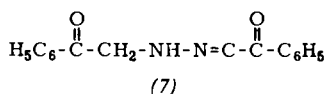


Elektronendichte herrscht. Läßt man (5) 24 Std. in 1 N Salzsäure stehen, so wird es zum Phenacylhydrazon (7) des Phenylglyoxals hydrolysiert.



Eingegangen am 15. November 1967 [Z 670]

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf, Dr. E. Wiskott und Dipl.-Chem. K. Riedel
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] K. Riedel, unveröffentlicht; zur Reaktion von *o*-Chinondiaziden mit Alkenylaminen siehe W. Ried u. U. H. Mengler, Fortschr. chem. Forsch. 5, 1 (1965).

[2] Wie der Solvenseinfluß und die Intensität vermuten lassen, handelt es sich bei beiden Absorptionen um $\pi-\pi^*$ -Übergänge. Vgl. H. H. Jaffe u. M. Orchin: Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York 1965, S. 186.

[3] U. Schöllkopf u. H. Schäfer, Angew. Chem. 77, 379 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 358 (1965).

[4] Vinyldiazoniumionen mit (+M)-Substituenten in β -Stellung scheinen relativ stabil zu sein. Vgl. K. Bott, Angew. Chem. 76, 992 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 804 (1964); H. Reimlinger, Angew. Chem. 75, 788 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 482 (1963). Vgl. aber auch D. J. Curtin, J. A. Kampmeier u. B. R. O'Connor, J. Amer. chem. Soc. 87, 863 (1965).

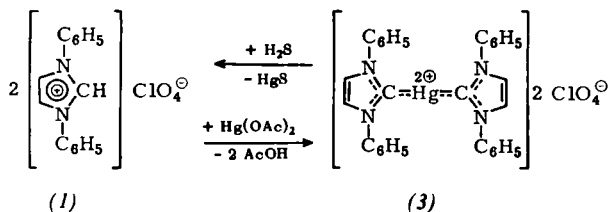
[5] Nullte Näherung mit $h\text{NH}_2 = 1$, $h\text{N} = 0,4$, $k\text{C}-\text{NH}_2 = 0,9$, $k\text{C}=\text{N} = 1$, $k\text{N}=\text{N} = 1$, $k\text{C}-\text{NH}_2 = 0,4$; bei Verwendung dieser Parameter stimmen für (5) und dessen konjugierte Säure beobachtete und berechnete Absorptionsspektren befriedigend überein. Wir danken Herrn Prof. Lüttke und Herrn Dr. Klessinger für das Rechenprogramm.

Direkt-Synthese eines Quecksilbersalz-Carben-Komplexes^[1]

Von H.-W. Wanzlick und H.-J. Schönherr^[*]

Übergangsmetall-Carben-Komplexe wurden bisher nur auf indirektem Wege erhalten; unter Beibehaltung der schon vorhandenen Bindung an das Zentralatom konnten geeignete Liganden in Carben-Liganden umgewandelt werden^[2,3]. Nucleophile Carbene, den Isonitrilen nahestehend^[4], sollten sich zur Direktsynthese solcher Komplexe eignen. Das ist, wie wir an einem ersten Beispiel zeigen konnten, der Fall: Unter Nutzung der von Schöllkopf et al. mit dem Hg^{2+} -Ion als Zentralatom gemachten Erfahrungen^[3,3a] setzten wir 1,3-Diphenylimidazolium-perchlorat (1) mit Quecksilber(II)-acetat in Dimethylsulfoxid (DMSO) um und erhielten den Carben-Komplex (3)^[5]. Ein Basenzusatz zur in-situ-Erzeugung des Carbens erübrigt sich.

Das Bis(1,3-diphenylimidazolium)quecksilber-diperchlorat (3), farblose Platten aus DMSO, Fp ca. 370 °C (Zers., Dunkelfärbung ab ca. 250 °C), bildet sich unter Freisetzung



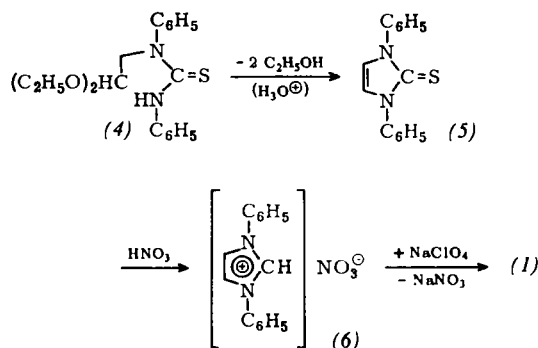
von Essigsäure mit praktisch quantitativer Ausbeute. Es ist gegen Säuren sehr stabil, wird aber durch Schwefelwasserstoff (in DMSO) sofort unter Abscheidung von Quecksilbersulfid

in (1) zurückverwandelt. Im Massenspektrum^[6] bildet das Carben-Bruchstück die Basis-Spitze ($m/e = 220$).

Die NMR-Spektren (gemessen in $[\text{D}_6]$ -DMSO als Lösungsmittel) von (1) und (3) beweisen die Struktur von (3). Die beim Salz (1) vorhandene „meta-Kopplung“^[7] entfällt naturgemäß beim Komplex (3). Die Signale der Phenyl-Protonen und besonders die der Protonen an den C-Atomen 4 und 5 verschieben sich beim Übergang von (1) zu (3) nach höherem Feld.

	H(1)	H(4), H(5)	H _{Phenyl}
(1)	$\tau = -0,29$ (t) ($J = 1,5$)	$\tau = 1,47$ (d) ($J = 1,5$)	$\tau = 1,95-2,5$ (m)
(3)	—	$\tau = 1,71$ (s)	$\tau = 2,2-2,7$ (m)

Das Salz (1) wurde auf folgendem Wege dargestellt:



Arbeitsvorschrift:

Eine Mischung von *N*-(2,2-Diäthoxyäthyl)anilin und Phenylsenfö (Molverhältnis 1:1,1) gab nach viertägigem Stehen bei Raumtemperatur das Thioharnstoff-Derivat (4), Fp = 94 °C, Ausbeute 88 %, das beim Erhitzen mit konz. Salzsäure das Thion (5), Fp = 161 °C, Ausbeute 66 %, lieferte. Erhitzen von (5) mit 36-proz. Salpetersäure ($d = 1,220$) ergab praktisch quantitativ das Nitrat (6) (sehr hygroskopisch), das durch Lösen in verd. Salpetersäure und Zugabe einer alkoholischen Natriumperchlorat-Lösung in (1), Fp = 169 °C, Ausbeute 84 %, umgewandelt wurde.

Komplexsalz (3): 4 g (1) und 2 g Quecksilber(II)-acetat wurden 10 min bei 80 °C in ca. 7,5 ml DMSO geschüttelt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur schieden sich Kristalle ab. Die Kristallisation wurde durch Zugabe von tert.-Butanol vervollständigt. Aus wenig DMSO umkristallisiert erhält man den Komplex in gut ausgebildeten rechteckigen Platten.

Eingegangen am 20. November 1967 [Z 680]

[*] Prof. Dr. H.-W. Wanzlick und Dipl.-Chem. H.-J. Schönherr
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Hardenbergstraße 34

[1] XIV. Mitteilung zur Chemie nucleophiler Carbene. — XIII. Mitteilung: H.-W. Wanzlick u. H. Steinmaus, Chem. Ber. 101, 244 (1968).

[2] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967); dort frühere Literatur.

[3] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 79, 819 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 805 (1967); dort frühere Literatur.

[3a] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 79, 990 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 970 (1967).

[4] Vgl. W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York, London 1964.

[5] Formulierung des Komplexes in Anlehnung an die bei anderen Carben-Metall-Komplexen benutzte Schreibweise [2,3].

[6] Wir danken Herrn Dr. D. Schumann für die Messung. Gerät: AEI MS 9, 70 eV, 350 °C.

[7] Vgl. G. S. Reddy, R. T. Hobgood u. J. H. Goldstein, J. Amer. chem. Soc. 84, 336 (1962).