

[1] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploß, G. Schulz, E. Sturm u. K. H. Vöpel, *Angew. Chem.* 75, 35 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 123 (1963); K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploß u. C. König, *Liebigs Ann. Chem.* 661, 52 (1963); K. Hafner, G. Schulz u. K. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* 678, 39 (1964); eine quantenchemische Berechnung von (1) führte A. J. Sadlej, *Acta phys. Polon.* 27, 859 (1965), durch.

[2] Der Verbindung (3) liegt das 1,3-Diphenyl-2H-inden zugrunde, dessen 2,2-Dimethylderivat K. Alder u. M. Fremery, *Tetrahedron* 14, 190 (1961), bereitet.

[3] K. Ziegler, K. Richter u. B. Schnell, *Liebigs Ann. Chem.* 443, 161 (1925).

[4] Wir danken Herrn Dr. D. Jung für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren, Herrn Dr. N. Neuner-Jehle für die massenspektrometrische Untersuchung von (3).

[5] R. Kreher u. J. Seubert, *Angew. Chem.* 78, 984 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 967 (1966).

[6] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 742 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 633 (1963).

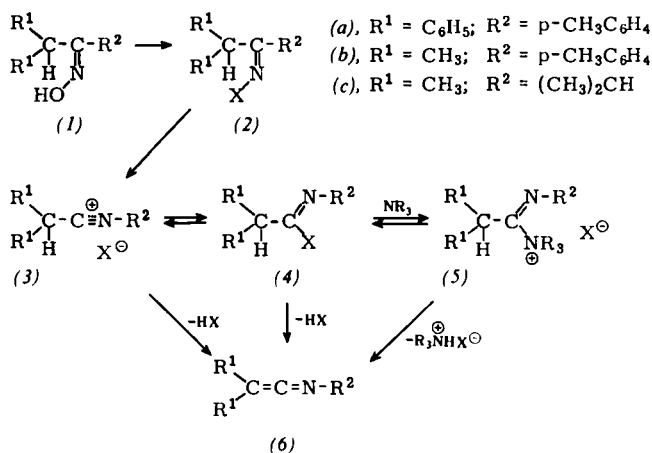
[7] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4388 (1965), und frühere Mitteilungen.

[8] Z. Arnold, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 30, 2783 (1965); (10) läßt sich bei der Vilsmeier-Formylierung des Indens als Zwischenstufe mit ca. 50% Ausbeute isolieren.

## Ketenimine durch Beckmann-Umlagerung

Von S. Hünig und W. Rehder<sup>[\*]</sup>

Die Beckmann-Umlagerung von Oximen (1) wird dadurch ausgelöst, daß die Oxim-OH-Gruppe in eine nucleofuge Abgangsgruppe X verwandelt wird<sup>[1]</sup>. Aus (2) entsteht<sup>[2]</sup> das schon früh vermutete<sup>[3]</sup> Nitrilium-Ion (3), das im Gleichgewicht mit dem Imidsäurederivat (4) stehen kann. (4) – und damit (3) – geht unter HX-Eliminierung in das Ketenimin (6) über, wie die Synthese von (6) aus Imidchloriden (4), X = Cl, mit Triäthylamin in siedendem Toluol beweist<sup>[4]</sup>. Möglicherweise wirkt dabei auch (5) mit<sup>[5]</sup>.



Aus allen Beckmann-Umlagerungen, die sich in aprotischen Solventien in Gegenwart einer genügend starken, schwach nucleophilen Base durchführen lassen, sind also Ketenimine (6) zu erwarten, die sich durch ihre intensive IR-Bande bei ca. 2000  $cm^{-1}$ <sup>[4]</sup> zu erkennen geben.

Diese Bedingungen gelten z.B. für Oximsulfonate (2), X =  $RSO_3$ <sup>[5,6]</sup>. Die sterisch abgeschirmte OH-Gruppe in (1a)–(1c) ist mit Benzolsulfonylchlorid nur schwer, mit Methansulfonylchlorid + Triäthylamin infolge der Sulfenzwischenstufe<sup>[7]</sup> selbst bei  $-15^\circ C$  in Toluol innerhalb 15 min unter Bildung von (2a)–(2c), X =  $CH_3SO_3$ , zu verestern<sup>[8]</sup>. Beim Erwärmen mit überschüssigem Triäthylamin in Toluol auf  $100^\circ C$  läuft die Beckmann-Umlagerung bis zur Bildung von (6) ab. Aus (1a) in Toluol entsteht so in 20 min eine Lösung mit 95% (6a), aus (1b) in 90 min eine Lösung mit 83% (6b) und aus (1c) in 55 min eine Lösung mit 80–90% (6c)

(Vergleich der Intensitäten der IR-Banden von (6a) und (6b)<sup>[4]</sup> mit Eichlösungen). Die bisher unbekannte Verbindung (6c) zählt zu den wenigen rein aliphatischen Ketenimininen<sup>[4b,9]</sup>. Aufarbeitung eines Ansatzes von 3,3 mmol (1a) nach<sup>[10]</sup> liefert 38% (6a) vom Fp =  $79-80^\circ C$ .

Als Ausgangsmaterial dienten die reinen  $R^1R^2CH$ -syn-Oxime (1), deren Konstitution durch Beckmann-Umlagerung zu den entsprechenden Toluididen und durch die niedrige Frequenz des NMR-C–H–Signals<sup>[11]</sup> gesichert ist. (1a): Fp = 190 bis  $191^\circ C$  aus Methanol,  $\delta = 6,25$  ppm (Sing.) in DMSO; (1b): Fp =  $96-97^\circ C$  aus n-Pentan<sup>[12]</sup>,  $\delta = 3,57$  ppm (Sept.) in  $CCl_4$ .

Wir teilen diese Ergebnisse<sup>[13]</sup> mit, da inzwischen die Reaktionsfolge (1) → (6) durch Einsatz von Triphenylphosphindibromid, dessen Reaktion mit Benzaldoxim bekannt war<sup>[14]</sup>, verwirklicht wurde<sup>[15]</sup>.

Eingegangen am 30. Januar 1968 [Z 739]

[\*] Prof. Dr. S. Hünig und Dipl.-Chem. W. Rehder  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Vgl. P. A. Smith in P. de Mayo: *Molecular Rearrangements*. Interscience, New York 1963, Part 1, S. 483; W. Z. Heldt u. L. G. Donaruma, *Org. Reactions* 11, 1 (1960).

[2] C. A. Grob, A. P. Fischer, W. Raudenbusch u. J. Zergenyi, *Helv. chim. Acta* 47, 1003 (1964).

[3] W. A. Waters: *Physical Aspects of Organic Chemistry*. van Nostrand, New York 1936; L. P. Hammett: *Physical Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1940.

[4a] C. L. Stevens u. J. C. French, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 657 (1953).

[4b] C. L. Stevens u. J. C. French, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 4398 (1954).

[5] Derartige Addukte sind bei der Beckmann-Umlagerung von Cyclohexanoxim-benzolsulfonat in Gegenwart von Pyridin nachgewiesen worden: S. Hünig, W. Gräßmann, V. Meuer u. E. Lücke, *Chem. Ber.* 100, 3024 (1967).

[6a] M. Kuhara: *Beckmann Rearrangement*. Kyoto University, Kyoto, Japan 1926.

[6b] P. Oxley u. W. F. Short, *J. chem. Soc. (London)* 1948, 1514.

[6c] R. Huisgen, J. Witte u. I. Ugi, *Chem. Ber.* 90, 1844 (1957).

[7] G. Opitz, *Angew. Chem.* 79, 161 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 107 (1967).

[8] Vgl. auch W. E. Truce u. A. R. Naik, *Canad. J. Chem.* 44, 297 (1966).

[9] L. A. Singer u. G. A. Davis, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 598 (1967).

[10] C. L. Stevens u. R. J. Grasser, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 6057 (1957).

[11] A. C. Huitric, D. B. Roll u. J. R. de Boer, *J. org. Chemistry* 32, 1661 (1967).

[12] Analog zu (1b),  $R^2 = C_6H_5$ ; H. M. Kissman u. J. Williams, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 5323 (1950).

[13] W. Rehder, Diplomarbeit, Universität Würzburg, Dezember 1967, nach Vorversuchen von W. Gräßmann, Dissertation, Universität Würzburg, 1965.

[14] L. Horner, H. Oediger u. H. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* 636, 26 (1959).

[15] M. Masaki, K. Fukui u. M. Ohta, *J. org. Chemistry* 32, 3564 (1967).

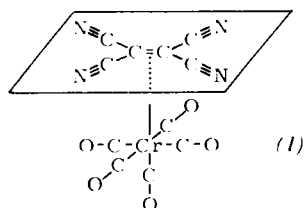
## Neue Metallkomplexe des Tetracyanäthylens

Von M. Herberhold<sup>[\*]</sup>

$Ni(CO)_4$  setzt sich mit Tetracyanäthylen (TCNE) in einer Redoxreaktion<sup>[1,2]</sup> zum Salz  $Ni^{2+}(TCNE^-)_2$  um<sup>[1]</sup>. Bestrahlt man jedoch die gelbe Lösung von TCNE in Benzol in Gegenwart eines Hexacarbonylmetalls  $M(CO)_6$ , so entstehen unter Ersatz eines CO-Liganden die Monosubstitutionsprodukte  $(TCNE)M(CO)_5$  ( $M = Cr, Mo, W$ ). Diese photochemische Substitution, durch die hier erstmals TCNE-Komplexe mit Metallen der VI. Nebengruppe dargestellt werden konn-

ten, beruht auf einer primären CO-Abspaltung aus dem Metallcarbonyl und einer Stabilisierung des lichtempfindlichen TCNE-Komplexes durch das aromatische Solvens.

Das intensiv blauviolette Tetracyanäthylenpentacarbonylchrom(0) (1) (Zers. ab 102 °C unter Schwarzfärbung) ist im festen Zustand luftbeständig, aber etwas lichtempfindlich. In Lösung zersetzt es sich langsam, Licht beschleunigt den Zerfall erheblich; am beständigsten sind die intensiv grünen



Lösungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen. Donorliganden [Amine, CH<sub>3</sub>CN, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] verdrängen TCNE aus dem Komplex.

Der Strukturvorschlag (1) mit  $\pi$ -gebundenem TCNE als monoolefinischem Liganden wird durch folgende Argumente gestützt:

1. Die Zusammensetzung (C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>)Cr(CO)<sub>5</sub> ergibt sich aus der Elementaranalyse und dem Massenspektrum<sup>[3]</sup>, das neben dem Moleküllion (m/e = 320) auch die durch schrittweise Abspaltung der CO-Liganden zu erwartenden Bruchstücke (m/e = 292, 264, 236, 208 und 180) erkennen läßt. Als häufigstes Fragment tritt das Ion Cr(C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>)<sup>+</sup> (m/e = 180) auf. (1) zersetzt sich im Massenspektrometer zu Cr(CO)<sub>6</sub> und TCNE.

2. Das IR-Spektrum von (1) zeigt nur noch eine scharfe C $\equiv$ N-Valenzschwingung bei 2203 cm<sup>-1</sup> (KBr), die gegenüber der des freien TCNE<sup>[4]</sup> ( $\nu$ C $\equiv$ N = 2262 und 2222 cm<sup>-1</sup>) langwellig verschoben ist. Dies weist auf die Besetzung antibindender Orbitale in den Cyangruppen hin, wie es die in Olefin- $\pi$ -Komplexen bekannte Rückbindung vom Metall zum Liganden erwarten läßt. Auch bei den TCNE-Komplexen (PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>) ( $\nu$ C $\equiv$ N = 2222 cm<sup>-1</sup>)<sup>[5]</sup> und [(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Rh(CO)Cl(C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>)] ( $\nu$ C $\equiv$ N = 2230 cm<sup>-1</sup>)<sup>[6]</sup> wurde nur eine starke  $\nu$ C $\equiv$ N-Absorption beobachtet. Eine unsymmetrische Koordination des Liganden über das freie Elektronenpaar am Stickstoff oder über das  $\pi$ -System einer Cyanolefin auf und variiert so dessen Akzeptorfähigkeit beim Ladungsübergang vom Metall zum TCNE.

3. Das Elektronenspektrum von (1) ist durch eine intensive Charge-Transfer-Bande ( $\epsilon \approx 1 \times 10^4 - 2 \times 10^4$  Liter·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) charakterisiert, deren  $\lambda_{\max}$ -Wert stark vom Solvens abhängt. Im Remissionsspektrum mit LiF als Weißstandard liegt das breite, unstrukturierte Maximum bei 760–820 nm, im Absorptionsspektrum läßt sich  $\lambda_{\max}$  je nach den Donatoreigenschaften des Lösungsmittels bei 786 (Mesitylen), 822 (Toluol), 836 (Benzol), 845 (Nitrobenzol), 802 (Acetonitril), 878 (Cyclohexan) oder 900 nm (Chloroform) beobachten. Offensichtlich lagert sich das Solvens auf das  $\pi$ -gebundene Cyanolefin auf und variiert so dessen Akzeptorfähigkeit beim Ladungsübergang vom Metall zum TCNE.

Auch für die homologen, blauvioletten Verbindungen (TCNE)M(CO)<sub>5</sub> (M = Mo, W) kann eine Struktur mit  $\pi$ -gebundenem TCNE angenommen werden. Die analoge Umsetzung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> mit TCNE führt zu einem blau-grünen Komplex, in dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in [D<sub>6</sub>]-Aceton) das Signal der Fünfringprotonen gegenüber C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> ( $\tau = 4,95$ ) um  $\tau = 0,57$  zu niedrigeren Feldern verschoben ist.

**Arbeitsvorschrift:** (TCNE)Cr(CO)<sub>5</sub>

0,550 g (0,0025 mol) Cr(CO)<sub>6</sub> und 0,256 g (0,002 mol) TCNE werden in 200 ml N<sub>2</sub>-gesättigtem Benzol gelöst und mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanovia 450 W) bestrahlt, der in einem wassergekühlten Lampenschacht aus Jenaer

Glas untergebracht ist. Wenn sich die grüne Lösung unter Zersetzung dunkel färbt (ca. 4 Std.), wird das Gemisch unter N<sub>2</sub>-Schutz über eine G3-Fritte filtriert und erneut bis zur beginnenden Zersetzung bestrahlt (ca. 2 Std.). Das klare grüne Filtrat wird bei Raumtemperatur zur Trockne gebracht, und der blaue Rückstand im Hochvakuum so lange auf 40 bis 45 °C erwärmt, bis sich alles Cr(CO)<sub>6</sub> und TCNE verflüchtigt hat (ca. 8 Std.). Der blaue Rohkomplex (1) (Ausbeute 0,08–0,10 g, 12,5–15,5 %) kann zur weiteren Reinigung bei 50 °C in Toluol gelöst und bei –95 °C mit n-Hexan wieder ausgefällt werden. Geringe Substanzmengen lassen sich durch Sublimation bei 45–50 °C im Hochvakuum in Form tiefvioletter Kristalle analysenrein erhalten. Dabei muß allerdings mit 95 % Zersetzung gerechnet werden.

Eingegangen am 2. Februar 1968 [Z 737]

[\*] Dr. M. Herberhold

Anorganisch-Chemisches Laboratorium  
der Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] O. W. Webster, W. Mahler u. R. E. Benson, J. org. Chemistry 25, 1470 (1960).

[2] G. N. Schrauzer u. S. Eichler, Chem. and Ind. 1961, 1270.

[3] Untersuchungen von Dr. J. Müller; Atlas CH4, Ofen-Ionenquelle TO4.

[4] C. E. Looney u. J. R. Downing, J. Amer. chem. Soc. 80, 2840 (1958); D. A. Long u. W. O. George, Spectrochim. Acta 19, 1717 (1963); F. A. Miller u. O. Sala, P. Devlin u. J. Overend, E. Lippert u. W. Lüder, H. Moser u. J. Varchmin, ibid. 20, 1233 (1964); P. Heim u. F. Dörr, Tetrahedron Letters 1964, 3095; Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 453 (1965).

[5] W. H. Baddley u. L. M. Venanzi, Inorg. Chem. 5, 33 (1966).

[6] W. H. Baddley, J. Amer. chem. Soc. 88, 4545 (1966).

## Darstellung von Thiocarbonsäureamiden nach der Azolidmethode

Von W. Walter und M. Radke[\*]

Bei der präparativen Erschließung der Azolide hat Staab unter Verwendung des N,N'-Thiocarbonyldiimidazols verschiedene Thiokohlensäurederivate dargestellt<sup>[1]</sup>.

Zur Darstellung von Thioamiden<sup>[2]</sup> sind die Azolide noch nicht verwendet worden. Wir haben gefunden, daß sich die Reaktion von Dithiocarbonsäuren (1) mit N,N'-Carbonyldiimidazol oder Di-1-imidazolyl-sulfid [(2a) bzw. (2b)] zur Darstellung der Thioamide (4) aromatischer und aliphatischer Carbonsäuren in einem Arbeitsgang ohne Isolierung

