

stündigem 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. Buille 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. Bavy u. P. S. Bailey, *Tetrahedron Letters* 1968, 5651.

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

[11] M. Delaunols 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.

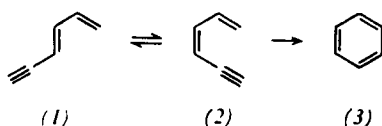
## Benzol durch Pyrolyse von *cis*- und *trans*-1,3-Hexadien-5-in

Von H. Hopf und H. Musso[\*]

Zu polycyclischen Kohlenwasserstoffen führende Photoisomerisierungen von Benzol und einigen seiner Derivate sind seit längerer Zeit bekannt<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>.

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

Gaschromatographisch reine Proben von (1) und (2)<sup>[4]</sup> sind im Gaszustand (35–70 Torr) bis mindestens  $224 \pm 1^\circ\text{C}$  stabil. Bei  $274 \pm 1^\circ\text{C}$  lagern sich jedoch beide unter gleichzeitiger *cis-trans*-Isomerisierung in Benzol um.



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

und 36% (3) (nach der Dreiecksmethode gaschromatographisch bestimmt: 50-m-Golaysäule, Polypropylenglykol,  $30^\circ\text{C}$ ; 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  $510^\circ\text{C}$  im Stickstoffstrom kann (3) mit 50% Ausbeute isoliert werden<sup>[5]</sup>, wenn das Gasmisch 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 Berthelotischen Benzolsynthese handelt<sup>[6]</sup>.

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. Wiltzsch, *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.

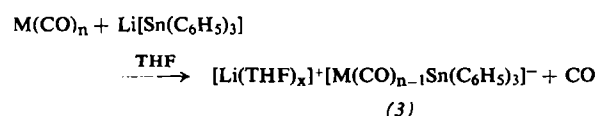
[6] M. Berthelot, *Liebigs Ann. Chem.* 141, 173 (1867).

## Komplexchemisches Verhalten von Stannanidionen: Tetrakis(trichlorstannanido)niccolat(0)<sup>[1]</sup>

Von Th. Kruck und B. Herber[\*]

Nicht nur Silanidionen  $[\text{SiR}_3]^-$  (R = Alkyl und Aryl)<sup>[1]</sup> 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 Metallcarbonylen gezeigt werden.

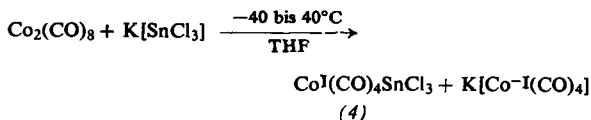
Die heftige Reaktion von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  mit dem Lithiumsalz<sup>[2]</sup> von (1) (Molverhältnis 1.5:1) in Diäthyläther/Tetrahydrofuran (THF) liefert nach



nahezu quantitativ die monosubstituierten Carbonylmetallate (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,  $\nu_{\text{CO}} = 2001 (\text{A}_1)$ ,  $1923 (\text{A}_1)$ ,  $1897 (\text{E}_1)$  und  $1877 (\text{E}_1) \text{ cm}^{-1}$ ; 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,  $\nu_{\text{CO}} = 2001 (\text{A}_1)$  und  $1962 (\text{E}) \text{ cm}^{-1}$ ; Lösung in Dimethylsulfoxid (DMSO)) isoliert.

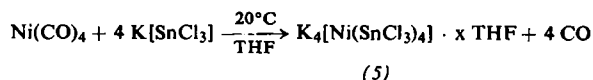
Eine weitere CO-Substitution war wegen der beträchtlichen Verfestigung der Metall-CO-Bindung durch die Monosubstitution noch nicht möglich. Primär unter Disproportionierung

des Carbonylmetalls ( $2\text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^I + \text{Co}^{-I}$ ) 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  $40^\circ\text{C}$  in ca. 35-proz. Ausbeute das olivgrüne, kristalline Salz  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Co}^I(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_2]$  bildet.

Während somit die anionischen Liganden  $[\text{EIR}_3]^-$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}; \text{R} = \text{Alkyl} \text{ bzw. Aryl}$ ) im Vergleich mit den isoelektronischen neutralen Phosphinen  $\text{PR}_3$  und Stibinen  $\text{SbR}_3$  stärkere Donoren sind, hat  $[\text{SnCl}_3]^-$  aufgrund der elektronegativen Cl-Atome einen weniger ausgeprägten Donorcharakter. Besonders deutlich ist eine Analogie im Komplexbildungsvermögen zwischen  $\text{PCl}_3$  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(trichlorstannido)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<sup>[3]</sup>. Im IR-Spektrum treten bei 295 ( $\text{A}_1$ ) und 256 ( $\text{E}$ )  $\text{cm}^{-1}$  die für (2) charakteristischen Sn—Cl-Valenzschwingungen und keine  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden auf<sup>[3]</sup>. Solvatisierungsmittel der Protonen ist nicht THF, sondern dessen Spaltprodukt 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 zersetzt 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  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Ni}(\text{SnCl}_3)_4]$  (beige Kristalle; Zers. oberhalb  $190^\circ\text{C}$ ;  $\nu_{\text{SnCl}} = 301 (\text{A}_1)$  und  $242 (\text{E}) \text{ cm}^{-1}$ ) und  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Ni}(\text{SnCl}_3)_4]$  (orange Kristalle; Zers. oberhalb  $190^\circ\text{C}$ ). 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  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Ni}(\text{SnCl}_3)_4]$ .

Eingegangen am 1. Juli 1969 [Z 45]

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

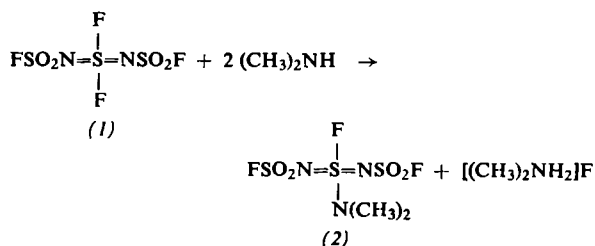
[3] Wir danken den Herren Dipl.-Chem. D. Niemann und P. Junkes für die Aufnahme der IR-Spektren bzw. des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums.

## Bis(dimethylamido)-bis(*N*-fluorsulfonylimido)-schwefel, eine kovalente Verbindung mit $\text{SN}_4$ -Gruppierung<sup>[1]</sup>

Von H. W. Roesky und D. P. Babb<sup>[\*]</sup>

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

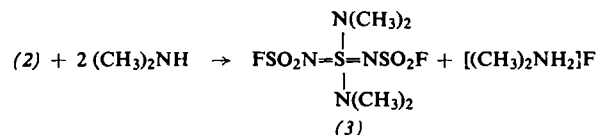
Bis(*N*-fluorsulfonylimido)schwefeldifluorid<sup>[2]</sup> (1) reagiert in Äther mit Dimethylamin zum Dimethylamido-bis(*N*-fluorsulfonylimido)schwefelfluorid (2).



Bei  $-78^\circ\text{C}$  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 vermindertem Druck und destilliert den Rückstand im Ölpumpenvakuum. 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  $\text{FSO}_2$ -Gruppen ein Dublett,  $\delta_{\text{FSO}_2} = -60.3 \text{ ppm}$  (äußerer Standard  $\text{CFCl}_3$ );  $J_{\text{FF}} = 7.4 \text{ Hz}$ . Für das Fluoratom der  $\text{FSN}_3$ -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;  $\delta_{\text{FSN}_3} = -58.4 \text{ ppm}$ . IR-Spektrum:  $\approx 3300 \text{ s}$ ,  $\approx 3400 \text{ s}$ ,  $1410 \text{ st}$ ,  $1240\text{--}1140 \text{ sst}$ ,  $1045 \text{ m}$ ,  $1100 \text{ st}$ ,  $870\text{--}770 \text{ sst}$ ,  $660 \text{ st cm}^{-1}$ .

(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 Ölpumpenvakuum gereinigt. Ausbeute: 1.5 g (34%).

Die feste, weiße Verbindung (3),  $\text{Fp} = 123^\circ\text{C}$ , konnte durch die Elementaranalyse und durch  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (Lösung in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) charakterisiert werden.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum: ein Singulett,  $\delta_{\text{F}} = -58.7 \text{ ppm}$  ( $\text{CFCl}_3$ , extern).  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum: ein Signal bei  $\delta_{\text{H}} = -2.90 \text{ ppm}$  (TMS, extern). IR-Spektrum:  $\approx 3420 \text{ s}$ ,  $\approx 2950 \text{ s}$ ,  $1460 \text{ m}$ ,  $1392 \text{ sst}$ ,  $1278 \text{ m}$ ,  $1206 \text{ sst}$ ,  $1100 \text{ sst}$ ,  $1055 \text{ m}$ ,  $962 \text{ sst}$ ,  $860 \text{ st}$ ,  $800 \text{ st}$ ,  $765 \text{ st}$ ,  $740 \text{ sst}$ ,  $662 \text{ m}$ ,  $603 \text{ st}$ ,  $548 \text{ sst}$ ,  $502 \text{ s}$ ,  $460 \text{ s cm}^{-1}$ .

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