

ständigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert aus Chloroform, Methanol/Methanol/Aceton/Methylacetat (oder Äther) sowie Chloroform/Aceton/Methylacetat (oder Äther).

eingegangen am 15. April 1969 [Z 46]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Dr. R. Fuks, G. S. D. King und Prof. Dr. H. G. Viehe [**]
Union Carbide European Research Associates S. A.
95, rue Gatti de Gamond, Brüssel 18 (Belgien)

[**] Neue Adresse: Universität Louvain.

[1] Heterosubstituierte Acetylene, 22. Mitteilung. — 21. Mitteilung: V. Jäger u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 81, 259 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 273 (1969).

[2] Übersicht s. H. G. Viehe, Angew. Chem. 79, 744 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 767 (1967); H. G. Viehe: Chemistry of Acetylenes. Kap. 12, Marcel Dekker, New York 1969.

[3] R. Fuks, R. Buijle u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 78, 594 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 585 (1966); R. Fuks u. H. G. Viehe, Chem. Ber., im Druck.

[4] M. E. Kuehne u. P. J. Sheeran, J. org. Chemistry 33, 4406 (1968).

[5] H. G. Viehe, R. Fuks u. M. Reinstein, Angew. Chem. 76, 571 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 581 (1964).

[6] J. Ficini u. C. Barbara, Bull. Soc. chim. France 1964, 871.

[7] M. Franck-Neumann, Tetrahedron Letters 1966, 341.

[8] M. H. Rosen, Tetrahedron Letters 1969, 647.

[9] W. E. Truce, R. H. Bavry u. P. S. Bailey, Tetrahedron Letters 1968, 5651.

[10] H. G. Viehe, R. Buijle, R. Fuks, R. Merényi u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 79, 53 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 77 (1967).

[11] M. Delaunois u. L. Ghosez, Angew. Chem. 81, 33 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 72 (1969).

[12] J. Ficini u. A. Krief, Tetrahedron Letters 1968, 947.

[13] W. J. Adams u. D. H. Hey, J. chem. Soc. (London) 1951, 1525.

und 36% (3) (nach der Dreiecksmethode gaschromatographisch bestimmt: 50-m-Golaysäule, Polypropylenglykol, 30 °C; relative Retentionszeiten: (1) 1.00, (2) 0.91 und (3) 0.73).

Da es aus geometrischen Gründen unwahrscheinlich ist, daß (3) direkt aus (1) entsteht, wird bei der Bildung von (3) aus (1) zunächst eine Isomerisierung von (1) zu (2) angenommen. Bei der präparativen Umwandlung von (2) (0.6 g) bei 510 °C im Stickstoffstrom kann (3) mit 50% Ausbeute isoliert werden^[5], wenn das Gasgemisch nur 45 s im mit Raschigringen gefüllten Rohr verweilt. Dabei fällt mit ca. 20% ein höher siedendes Gemisch aus mindestens fünfzehn Komponenten an, in dem gaschromatographisch bisher Styrol und Naphthalin erkannt wurden.

Weitere Versuche müssen zeigen, ob es sich hier — wie es nach den Nebenprodukten zu erwarten ist — um eine Radikalreaktion und um den letzten Schritt bei der Berthelotschen Benzolsynthese handelt^[6].

eingegangen am 13. Juni,
in veränderter Form am 11. Juli 1969 [Z 48]

[*] Dr. H. Hopf und Prof. Dr. H. Musso
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe 1, Postfach 6380

[1] H. G. Viehe, Angew. Chem. 77, 768 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 746 (1965); D. Bryce-Smith, Pure appl. Chem. 16, 47 (1968); D. M. Lemal u. J. P. Lokensgard, J. Amer. chem. Soc. 88, 5934 (1966).

[2] L. Kaplan, S. P. Walch u. K. E. Wilzbach, J. Amer. chem. Soc. 90, 5646 (1968).

[3] Zusammenfassung: G. B. Gill, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 22, 338 (1968).

[4] F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim u. Y. Gaoni, J. Amer. chem. Soc. 83, 1682 (1961).

[5] Kp und Spektren stimmten mit den Daten von authentischem Benzol überein.

[6] M. Berthelot, Liebigs Ann. Chem. 141, 173 (1867).

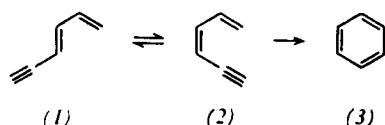
Benzol durch Pyrolyse von *cis*- und *trans*-1,3-Hexadien-5-in

Von H. Hopf und H. Musso [*]

Zu polycyclischen Kohlenwasserstoffen führende Photoisomerisierungen von Benzol und einigen seiner Derivate sind seit längerer Zeit bekannt^[1]. Unter bestimmten Photolysebedingungen treten jedoch auch acyclische Kohlenwasserstoffe auf. So wird Benzoldampf durch Licht der Wellenlänge 1849 Å primär in Fulven und *cis*-1,3-Hexadien-5-in (2) umgewandelt; (2) geht sekundär in das *trans*-Isomere (1) über. Mit Licht der Wellenlänge 2537 Å erfolgt im Gaszustand eine rasche *cis-trans*-Isomerisierung von (1) und (2) sowie eine langsame Umsetzung dieser Verbindung in Benzol und Fulven^[2].

Bei der Cyclisierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist das Wechselspiel von thermischer und photochemischer Anregung von Interesse^[3], weshalb wir die Pyrolyse der Hexadiene (1) und (2) untersuchten.

Gaschromatographisch reine Proben von (1) und (2)^[4] sind im Gaszustand (35–70 Torr) bis mindestens 224 ± 1 °C stabil. Bei 274 ± 1 °C lagern sich jedoch beide unter gleichzeitiger *cis-trans*-Isomerisierung in Benzol um.



Ausgehend von (1) erhält man in 90 min bei 274 °C neben geringen Mengen polymeren Materials ein Gemisch aus 64% (1), 11% (2) und 25% (3); aus (2) analog 9% (1), 55% (2)

Komplexchemisches Verhalten von Stannanidionen: Tetrakis(trichlorstannanido)niccolat(0)^[1]

Von Th. Kruck und B. Herber [*]

Nicht nur Silanidionen $[\text{SiR}_3]^-$ (R = Alkyl und Aryl)^[1] haben zu Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen eine hohe Komplexbildungstendenz, sondern auch die homologen Stannanidionen $[\text{SnR}_3]^-$ (R = Aryl, Halogen). Dies konnte bei der Umsetzung von Triphenylstannanid $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$ (1) und Trichlorstannanid $[\text{SnCl}_3]^-$ (2) mit Metallcarbylen gezeigt werden.

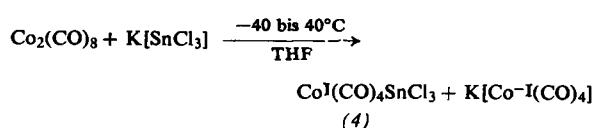
Die heftige Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit dem Lithiumsalz^[2] von (1) (Molverhältnis 1.5:1) in Diäthyläther/Tetrahydrofuran (THF) liefert nach



nahezu quantitativ die monosubstituierten Carbonylmallate (3). Sie wurden als solvatisierte Lithiumsalze und in Form der thermisch und gegenüber Luft besonders stabilen Komplexsalze $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (gelbgrüne Kristalle, $\nu_{\text{CO}} = 2001$ (A₁), 1923 (A₁), 1897 (E₁) und 1877 (E₁) cm⁻¹; Suspension in Nujol) und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Ni}(\text{CO})_3\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (bronzefarbene Blättchen, $\nu_{\text{CO}} = 2001$ (A₁) und 1962 (E) cm⁻¹; Lösung in Dimethylsulfoxid (DMSO)) isoliert.

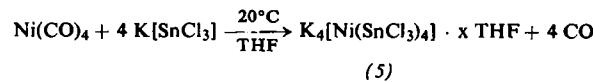
Eine weitere CO-Substitution war wegen der beträchtlichen Verfestigung der Metall-CO-Bindung durch die Monosubstitution noch nicht möglich. Primär unter Disproportionierung

des Carbonylmetalls ($2\text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^{\text{I}} + \text{Co}^{-1}$) reagiert Okta-carbonyldikobalt mit dem Kaliumsalz von (2) (Molverhältnis 1:2) nach



zum roten, luftstabilen Neutralkomplex (4), der bei einer weiteren Umsetzung mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{SnCl}_3]$ in DMSO/THF (Molverhältnis 1:1) bei 40°C in ca. 35-proz. Ausbeute das olivgrüne, kristalline Salz $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Co}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_2]$ bildet.

Während somit die anionischen Liganden $[\text{ElR}_3]^-$ ($\text{El} = \text{Si}, \text{Sn}; \text{R} = \text{Alkyl bzw. Aryl}$) im Vergleich mit den isoelektronischen neutralen Phosphinen PR_3 und Stibinen SbR_3 stärkere Donoren sind, hat $[\text{SnCl}_3]^-$ aufgrund der elektronegativen Cl-Atome einen weniger ausgeprägten Donorcharakter. Besonders deutlich ist eine Analogie im Komplexbildungsvermögen zwischen PCl_3 und (2) bei der Reaktion mit Tetracarbonylnickel zu erkennen. Dieses verliert nämlich bei der zweitägigen Umsetzung mit $\text{K}[\text{SnCl}_3]$ (Molverhältnis 1:4) unter UV-Bestrahlung sämtliches CO, und es entsteht das nicht rein isolierbare Kaliumsalz von Tetrakis(trichlorstananido)niccolat(0) (5).



Die Verbindung (5) ist der erste homogene Elementkomplex mit einem Liganden, dessen Donoratom ein Element der 4. Hauptgruppe, aber nicht Kohlenstoff ist.

Die Existenz des totalsubstituierten Komplexanions wurde durch seine Überführung in die solvatisierte Säure (6) und in leicht identifizierbare Salze gesichert. Dazu leiteten wir in die THF-Lösung von (5) Chlorwasserstoff ein, wobei unter KCl -Abscheidung und starker Erwärmung ein hellgelbes, leichtviskoses, stechend riechendes Öl entsteht. Diese Verbindung enthält Säureprotonen, deren NMR-Signal bei 8.75 ppm (bezogen auf TMS) registriert wird^[3]. Im IR-Spektrum treten bei 295 (A₁) und 256 (E) cm^{-1} die für (2) charakteristischen Sn—Cl-Valenzschwingungen und keine ν_{CO} -Banden auf^[3]. Solvatisierungsmittel der Protonen ist nicht THF, sondern dessen Spaltpunkt mit HCl, 4-Chlorbutanol; der isolierten Säure kommt die auch analytisch gesicherte Konstitution $\text{H}_4[\text{Ni}(\text{SnCl}_3)_4] \cdot 4 \text{ Cl}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ (6) zu. Die in THF und Aceton leicht lösliche Verbindung zerfällt sich rasch an der Luft, beim Erwärmen entbindet sie HCl; fast unbegrenzt haltbar ist sie unter Stickstoff. Durch Umsetzung der THF-Lösung von (5) mit der wäßrigen Lösung großvolumiger Kationen erhielten wir nach Umfällen aus THF/Pentan u.a. die Komplexsalze $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_4[\text{Ni}(\text{SnCl}_3)_4]$ (beige Kristalle; Zers. oberhalb 190°C ; $\nu_{\text{SnCl}} = 301$ (A₁) und 242 (E) cm^{-1}) und $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4[\text{Ni}(\text{SnCl}_3)_4]$ (orange Kristalle; Zers. oberhalb 190°C). Zum weiteren Beweis der Säure (6) setzten wir auch sie in Acetonitril/THF mit $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$ um und erhielten Kristalle (orange Blättchen), die aufgrund der Analyse und des IR-Spektrums identisch sind mit dem aus dem Kaliumsalz (5) hergestellten $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4[\text{Ni}(\text{SnCl}_3)_4]$.

Eingegangen am 1. Juli 1969 [Z 45]

[*] Prof. Dr. Th. Kruck und Dipl.-Chem. B. Herber
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

[1] Metallkomplexe mit anionischen Liganden von Elementen der 4. Hauptgruppe, 2. Mitteilung. — 1. Mitteilung: Th. Kruck, E. Job u. U. Klose, Angew. Chem. 80, 360 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 374 (1968).

[2] H. Gilman u. D. Rosenberg, J. chem. Soc. (London) 1952, 531.

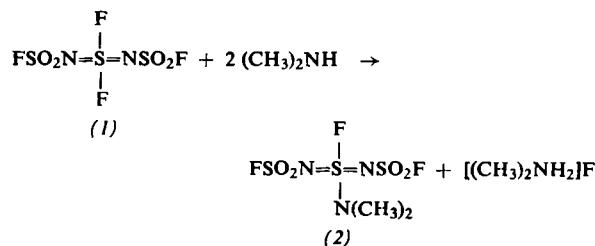
[3] Wir danken den Herren Dipl.-Chem. D. Niemann und P. Junkes für die Aufnahme der IR-Spektren bzw. des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrens.

Bis(dimethylamido)-bis(*N*-fluorsulfonylimido)schwefel, eine kovalente Verbindung mit SN_4 -Gruppierung^[1]

Von H. W. Roesky und D. P. Babb^[*]

Bei Untersuchungen über Fluorsulfonylverbindungen gelang uns erstmalig die Darstellung einer kovalenten Schwefel-Stickstoff-Verbindung, bei der ein Schwefelatom von vier Stickstoffatomen umgeben ist.

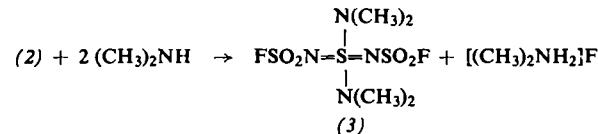
Bis(*N*-fluorsulfonylimido)schwefeldifluorid^[2] (1) reagiert in Äther mit Dimethylamin zum Dimethylamido-bis(*N*-fluorsulfonylimido)schwefelfluorid (2).



Bei -78°C werden zu 18.5 g (0.07 mol) (1) in 300 ml Diäthyläther unter Rühren 6.8 g (0.15 mol) Dimethylamin während 1 Std. eingeleitet. Anschließend trennt man bei Raumtemperatur die ätherische Phase ab, entfernt den Äther bei verminderter Druck und destilliert den Rückstand im Ölumpenvakuum. Ausbeute: 6 g (20%).

Die Verbindung (2) ist eine farblose Flüssigkeit: $K_p = 115^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$. Sie wurde durch Analyse und NMR-Spektren identifiziert. Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zeigt bei Raumtemperatur für die Fluoratome der FSO_2 -Gruppen ein Dublett, $\delta_{\text{FSO}_2} = -60.3$ ppm (äußerer Standard CFCl_3); $J_{\text{FF}} = 7.4$ Hz. Für das Fluoratom der FSN_3 -Gruppierung beobachtet man ein Multiplett im Intensitätsverhältnis 1:6:17:32:46:52:46:32:17:6:1 durch Überlagerung eines Triplets (FF-Kopplung), welches infolge FH-Kopplung in drei Septetts aufspaltet. Das Intensitätsverhältnis $\text{FSO}_2:\text{FSN}_3$ ist 2:1; $\delta_{\text{FSN}_3} = -58.4$ ppm. IR-Spektrum: ≈ 3300 s, ≈ 3400 s, 1410 st, 1240–1140 sst, 1045 m, 1100 st, 870–770 sst, 660 st cm^{-1} .

(2) reagiert mit Dimethylamin bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel exotherm zum Bis(dimethylamido)-bis(*N*-fluorsulfonylimido)schwefel (3).



Zu 4 g (2) in einem 100-ml-Zweihalskolben leitet man sehr langsam — um Überhitzung zu vermeiden — Dimethylamin im Überschuss ein. Das Reaktionsprodukt wird portionsweise mit 100 ml Äther extrahiert, der Extrakt nach Abziehen des Äthers durch Sublimation im Ölumpenvakuum gereinigt. Ausbeute: 1.5 g (34%).

Die feste, weiße Verbindung (3), $F_p = 123^\circ\text{C}$, konnte durch die Elementaranalyse und durch ^1H - und $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren (Lösung in CD_3CN) charakterisiert werden. $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum: ein Singulett, $\delta_{\text{F}} = -58.7$ ppm (CFCl_3 , extern). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: ein Signal bei $\delta_{\text{H}} = -2.90$ ppm (TMS, extern). IR-Spektrum: ≈ 3420 s, ≈ 2950 s, 1460 m, 1392 sst, 1278 m, 1206 sst, 1100 sst, 1055 m, 962 sst, 860 st, 800 st, 765 st, 740 sst, 662 m, 603 st, 548 sst, 502 s, 460 s cm^{-1} .

Dimethylamido-*N*-fluorsulfonylimidoschwefeloxidfluorid^[3] (4) ergibt analog zur Umsetzung von (2) mit Dimethylamin bei Raumtemperatur Bis(dimethylamido)-*N*-fluorsulfonylimidoschwefeloxid (5). Aus 18 g (4) erhielten wir 8.3 g (41%) (5).