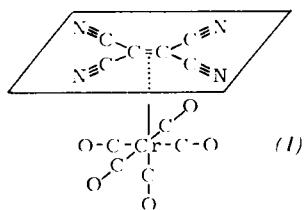


ten, beruht auf einer primären CO-Abspaltung aus dem Metallocarbonyl und einer Stabilisierung des lichtempfindlichen TCNE-Komplexes durch das aromatische Solvens.

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 beständigen sind die intensiv grünen



Lösungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen. Donorliganden [Amine, CH₃CN, P(C₆H₅)₃] verdrängen TCNE aus dem Komplex.

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

1. Die Zusammensetzung (C₆N₄)Cr(CO)₅ ergibt sich aus der Elementaranalyse und dem Massenspektrum^[3], das neben dem Molekülion (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(C₆N₄)⁺ (m/e = 180) auf. (1) zersetzt sich im Massenspektrometer zu Cr(CO)₅ und TCNE.

2. Das IR-Spektrum von (1) zeigt nur noch eine scharfe C≡N-Valenzschwingung bei 2203 cm⁻¹ (KBr), die gegenüber der des freien TCNE^[4] (ν C≡N = 2262 und 2222 cm⁻¹) langwellig verschoben ist. Dies weist auf die Besetzung antibindender Orbitale in den Cyangruppen hin, wie es die in Olefin- π -Komplexen bekannte Rückbindung vom Metall zum Liganden erwarten lässt. Auch bei den TCNE-Komplexen (PR₃)₂Pt(C₆N₄) (ν C≡N = 2222 cm⁻¹)^[5] und [(P(C₆H₅)₃)₂Rh(CO)Cl(C₆N₄) (ν C≡N = 2230 cm⁻¹)^[6]] wurde nur eine starke ν C≡N-Absorption beobachtet. Eine unsymmetrische Koordination des Liganden über das freie Elektronenpaar am Stickstoff oder über das π -System einer Cyangruppe scheidet damit aus.

3. Das Elektronenspektrum von (1) ist durch eine intensive Charge-Transfer-Bande ($\epsilon \approx 1 \times 10^4 - 2 \times 10^4$ Liter·mol⁻¹·cm⁻¹) charakterisiert, deren λ_{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 λ_{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 π -gebundene Cyanolefin auf und variiert so dessen Akzeptorfähigkeit beim Ladungsübergang vom Metall zum TCNE.

Auch für die homologen, blauvioletten Verbindungen (TCNE)M(CO)₅ (M = Mo, W) kann eine Struktur mit π -gebundenem TCNE angenommen werden. Die analoge Umsetzung von C₅H₅Mn(CO)₃ mit TCNE führt zu einem blaugrünen Komplex, in dessen ¹H-NMR-Spektrum (in [D₆]-Aceton) das Signal der Fünfringprotonen gegenüber C₅H₅Mn(CO)₃ ($\tau = 4,95$) um $\tau = 0,57$ zu niedrigeren Feldern verschoben ist.

Arbeitsvorschrift: (TCNE)Cr(CO)₅

0,550 g (0,0025 mol) Cr(CO)₆ und 0,256 g (0,002 mol) TCNE werden in 200 ml N₂-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 N₂-Schutz über eine G 3-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)₆ 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

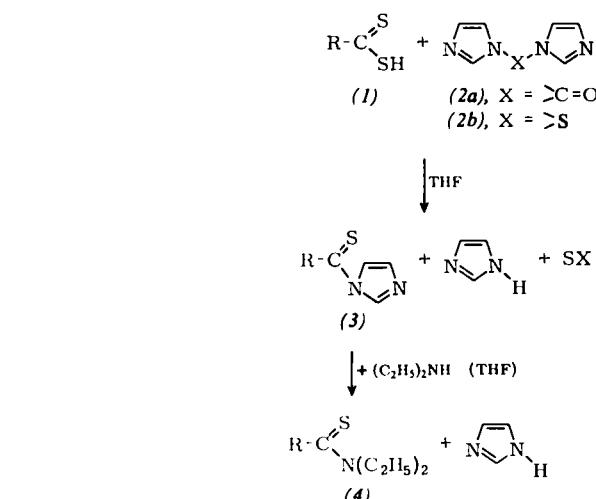
- [1] O. W. Webster, W. Mahler u. R. E. Benson, J. org. Chemistry 25, 1470 (1960).
- [2] G. N. Schrauzer u. S. Eichler, Chem. and Ind. 1961, 1270.
- [3] Untersuchungen von Dr. J. Müller; Atlas CH4, Ofen-Ionenquelle TO4.
- [4] C. E. Looney u. J. R. Downing, J. Amer. chem. Soc. 80, 2840 (1958); D. A. Long 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^[1].

Zur Darstellung von Thioamiden^[2] 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



von (3) eignet. Man erhält z. B. *N,N*-Diäthylacetamid mit 28% Ausbeute. Bei der Reaktion von (2a) mit Dithiobenzosäure treten zahlreiche Nebenprodukte auf, welche die Aufarbeitung erschweren; die Reaktion mit (2b) liefert dagegen das reine *N,N*-Diäthylthiobenzamid mit 49% Ausbeute.

Di-1-imidazolyl-sulfid (2b) war von *Birkofser*^[3] aus *N*-Trimethylsilylimidazol und SCl_2 dargestellt worden; wir fanden, daß es analog zum Verfahren von *Staab*^[4] aus Imidazol und SCl_2 in einer für die Thioamidsynthese ausreichenden Reinheit synthetisiert werden kann.

Arbeitsvorschrift:

a) Di-1-imidazolyl-sulfid: In einen 1-Liter-Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, einem Trockenrohr und einem 100-ml-Tropftrichter mit Druckausgleich versehen ist, gibt man eine Lösung von 47,0 g (0,69 mol) Imidazol in 500 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF). Unter starkem Rühren werden 17,7 g (0,17 mol) frisch über Phosphortrichlorid destilliertes SCl_2 , gelöst in 50 ml wasserfreiem THF, innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Das Gemisch färbt sich dabei gelb und erwärmt sich schwach. Nach etwa 10 min fällt ein farbloser Niederschlag aus. Nachdem die Zugabe der SCl_2 /THF-Lösung beendet ist, röhrt man den Ansatz noch zwei Stunden. – Der Niederschlag wird über eine G 4-Fritte abgesaugt und das Filtrat im Rotationsverdampfer bei 50 °C Badtemperatur unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit eingedampft. Das in Form gelber Kristalle anfallende Di-1-imidazolyl-sulfid wird im Ölumpenvakuum getrocknet und unter Vakuum in der Kühltruhe aufbewahrt. Ausbeute: 23,0 g (82%), $\text{Fp} = 80\text{--}85^\circ\text{C}$, Lit.^[3] $\text{Fp} = 110\text{--}111^\circ\text{C}$.

b) *N,N*-Diäthylthiobenzamid: In einen 500-ml-Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, einem Trockenrohr und einem 50-ml-Tropftrichter mit Druckausgleich versehen ist, gibt man eine Lösung von 5,4 g (35 mmol) Dithiobenzosäure in 150 ml wasserfreiem Äther und 100 ml wasserfreiem THF. Unter Rühren fügt man 6,6 g (40 mmol) Di-1-imidazolyl-sulfid hinzu. Die Lösung erwärmt sich schwach, und ihre Farbe wechselt von violettblau nach hellrot. Ist nach etwa 10 min alles Di-1-imidazolyl-sulfid in Lösung gegangen, läßt man 4,3 ml (3,0 g; 41 mmol) trockenes Diäthylamin in 45 ml wasserfreiem THF innerhalb 30 min zutropfen. Die Mischung wird anderthalb Stunden gerührt und anschließend im Rotationsverdampfer bei 45 °C Badtemperatur eingeeignet. Das resultierende rote Öl wird in 100 ml Chloroform gelöst, zweimal mit je 100 ml 1 N Schwefelsäure neutral gewaschen und anschließend so oft mit 100-ml-Portionen Wasser ausgeschüttelt, bis die Waschlösung farblos bleibt. Die organische Phase wird im Rotationsverdampfer bei 45 °C Badtemperatur eingedampft. Man erhält ein grünes Öl, das bei Kühlung zu grünlichgelben Kristallen erstarrt. Rohausbeute: 5,6 g (83%). Man löst die Kristalle in Äthanol, trennt vom ungelösten Schwefel ab und versetzt die Lösung bis zur deutlichen Trübung tropfenweise mit Wasser. Diäthylthiobenzamid kristallisiert beim Stehenlassen der Lösung in grünlichgelben Nadeln. Reinausbeute 1: 3,8 g (57%). Zur weiteren Reinigung wird die äthanolische Lösung des Produktes 15 min mit Aktivkohle gekocht und anschließend filtriert. Setzt man dem Filtrat Wasser zu, so erhält man chromatographisch reines Diäthylthiobenzamid in Form blaßgelber Nadeln, $\text{Fp} = 41\text{--}42^\circ\text{C}$. Reinausbeute 2: 3,3 g (49%).

Eingegangen am 14. Februar 1968 [Z 729]

[*] Prof. Dr. W. Walter und cand. chem. M. Radke
Chemisches Staatsinstitut,
Institut für Organische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] H. A. Staab, Angew. Chem. 74, 407 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 351 (1962).

[2] W. Walter u. K.-D. Bode, Angew. Chem. 78, 517 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 447 (1966).

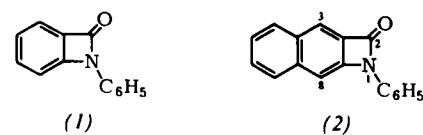
[3] L. Birkofser, P. Richter u. A. Ritter, Chem. Ber. 93, 2805 (1960).

[4] H. A. Staab u. K. Wendel, Chem. Ber. 96, 3374 (1963).

N-Phenylnaphtho[2,3-*b*]azetinon

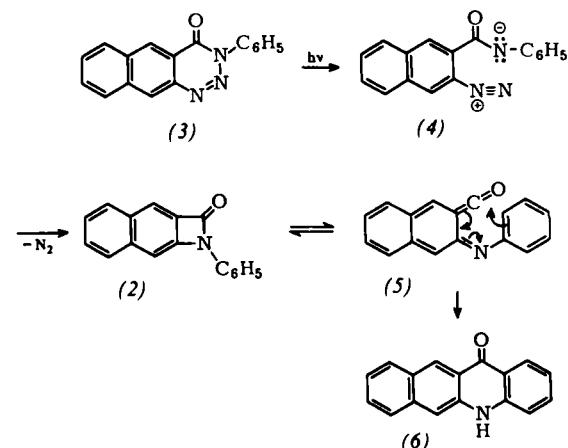
Von G. Ege und E. Beisiegel [*]

Die Existenz des *N*-Phenylbenzoazetinons (1) in Lösung wurde durch Absangreaktionen^[1] und IR-spektroskopisch^[2] nachgewiesen.



Die formale Ähnlichkeit der Acen-azetinone (1) und (2) mit den Acen-cyclobutadienen, von denen das 1,2-Diphenyl-naphtho[b]cyclobutadien von Cava et al.^[3] dargestellt werden konnte, veranlaßte uns, die Synthese des *N*-Phenyl-naphtho[2,3-*b*]azetinons (2) zu versuchen.

Bestrahlt man 3-Phenyl-3,4-dihydronaphtho[2,3-*d*]-1,2,3-triazin-4-on (3) [$\text{Fp} = 226^\circ\text{C}$, UV in CH_2Cl_2 : 365 nm ($\epsilon = 6800$), 348 nm ($\epsilon = 8500$), 265 nm ($\epsilon = 44500$), 246 nm ($\epsilon = 28300$), IR (KBr): CO bei 1700 cm^{-1}] mit einer Quecksilber-hochdrucklampe (450 Watt, Hanovia) in Tetrahydrofuran, so wird die äquivalente Menge Stickstoff freigesetzt, und es können nach chromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, CH_2Cl_2) *N*-Phenylnaphtho[2,3-*b*]azetinon (2) und Benzo[*d*]-acridon (6) mit Ausbeuten von 92 bzw. 5% isoliert werden.



Die Verbindung (2) kristallisiert aus Äther in goldgelben Stäbchen, $\text{Fp} = 155^\circ\text{C}$, Mol.-Gew. (osmometrisch) 245,8, (massenspektrometrisch) 245, UV (CH_2Cl_2): 394 nm ($\epsilon = 2000$), 276,5 nm ($\epsilon = 52000$), 232 nm ($\epsilon = 36000$). Die β -Lactam-Struktur folgt aus dem IR-Spektrum mit einer CO-Bande bei 1805 cm^{-1} in KBr (1815 cm^{-1} in CH_2Cl_2), die bemerkenswerterweise um ca. 60 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben ist als beim 1,4-Diphenyl-3-azetin-2-on^[4]. Das NMR-Spektrum von (2) zeigt ein Multiplett von aromatischen Protonen zwischen $\tau = 2,2$ und $3,1$ (CDCl_3), ein Proton, möglicherweise das an C-8, hebt sich mit $\tau = 3,07$ von den anderen durch seine Lage bei relativ hohem Feld ab. Das Spektrum von (2) gleicht in diesem Bereich dem des 3-Amino-2-naphthoesäure-methylesters.

Beim Kochen von (2) in Methanol oder beim Erhitzen in Morphin erhält man den bekannten 3-Phenylamino-2-naphthoesäure-methylester bzw. das Morpholid, $\text{Fp} = 155$ bis 156°C . Bei der Bildung von (2) aus (3) dürfte die Diazoniumzwischenstufe (4) auftreten^[5], (6) entsteht aus (2) durch Valenzisomerisierung zum nicht isolierten Keten (5)^[6] und anschließende Cyclisierung, wovon wir uns durch Einsetzen von (2) in die Photolyse überzeugt haben.

Eingegangen am 5. Februar 1968 [Z 734]

[*] Dr. G. Ege und cand. chem. E. Beisiegel
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße