

zwei äquivalenten Nickelatomen jedes $[\text{Ni}_2\text{S}_2]\text{Ni}_{1/2}$ -Fragmentes bewirkt die beobachtete Deformation der ideal trigonal-bipyramidalen Ni_3S_2 -Struktur von (2) zur lokalen C_{2v} -Symmetrie mit einem viel kürzeren einfachbindenden und zwei längeren nichtbindenden Ni–Ni-Abständen.

Arbeitsvorschrift:

Eine ätherische Lösung von (2)^[1] (dargestellt unter N_2 aus 760 mg (3) und 60 mg Schwefel) wird nach Filtration im geschlossenen Kolben stehengelassen. Nach ein bis drei Wochen haben sich an der Kolbenwand neben wenig braunem Pulver 24 mg (2,7% d. Th.) schwarzes, kristallines (1) abgesetzt: Fp = 135 °C (unter Zerplatzen bei raschem Aufheizen).

Eingegangen am 19. November 1968 [Z 924]

[*] Dr. H. Vahrenkamp und Prof. Dr. L. F. Dahl
Department of Chemistry
University of Wisconsin
Madison, Wisc. 53706 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (GP 4919) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Reisestipendium für H. V.) unterstützt. Der Gebrauch der CDC 1604- und 3600-Computer wurde durch NSF und WARF über das University Research Committee ermöglicht.

[1] Organometallische Schwefel-Komplexe. – XIV. Vorangegangene Veröffentlichung: H. Vahrenkamp, V. A. Uchtman u. L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. 90, 3272 (1968).

[2] C. H. Wei u. L. F. Dahl, Inorg. Chem. 6, 1229 (1967); S. A. Khattab, L. Markó, G. Bor u. B. Markó, J. organometallic Chem. J, 373 (1964).

[3] C. H. Wei u. L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. 90, 3960, 3969, 3977 (1968).

[4] R. B. K. Dewar u. A. L. Stone: FAME and MAGIC, Fortran Computer Programs for use in the Symbolic Addition Method. University of Chicago Press, Chicago 1966; vgl. E. B. Fleischer, R. B. K. Dewar u. A. L. Stone, Amer. crystallogr. Assoc. Winter Meeting, Atlanta, Georgia 1967, Abstr. of Papers, S. 20.

[5] O. S. Mills u. B. W. Shaw, J. organometallic Chem. 11, 595 (1968).

[6] J. M. Coleman u. L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. 89, 542 (1967).

[7] L. F. Dahl, E. Rodolfo de Gil u. R. D. Feltham, J. Amer. chem. Soc., im Druck; L. F. Dahl, W. R. Costello u. R. B. King, ibid. 90, 5422 (1968).

[8] J. Ladell, B. Post u. I. Fankuchen, Acta crystallogr. 5, 795 (1952).

[9] M. D. Glick u. L. F. Dahl, J. organometallic Chem. 3, 200 (1965).

Solvolytische Ringerweiterung an einem Übergangsmetall- π -Komplex^[1]

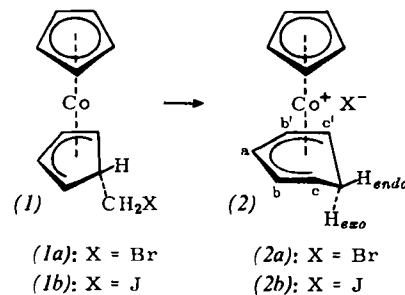
Von G. E. Herberich und J. Schwarzer^[*]

Alkylhalogenide und -ester, die in α -Stellung einen Ferrocenylrest oder einen ähnlichen komplexen Substituenten tragen, solvolysieren so leicht wie Triphenylmethylhalogenide und -ester^[2,3]. Das intermediäre Carboniumion wird durch den Nachbargruppeneffekt des komplexen Substituenten stabilisiert, wobei die nichtbindenden d-Elektronen des Zentralmetallatoms oder -ions eine Schlüsselrolle zu spielen scheinen^[3]. Ligandenumlagerungen sind bei solchen Solvolysereaktionen bisher nicht beobachtet worden.

Wir berichten nun über einen neuartigen Typ einer ungewöhnlich schnellen Solvolyse. Die in Hexanlösung bestehenden 5-*exo*-Halogenmethyl-Derivate (1)^[4] von Cyclopentadiencyclopentadienylkobalt lagern sich in polaren Medien irreversibel zu Cyclohexadienylcyclopentadienylkobalt-Salzen (2) um.

Dies ist das erste Beispiel einer solvolytischen Ringerweiterung am Liganden eines Übergangsmetall- π -Komplexes.

Die Solvolyse von (1a) läßt sich bequem spektrophotometrisch verfolgen: sie ist erster Ordnung bezogen auf (1a); in



Äthanol/n-Hexan (95:5) wurde bei 30 °C $k_1 = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ gefunden. (1b) lagert sich dagegen schon im festen Zustand bei 0 °C während zwei Tagen fast quantitativ um zu (2b).

Die Salze des erstmals erhaltenen Cyclohexadienylcyclopentadienylkobalt-Kations (2) sind rote, luftbeständige, etwas lichtempfindliche Substanzen; die Zusammensetzung des Jodids und des Hexafluorophosphats wurde durch Elementaranalyse gesichert. Die Konstitution des Kations wird durch das ^1H -NMR- (vgl. Tabelle 1) und durch das IR-Spektrum belegt. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen Resonanzen mit den relativen Intensitäten 1:2:5:2:1:1; die Cyclo-

Tabelle 1. ^1H -NMR-Spektrum von (2a) in D_2O (60 MHz; 20 °C).

Signal	rel. Int.	τ [a]	Multiplizität	Kopplungs- konstanten (Hz)
H_a	$1/4; 2/4; 1/4$	2,83	3 [b]	$ J_{ab} = 5,5$
H_d	5	4,53	1	
H_b, H_b'	$1/2; 2/2; 1/2$	4,69	$3'' \triangle 2 \times 2$	$ J_{ab} \approx J_{bc} \approx 6$
H_c, H_c'	$1/2; 2/2; 1/2$	6,05	$3'' \triangle 2 \times 2$ [b]	$ J_{bc} \approx J_{endo,c} \approx 7$
H_{endo}	1 [c]	7,29	2×3	$ J_{endo,exo} = 16;$ $ J_{endo,c} = 7$
H_{exo}	1 [c]	8,86	2 [b]	$ J_{endo,exo} = 16$

[a] Gemessen relativ zu TMS als äußerem Standard.

[b] Weitere Aufspaltungen in der Größenordnung von 1 Hz werden beobachtet.

[c] Die relativen Intensitäten der Komponenten weichen deutlich ab vom Schema eines Spektrums 1. Ordnung.

hexadienyl-Protonen koppeln sehr ähnlich wie im Tricarbonylcyclohexadienyleisen-tetrafluoroborat^[5,6]. Da die Methylengruppe in Cyclohexadienyl-Liganden nach außen abgewinkelt ist (um 50 ° beim Tricarbonyl-1,2,3,4,5,6-*endo*-hexamethyl-cyclohexadienylrhenium^[7]), wird H_{exo} durch die π -Elektronen des Cyclohexadienyl-Liganden verstärkt abgeschirmt, während die Abschirmung von H_{endo} vermindert ist. Zugleich werden die Diederwinkel $\angle \text{H}_c\text{CCH}_{endo}$ und $\angle \text{H}_c\text{CCH}_{exo}$ so verändert, daß nach der Karplus-Gleichung $|J_{endo,c}| > 6 \text{ Hz}$ und $|J_{exo,c}| < 2 \text{ Hz}$ erwartet wird. Aufgrund beider Argumente muß also das Dublett bei $\tau = 8,86$ dem *exo*-Proton und das Multiplett bei $\tau = 7,29$ dem *endo*-Proton zugeordnet werden. Das IR-Spektrum von (2b) zeigt im NaCl-Bereich neben den Absorptionen des Cyclopentadienylrings mehrere Banden (in cm^{-1} : 1446 m, 1405 st, 1324 s, 1296 st, 1138 m, 1047 st, 993 st, 947 m, 901 s, 870 m, 809 m), welche sämtlich auch in anderen Cyclohexadienyl-Komplexen beobachtet werden.

(2) läßt sich mit Natriumborant im Zweiphasensystem Äther/Wasser bei 20 °C in Cyclohexadienylcyclopentadienylkobalt^[8] überführen (Ausbeute 90 %).

Eingegangen am 28. November 1968 [Z 925]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. E. Herberich und cand. chem. J. Schwarzer
Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] Untersuchungen zur Reaktivität organometallischer Komplexe, II. Mitteilung. – I. Mitteilung: G. E. Herberich u. E. Bauer, J. organometallic Chem., im Druck.

[2] E. A. Hill u. J. H. Richards, J. Amer. chem. Soc. 83, 3840 (1961).

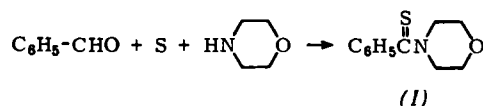
[3] M. Cais, Organometallic Chem. Rev. 1, 435 (1966).

- [4] G. E. Herberich, E. Bauer u. J. Schwarzer, noch unveröffentlicht.
 [5] E. O. Fischer u. R. D. Fischer, *Angew. Chem.* 72, 919 (1960); D. Jones, L. Pratt u. G. Wilkinson, *J. chem. Soc. (London)* 1962, 4458.
 [6] M. L. Maddox, S. L. Stafford u. H. D. Kaesz, *Advances organometallic Chem.* 3, 1 (1965).
 [7] P. H. Bird u. M. R. Churchill, *Chem. Commun.* 1967, 777.
 [8] R. B. King, P. M. Treichel u. F. G. A. Stone, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3593 (1961).

Neue Methode zur Herstellung von Thioformamiden und Dithiocarbamaten

Von Ludwig Maier^[*]

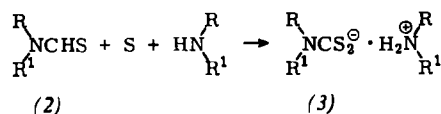
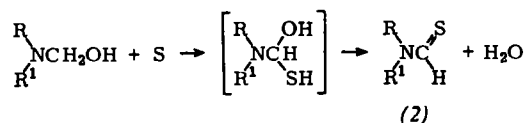
Aromatische Aldehyde liefern mit Schwefel und sek. Aminen unter Willgerodt-Kindler-Bedingungen^[1,2] gute Ausbeuten an Thiocarbonsäureamiden, z. B. (1). Die entsprechenden



Reaktionen aliphatischer Aldehyde scheinen noch sehr wenig untersucht zu sein. So gab Heptanal beim Erhitzen mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ und Pyridin im Bombenrohr n-Heptansäureamid in 46% Ausbeute^[3], und beim Rückflußkochen von Morpholin mit Paraformaldehyd und Schwefel für 5 Std. wurde Morpholinium-4-morpholindithiocarboxylat in 74% Ausbeute erhalten^[4]. Unter den von Asinger angewendeten sehr milden Bedingungen^[5] reagierte aliphatische Aldehyde träge und in unklarer Weise.

Wir fanden, daß unter den bei der α -Aminoalkylierung des weißen Phosphors angewendeten Bedingungen^[6] der Schwefel sehr leicht mit Formaldehyd und Aminen unter Bildung von Thioformamiden (2) und den Aminsäuren der entsprechenden Dithiocarbaminsäuren (3) reagiert. Bilden R, N und R¹ miteinander einen Ring, können die Verbindungen (2) bzw. (3) als N-Thioformylheterocyclen oder N-Carbothialdehyde bzw. Aminsäuren von N-Dithiocarbonsäuren bezeichnet werden.

Die Ausbeute an den einzelnen Produkten hängt vom Mengenverhältnis der Reaktionspartner und vom Lösungsmittel ab. Die höchsten Ausbeuten an Thioformamid (2) erreicht man bei einem Molverhältnis Schwefel/Dialkylaminomethanol = 3:1 und mit Wasser/Alkohol (1:2 v/v) als Lösungsmittel (80°C, 4–11 Std.). Die Ausbeute an Dithiocarbamat (3) nimmt kontinuierlich mit zunehmender Menge Schwefel zu.

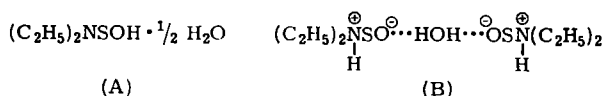


R	R ¹	(2)		(3)	
		Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a) CH ₃	CH ₃	95–101/10	46	129–131	32
(b) C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	105–107/9	20	81–82	18
(c) C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	—	—	49–50	46
(d) —(CH ₂) ₄ —	—	100–110/1 [a]	15	156–158	13
(e) —(CH ₂) ₅ —	—	87–89/0,07	25	168–171	18
(f) —CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —	[b]	—	59	Subl.	11
(g) CH ₃	H	125–128/12	16	—	—
(h) C ₂ H ₅	H	75–80/0,5	27	—	—

[a] Fp = 32–33°C; [b] Fp = 68–70°C.

Morpholinomethanol reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit Schwefel; nach Zusatz katalytischer Mengen Pyridin erhält man jedoch ausgezeichnete Ausbeuten an N-Thioformyl-morpholin (2f).

Bei der Umsetzung von Diäthylaminomethanol mit Schwefel erhält man neben Diäthylthioformamid (2b) und Diäthylammonium-diäthyl-dithiocarbamat (3b) ein Produkt der Zusammensetzung C₄H₁₂NSO_{1,5}, weiße Kristalle, Fp = 132–136°C (Zers.), in Ausbeuten von 6 bis 9%. Die Verbindung zeigt in wäßriger Lösung einen pH-Wert von 6,1 (0,038 M Lösung). Beim Erwärmen mit Salzsäure wird SO₂ entwickelt, und es scheidet sich Schwefel aus. Eine wäßrige AgNO₃-Lösung wird reduziert. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt die Verbindung Signale für (in D₂O) CH₃ bei δ = 1,70, (T, J_{HH} = 7 Hz), CH₃CH₂ bei δ = 3,51 (Q, J_{HH} = 7 Hz) und ein Singulett bei δ = 5,28 (1H); in (CH₃)₂SO erscheinen die Signale für CH₃ bei δ = 1,21, CH₃CH₂ bei δ = 2,91, und ein sehr breites Signal von δ = 5,83 bis 7,0 (1H). Das Massenspektrum gibt Signal für die Zersetzungsprodukte (C₂H₅)₂NH, Schwefel (S₁ bis S₈) SO₂, SO und H₂O. Diese Eigenschaften sind für eine Substanz mit Struktur A oder B



zu erwarten. Das IR-Spektrum zeigt eine scharfe Bande bei 2440 cm⁻¹ für —NHR₂, was für die Betain-Struktur B spricht. B ist damit das erste stabile Derivat einer N-Sulfoxy-säure.

N-Thioformyl-pyrrolidin (2d) und Pyrrolidinium-N-pyrrolidindithiocarboxylat (3d)

Zu 15 g (0,5 mol) Formaldehyd in 37-proz. wäßriger Lösung gibt man unter Eiskühlung 35,5 g (0,5 mol) Pyrrolidin und setzt dann 48 g (1,5 mol) Schwefel, 35 ml Wasser und 100 ml Äthanol zu und erhitzt die Mischung 4 Std. unter Rückfluß. Dann wird vom überschüssigen Schwefel abfiltriert und das Filtrat nach Abdestillieren des Äthanol mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt erhält man durch Destillation 9 g (15%) (2d), Kp = 100–110°C/1 Torr, Fp = 32–33°C (Kp = 157–160°C/16 Torr, Fp = 31,5–32,5°C^[7]).

Aus der wäßrigen Phase gewinnt man durch Konzentrieren 7 g (13%) (3d), Fp = 156–158°C und 20 g einer schwarzen Schmiere.

Eingegangen am 3. Dezember 1968 [Z 920]

[*] Dr. Ludwig Maier
 Monsanto Research S.A.
 CH-8050 Zürich (Schweiz), Eggbühlstrasse 36

- [1] K. Kindler, *Liebigs Ann. Chem.* 431, 187 (1923).
 [2] D. A. Peak u. F. Stansfield, *J. chem. Soc. (London)* 1952, 4067.
 [3] L. Cavalieri, D. B. Pattison u. M. Carmack, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 1783 (1945).
 [4] F. H. McMillan u. J. A. King, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 4143 (1948).
 [5] F. Asinger u. H. Offermanns, *Angew. Chem.* 79, 953 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 907 (1967).
 [6] L. Maier, *Angew. Chem.* 77, 549 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 527 (1965); *Helv. chim. Acta* 50, 1723 (1967); 51, 1608 (1968).
 [7] W. Walter u. G. Maerten, *Liebigs Ann. Chem.* 712, 58 (1968).

Trisubstituierte Formamidine

Von M. F. G. Stevens und A. Kreutzberger^[*]

Die aus der elektrophilen Einwirkung des s-Triazins (1) auf Amine (2)^[1] resultierende Aminomethinylierung läßt sich zu einer neuen Synthese von Amino-chinazolinen heranziehen^[2]. Die Leichtigkeit dieser additiven Cyclisierung