2700 bis 2780 cm⁻¹ im IR-Spektrum von (3) führen wir auf eine Gruppierung NHR_2 zurück; Dimethylhydrazin-hydrochlorid zeigt in diesem Bereich ebenfalls eine aufgespaltene Bande. Die starke Bande bei 1460 cm⁻¹ schreiben wir einer vorwiegenden C–N-Doppelbindung zu.

Für die Betainstruktur (3) sprechen die pK_a -Werte der beiden Isomeren, die photometrisch bestimmt wurden. (2): $\text{pK}_{a1} = 2,8$; $\text{pK}_{a2} = 10,4$; (3): $\text{pK}_{a1} = 3,4$; $\text{pK}_{a2} = 11,7$. Der Wert $\text{pK}_{a2} = 10,4$ (2) wurde durch potentiometrische Titration bestätigt.

Wir deuten diese Befunde durch die Annahme der auf S. 381 angegebenen Gleichgewichte.

Der Vergleich der pK_a -Werte für (2) mit denen anderer Thioacylhydrazine^[4] zeigt für pK_{a2} Übereinstimmung (9,2 bis 11,1), während pK_{a1} für (2) kleiner ist als für andere Thioacylhydrazine (4,2 bis 6,2). Da der pK_{a2} -Wert für (3) größer als der für (2) ist, kann (3) kein Thiol sein, da er dann kleiner als oder höchstens ebenso groß sein sollte wie für Verbindungen, in denen die Form (1) durch Einbeziehung der Gruppierung $-\text{N}-\text{N}-\text{C}(=\text{S})-$ in einen mesomeriefähigen Ring in Betracht gezogen werden kann. Für solche Verbindungen bestimmte Sandström^[5] kürzlich pK_a -Werte zwischen 5,01 und 8,19.

Eingegangen am 6. Februar 1967 [Z 456]

[*] Prof. Dr. W. Walter und cand. chem. K.-J. Reubke
Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] H. Bredereck, B. Föhlisch u. K. Walz, Liebigs Ann. Chem. 688, 93 (1965).

[2] R. Mayer u. J. Orgis, Z. Chem. 4, 457 (1964).

[3] K. A. Jensen u. P. H. Nielsen, Acta chem. scand. 20, 597 (1966).

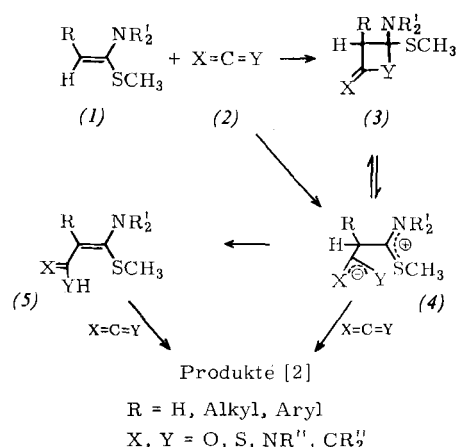
[4] K. A. Jensen, H. R. Baccaro, O. Buchardt, G. E. Olsen, C. Pedersen u. J. Toft, Acta chem. scand. 15, 1109 (1961).

[5] J. Sandström u. J. Wennerbeck, Acta chem. scand. 20, 57 (1966).

Stabile 1,4-Dipole aus Ketenacetalen und Schwefelkohlenstoff und ihre Verwendung zur Synthese von Heterocyclen

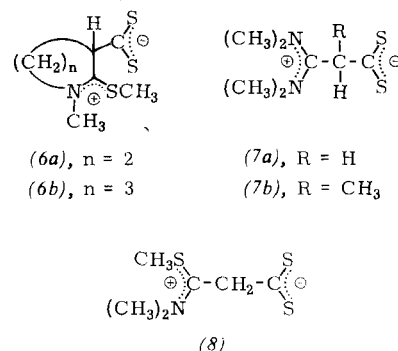
Von R. Gompfer und W. Elser^[*]

Die Reaktionen einfacher Keten-S,N-acetale (1)^[1] mit Acylierungsmitteln (2) liefern entweder acylierte Keten-S,N-acetale (5) oder, auf dem Weg über (4) oder (5), Heterocyclen^[2] (Pyrimidine u.a.^[2]).

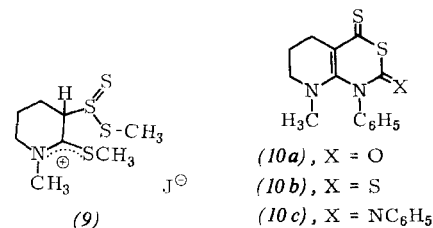


Um zu prüfen, ob die 1,4-Dipole (4) Zwischenprodukte sind und ob sie direkt aus (1) und (2) oder aus den Cycloadditionsprodukten (3) entstehen, haben wir (1) und entsprechende Ketenaminalen mit Schwefelkohlenstoff in Acetonitril

bei -40°C umgesetzt. Dabei entstehen orangefarbene bis rote kristallisierte Verbindungen (z.T. erhält man sie erst durch Ausfällen mit Äther), die bei -40 bis -20°C haltbar sind; bei Raumtemperatur zersetzen sie sich langsam. Nach den Elementaranalysen handelt es sich um 1:1-Addukte. Ihre IR-Spektren (Hostaffonöl) sind durch intensive Banden bei 1590–1620 cm⁻¹ charakterisiert, wie man sie auch in den IR-Spektren der Quartärsalze von Thioamiden beobachtet. Wir schließen daraus, daß es sich um die 1,4-Dipole (6), (7) und (8) handelt.



Mit dieser Formulierung stehen die NMR-Spektren (aufgenommen in flüssigem SO_2) in Einklang. Auffallend ist die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von (7): Bei 0 bis -10°C erscheint das Signal der N–CH₃-Protonen als Singulett; bei -50°C dagegen beobachtet man im Spektrum von (7a) ein Dublett (Intensitätsverhältnis 1:1), in dem von (7b) ebenfalls ein Dublett, jedoch mit einem Intensitätsverhältnis von 3:1. In den NMR-Spektren von (8) findet sich das N–CH₃-Signal stets als Singulett. Die Verbindungen (6), (7) und (8) lassen sich leicht alkylieren: Das rote (6b) reagiert z.B. mit Methyljodid zum gelben Salz (9), $\text{Fp} = 143\text{--}145^\circ\text{C}$.



Die 1,4-Dipole (6) geben (4+2)-Cycloadditionen (mit Ausnahme der bei 40°C vorgenommenen Synthese von (14) bei -20 bis 0°C in Acetonitril durchgeführt). So reagiert (6b) mit Phenylisocyanat zu (10a), $\text{Fp} = 197\text{--}199^\circ\text{C}$, mit Phenylisothiocyanat zu (10b), $\text{Fp} = 194^\circ\text{C}$, mit Diphenylcarboimid zu (10c), $\text{Fp} = 191\text{--}193^\circ\text{C}$, mit Diphenylketen zu (11), $\text{Fp} = 210\text{--}211^\circ\text{C}$, mit Cyan-methoxycarbonyl-thioketen^[3] zu (12), $\text{Fp} = 223^\circ\text{C}$, mit Hexafluoracetone zu (13), $\text{Fp} = 133^\circ\text{C}$, mit 1-Methyl-2-methylthio-1,4,5,6-tetrahydropyridin^[1] zu (14), $\text{Fp} = 182\text{--}183^\circ\text{C}$ und mit Schwefel zu (15), $\text{Fp} = 143\text{--}144^\circ\text{C}$. Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren entsprechen den angegebenen Strukturen. Bei der

