

Kristalle der Zusammensetzung $C_{23}H_{20}AuP$, die sich ab $100^\circ C$ zersetzen.

Die gleiche Verbindung konnte NMR-spektroskopisch in den Produkten folgender Umsetzungen nachgewiesen werden:

$C_5H_5Au +$ Triphenylphosphin (TPP)
 $TPP \cdot AuCl + Cp +$ Triäthylamin
 $TPP \cdot AuCl + Cp + KOH$
 $TPP \cdot AuCl + Cp + NaOCH_3$.

Das IR-Spektrum von Cyclopentadienyl-triphenylphosphin-gold(I) ($TPP \cdot AuC_5H_5$) enthält neben den Banden, die auch im Spektrum von $TPP \cdot AuCl$ auftreten, Banden bei folgenden Wellenzahlen (KBr-Preßlinge):

642 s, 734 st, 803 st, 922 s-m, 970 m, 998 m, 1404 m (cm^{-1})^[5]. Eine ionische Cyclopentadienyl-metall-Bindung scheidet aus, weil im Bereich um $1000 cm^{-1}$ zwei Banden vorhanden sind^[6] ebenso ist eine π -Bindung vom Ferrocenotyp fraglich, weil die intensive Bande um $1100 cm^{-1}$ fehlt^[6]. Es steht also nur eine σ -Bindung zur Diskussion.

Das UV-Spektrum von $TPP \cdot AuC_5H_5$ zeigt Ähnlichkeit mit den Spektren von σ -Cyclopentadienyl-triäthylphosphin-kupfer(I) und Bis(cyclopentadienyl)quecksilber(II)^[2]. Sein Maximum liegt bei $236,6 \mu\mu$, $\epsilon = 33400$ in Dioxan. TPP und $TPP \cdot AuCl$ zeigen in der Nähe dieser Wellenlänge kein Maximum.

1H -NMR-Messungen an σ -Cyclopentadienyl-metall-Verbindungen liegen nur in geringer Zahl vor^[7]. Wir finden beim $TPP \cdot AuC_5H_5$ nur ein scharfes Signal ($\tau = 3,7$)^[8] für die Fünfringprotonen, entsprechend einem σ -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden mit rasch wandernder Kohlenstoff-metall-Bindung^[9].

Das NMR-Spektrum von Methylcyclopentadienyl-TPP-gold(I), das wir durch Umsetzung von $TPP \cdot AuCl$ mit Methylcyclopentadienylnatrium oder mit Methylcyclopentadien + $NaOCH_3$ bisher nur in Lösung erzeugt haben, zeigt drei Signale^[8] bei $\tau = 3,9, 4,15$ und $7,7$ (2:2:3). Das beweist, daß hier das Metall an das CH_3 -tragende Kohlenstoffatom σ -gebunden ist^[10].

Eingegangen am 3. Juli 1967 [Z 560]

[*] Prof. Dr. R. Hüttel, Dipl.-Chem. U. Raffay und Dipl.-Chem. H. Reinheimer
 Institut für Organische Chemie der Universität, Abteilung für Technische Chemie
 8 München 2, Karlstraße 23

[1] 5. Mitteilung über Olefin-Gold-Komplexe. – 4. Mitteilung: R. Hüttel, H. Reinheimer u. K. Nowak, Tetrahedron Letters 1967, 1019.

[2] G. Wilkinson u. T. S. Piper, J. inorg. nucl. Chem. 2, 32 (1956).

[3] R. Hüttel, H. Reinheimer u. H. Dietl, Chem. Ber. 99, 462 (1966).

[4] M. Levi-Malvano, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Ser. 5, 17, I, 847 (1908).

[5] s = schwach, st = stark, m = mittel.

[6] H. P. Fritz in F. G. A. Stone u. R. West: Advances in Organometallic Chemistry. Academic Press, New York, London 1964, Bd. 1.

[7] G. Wilkinson u. F. A. Cotton, Progr. inorg. Chem. I, 51 (1959); H. P. Fritz u. K. E. Schwarzs, Chem. Ber. 97, 1390 (1964); H. P. Fritz u. C. G. Kreiter, J. organomet. Chem. 4, 313 (1965).

[8] Gemessen in CCl_3 mit einem Varian A 60.

[9] T. S. Piper u. G. Wilkinson, J. inorg. nucl. Chem. 3, 104 (1956).

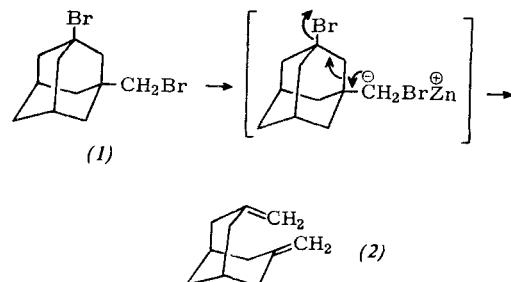
[10] H. P. Fritz u. K. E. Schwarzs, Chem. Ber. 97, 1390 (1964).

Eine neue Fragmentierung in der Adamantanreihe

Von F. N. Stepanow und W. D. Suchowerchow^[*]

Kürzlich berichteten wir^[1] über die Herstellung des 1-Brom-3-brommethyladamantans (1), das später auch von Stetter und Gartner aus 3,7-Dimethylenbicyclo[3,3,1]nonan (2) synthetisiert wurde^[2].

Wir fanden jetzt, daß das Dibromid (1) in Gegensatz zum 1-Bromadamantan, mit Magnesium in Äther leicht reagiert. Als Hauptprodukt entsteht eine harzige Masse, die wir nicht näher untersuchten. Anders verläuft die Reaktion bei der Einwirkung von Zink auf das Dibromid (1) in Dimethylformamid. In diesem Fall werden zwei Bromatome abgelöst und man erhält 3,7-Dimethylenbicyclo[3,3,1]nonan (2). Diese Umsetzung ist die Umkehrung der Synthese von (1) aus dem Kohlenwasserstoff (2) mit Brom^[2].



Eine Mischung aus 10 g (1), 6,5 g Na_2CO_3 , 0,3 g NaJ , 5 g Zinkstaub und 10 ml Dimethylformamid wird 5 Stunden gekocht. Nach Verdünnung mit Wasser wird der gebildete Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abdestilliert. Ausbeute: 3,6 g (75 %), $Fp = 78-79^\circ C$ (aus Methanol) (Lit.^[2] $Fp = 75^\circ C$).

Eingegangen am 3. Juli 1967 [Z 566]

[*] Prof. Dr. F. N. Stepanow und Dipl.-Ing. W. D. Suchowerchow
 Polytechnisches Institut
 Kiew 56 (Ukr. SSR)

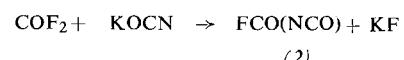
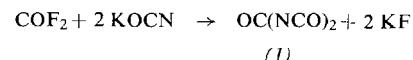
[1] F. N. Stepanow, W. F. Baklan u. S. D. Issaew, Ž. org. Chim. I, 280 (1965).

[2] H. Stetter u. J. Gartner, Chem. Ber. 99, 3888 (1966).

Darstellung von Carbonyl- und Fluorcarbonylpseudohalogeniden in der Salzsäume

Von W. Verbeek und W. Sundermeyer^[*]

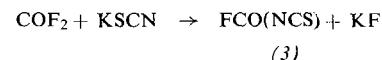
Beim Einleiten von Carbonyldifluorid in eine Lithiumchlorid/Kaliumchlorid-Schmelze ($LiCl:KCl = 58:42$ Mol-%), in der ca. 10 Gew.-% Kaliumcyanat gelöst sind ($400^\circ C$), entstehen mit quantitativer Ausbeute bezogen auf umgesetztes COF_2 Carbonyldiisocyanat (1)^[1] und Fluorcarbonylisocyanat (2)^[2] im Mengenverhältnis 78:22.



Bei geringerer Konzentration an Kaliumcyanat wird der Anteil an (2) größer.

(1) ist eine wasserhelle Flüssigkeit ($Fp = -50,5^\circ C$, $Kp = 104^\circ C$). Die Verbindung wurde durch Analyse, IR-Spektrum^[1] und Massenspektrum identifiziert. Neben dem Molekülion bei $m/e = 112$ treten Bruchstücke bei $m/e = 70$ ($OCNCO$), 42 (NCO) und 28 (CO) auf. Bei Raumtemperatur polymerisiert reines (1) innerhalb weniger Tage zu einem weißen kristallinen Festkörper, der beim Erhitzen im Hochvakuum auf über $150^\circ C$ wieder quantitativ in monomeres (1) übergeht.

Leitet man Carbonyldifluorid in eine äquimolare Kaliumthiocyanat/Natriumthiocyanat-Schmelze bei ca. $140^\circ C$ ein, so erhält man Fluorcarbonylisothiocyanat (3)^[3] mit ca. 20 % Ausbeute.

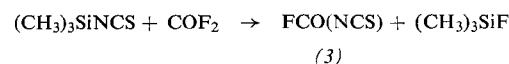


Gleichzeitig entstehen Zersetzungsprodukte, die offenbar auf intermediär gebildetes Carbonyldiisothiocyanat zurückzuführen sind. (3) ist eine wasserklare Flüssigkeit ($F_p = -74^\circ\text{C}$, $K_p = 65,6^\circ\text{C}$), die sich beim Aufbewahren gelblich verfärbt. Die Verbindung wurde durch Analyse und Massenspektrum identifiziert [$m/e = 105$ (Molekülion), 73 FCO(NC), 47 COF, 28 CO]. Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 2049 (sst), 1961 (sst), 1848 (sst), 1232 (sst), 1010 (sst), 759 (m), 689 (m) und 635 cm^{-1} (m) [3a]. Der Dampfdruckkurve entspricht die Gleichung

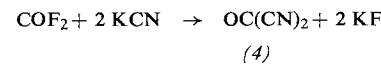
$$\log p = -1697,7/T + 7,89$$

(Troutonkonstante 25,7). Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $-16,3\text{ ppm}$ (bezogen auf CFCl_3 als äußeren Standard, -40°C).

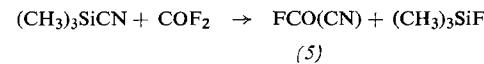
(3) wurde mit quantitativer Ausbeute auch durch Umsetzung von Trimethylsilylisothiocyanat mit Carbonyldifluorid bei 50°C im Autoklaven erhalten.



Beim Einleiten von Carbonyldifluorid in eine Lithiumchlorid/Kaliumchlorid-Schmelze ($\text{LiCl}:\text{KCl} = 58:42$ Mol-%) bei 400°C , in der 10 Gew.-% Kaliumcyanid gelöst sind, bildet sich mit geringer Ausbeute Carbonyldicyanid (4) [4].



Die Darstellung des ebenfalls erwarteten Fluorcarbonylcyanids (5) [5] gelang dagegen nur durch Reaktion von Trimethylsilylcyanid mit Carbonyldifluorid.



Die Ausbeute beträgt bei Zimmertemperatur im Autoklaven nur 26 %. (5) ist eine wasserhelle Flüssigkeit ($F_p = -85^\circ\text{C}$, $K_p = -14,4^\circ\text{C}$). Das Molgewicht wurde nach *Dumas* und durch Massenspektrum bestimmt. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $-47,5\text{ ppm}$ (gegen CFCl_3 als äußeren Standard, -40°C). Das IR-Spektrum zeigt Absorptionen bei 2232 (st), 1852 (sst), 1156 (sst), 822 (m), 728 (m) und 547 cm^{-1} (m) [3a]. Die Dampfdruckkurve wird durch die Gleichung

$$\log p = -1464/T + 8,54$$

wiedergegeben (Troutonkonstante 25,9).

Eingegangen am 14. Juli 1967 [Z 568]

[*] Dipl.-Chem. W. Verbeek und Priv.-Doz. Dr. W. Sundermeyer
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[1] E. Nachbaur, Mh. Chem. 97, 361 (1966).

[2] Vgl. auch O. Glemser, U. Biermann u. M. Fild, Chem. Ber. 100, 1082 (1967).

[3] A. Haas u. H. Reinke, Angew. Chem. 79, 687 (1967). Herrn Dr. Haas danken wir für Zusammenarbeit und Diskussionen.

[3a] st = stark, sst = sehr stark, m = mittel.

[4] R. Malachowski, L. Jurkiewicz u. J. Wojtowicz, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1012 (1937).

[5] Vgl. C. W. Tullock u. D. D. Coffman, J. org. Chemistry 25, 2016 (1960).

Thermisches und photochemisches Verhalten eines [16]Annulens

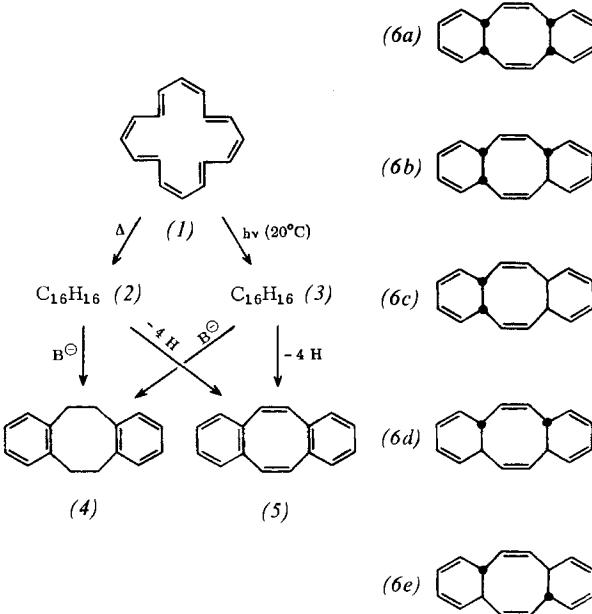
Von G. Schröder, W. Martin und J. F. M. Oth^{1,2)}

Durch Photolyse des Cyclooctatetraen-Dimeren vom $F_p = 53^\circ\text{C}$ [1, 2] läßt sich das [16]Annulen (1) im Grammaßstab [3] synthetisieren. (1) verändert sich sowohl beim Erwärmen als auch unter dem Einfluß von UV-Licht in charakteristischer Weise. Beim Erwärmen¹⁾ lagert sich (1) in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Äther, Aceton, CS_2) mit Ausbeuten über 90 % in ein Öl $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ (2) [5] um, das dünnenschichtchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan, Benzol oder CS_2) einheitlich ist.

Im UV-Bereich^[6] absorbiert (2) bei $\lambda_{\text{max}} = 261\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 4900$). Das NMR-Spektrum^[6] ist außergewöhnlich komplex und zeigt zwölf olefinische ($\tau = 4,0-5,1$) und vier aliphatische ($\tau = 5,8-7,5$) Protonen an. Die katalytische Hydrierung über Pd/C brachte bislang keine eindeutigen Resultate. Die Verbindung ist sowohl gegen Sauerstoff als auch gegen Säuren sehr empfindlich.

UV-Licht läßt eine Lösung von (1) in Äther bei 0°C selbst bei längeren Einstrahlungszeiten (mehrere Tage) unverändert. Bei 20°C erhält man dagegen ein Photoisomer $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ (3) [5], $F_p = 92^\circ\text{C}$. Bestrahlt man 2 g (1) in 350 ml Äther 30 Std. mit einem Philips-Hochdruckbrenner HPK 125 W, so isoliert man 0,8 g reines (3). Im UV-Spektrum^[6] besitzt (3) ein von mehreren Schultern und Nebenmaxima flankiertes Hauptmaximum bei $261\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 8500$). Das NMR-Spektrum^[6] zeigt zwölf olefinische (Multiplett um $\tau = 4,45$) und vier aliphatische (Pseudosingulett bei $\tau = 6,8$) Protonen an. Die katalytische Hydrierung über Pd/C liefert $\text{C}_{16}\text{H}_{28}$ [5].

Sowohl (2) als auch (3) geben bei der Behandlung mit $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ in Dimethylsulfoxid 5,6,11,12-Tetrahydrodibenzo[*a,e*]cyclooctatetraen (4) [5, 7], bei der Dehydrierung mit Chloranil Dibenzo[*a,e*]cyclooctatetraen (5) [5, 7] (Ausbeuten jeweils 60–70 %).



(2) und (3) sind also 4a,6a,10a,12a-Tetrahydrodibenzo[*a,e*]-cyclooctatetraene (6), die sich nur in ihrer Stereochemie unterscheiden können. Fünf Stereoisomere (6a) – (6e) kommen in Betracht.

Welche Stereoisomere liegen vor? – (2) und (3) sollten als Cyclohexa-1,3-dien-Systeme Diels-Alder-Addukte bilden. Aus (3) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADE) entsteht bei $30-40^\circ\text{C}$ überraschend leicht ein Diaddukt $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_8$ [5], $F_p = 232^\circ\text{C}$ (Ausbeute > 90 %). Nur in sehr verdünnten Lösungen und mit einem mehrfachen Überschuß an (3) [z.B. 5,1 g (3), 1,3 g ADE in 130 ml Benzol] erhält