

zur Bildung von σ -Donor- π -Acceptor-Komplexen befähigt sind. Die Blockierung eines der beiden freien Elektronenpaare am Chalkogenatom bewirkt keineswegs eine zur Spaltung der Zinn-Chalkogen-Bindung führende Bindungsschwächung.

Arbeitsvorschrift:

In einer Bestrahlungsapparatur (Quarztauchschacht, Argon-Gegenstrom) werden 10 mmol Hexacarbonylchrom, Hexacarbonylmolybdän oder Hexacarbonylwolfram und 10 mmol Bis(trimethylstannyl)selenid in 50 ml über CaH_2 getrocknetem THF gelöst. Unter Rühren bestrahlt man die Lösung mit einem Hg-Hochdruckbrenner^[4]. Leichter Unterdruck in einem zur Messung der CO-Entwicklung angeschlossenen Gasometer begünstigt die Reaktion, die nach 3 Std. Bestrahlungsdauer beendet ist; die Lösung hat sich orange-gelb gefärbt. Zur Synthese von (4) und (5) werden erst nach analog durchgeführter Bestrahlung von 10 mmol Hexacarbonylchrom bzw. Hexacarbonylwolfram 10 mmol Bis(trimethylstannyl)tellurid zugegeben, und die Reaktionsmischung wird weitere 2 Std. bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum lassen sich die Reaktionsprodukte (in allen Fällen hellgelbe Pulver; Ausbeuten 80–90%) aus Pentan bei -40°C umkristallisieren.

Eingegangen am 15. Januar 1970 [Z 160]

[*] Doz. Dr. H. Schumann und cand. phil. R. Weis
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] H. Schumann, O. Stelzer u. W. Gick, *Angew. Chem.* 81, 256 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 271 (1969); H. Schumann, W. Gick u. R. Weis, *Proc. IV int. Conf. organometallic Chem.*, Bristol 1969, U 4.

[2] I. Ruidisch u. M. Schmidt, *J. organometallic Chem.* 1, 160 (1963).

[3] H. Schumann u. B. Jutzi, unveröffentlicht (Kp = $103^\circ\text{C}/0.1$ Torr).

[4] Quarzbrenner Q 81, Hanau.

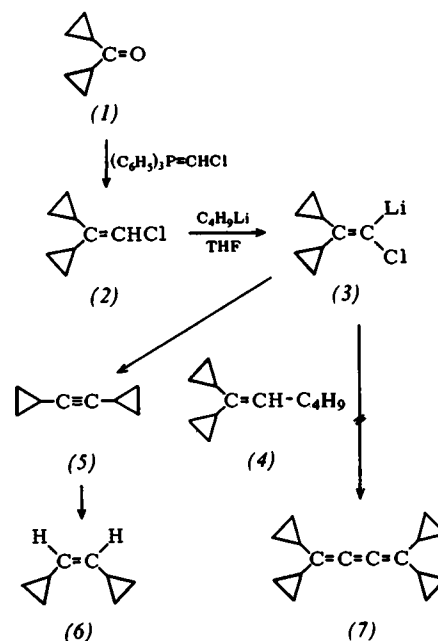
[5] E. O. Fischer u. R. Aumann, *Angew. Chem.* 79, 900 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 879 (1967); S. O. Grim, D. A. Wheatland u. W. McFarlane, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 5573 (1967).

Dicyclopropylacetylen durch Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung

Von Gert Köbrich und Dieter Merkel[*][**]

Dicyclopropylketon (1) überführten wir durch Chlorolefinierung in 1-Chlor-2,2-dicyclopropyläthylen (2)^[1], dessen Umsetzung mit *n*-Butyllithium in THF zwischen -110 und $+20^\circ\text{C}$ das bislang unbekannte Dicyclopropylacetylen (5) als beständige, farblose Flüssigkeit ergab, daneben 1,1-Dicyclopropyl-1-hexen (4). Durch katalytische Hydrierung des Acetylens (5) mit Lindlar-Katalysator entstand praktisch quantitativ und stereospezifisch *cis*-1,2-Dicyclopropyläthylen (6)^[2].

Die mutmaßliche Carbenoid-Zwischenstufe (3) wurde bisher wohl deshalb nicht gefaßt, weil die elektronendrückenden und sperrigen Cyclopropylgruppen einerseits die Metallierung von (2) verlangsamten, zum anderen den Zerfall von (3) beschleunigten^[3]. Interessant ist die Tatsache, daß (3) keine dimerisierende α -Eliminierung zum Butatrien (7) eingeht, wie sie bei analogen β,β -Dialkylderivaten unter ähnlichen Bedingungen beobachtet wird^[3a], sondern wegen der „olefinähnlichen“ dreigliedrigen Ringe^[4] eine Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung erleidet, die für ungesättigte β -Substituenten (Aryl-^[5], Alkenyl- und Alkynylgruppen^[3b]) typisch ist.



| Verb. | Ausb. (%) | Kp ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$) | n_D^{20} | IR (cm^{-1}) [a] | NMR [b] |
|-------|-----------|-------------------------------------|------------|---|--|
| (2) | 71 | 70/13 | 1.5028 | 3080 u. 3005 (C-H); 1620 (C=C) | 4.24 (1 = C-H/s); 7.7–8.3 (1 <i>cis</i> -Allyl-H/m); 8.8–9.7 (9 H/m) |
| (4) | 10 [c] | 95/13 | 1.4725 | 3075, 3000 u. 2955–2855 (C-H); 1650 (C=C) | 4.95 (1 = C-H/t); 7.7–9.8 (19 H/m) |
| (5) | 83 [c] | 151/760 | 1.4900 | 3080 u. 3000 (C-H); 2200 (C \equiv C, Raman-Bande) | 8.6–9.3 (2 H/m); 9.3–9.6 (8 H/m) |
| (6) | 97 [d] | 140/760 | 1.4803 | 3070 u. 3000 (C-H); 1690 u. 1660 (C=C) 1043, 1015, 949 u. 886 | 5.38 (2 = C-H) u. 8.41 (2 Allyl-H) als A ₂ B ₂ -System; 9.05–9.9 (8 H/m) |

[a] Messung an Kapillarfäden. [b] τ -Skala; Messung in CCl_4 mit TMS als innerem Standard. [c] Bezogen auf (2). [d] Bezogen auf (5).

Arbeitsvorschrift:

100 mmol (2), das nach allgemeiner Vorschrift^[6] aus (1) bereitet und destillativ (Drehbandkolonne) gereinigt war, setzte man in 200 ml THF oder THF/Äther/Petroläther (50 – 70°C) (4 : 1 : 1) („Trapp-Mischung“)^[3a] bei 20°C unter Inertgas mit 120 mmol petrolätherischem Butyllithium um und rührte die Mischung über Nacht weiter. Das nach Hydrolyse und üblicher Aufarbeitung anfallende Rohprodukt enthielt (5) und (4) in 83% bzw. 10% Ausbeute (bezogen auf (2), gaschromatographisch ermittelt), die nach fraktionierender Destillation an einer Drehbandkolonne in ca. 97-proz. Reinheit und nach präparativ-gaschromatographischer Trennung (6m-Säule SE 30) frei von Verunreinigungen isoliert wurden. Die Hydrierung von 10 mmol (5) mit 0.5 g Lindlar-Katalysator und 0.2 g Chinolin^[7] in einer Schüttelente (70 min bei 20°) ergab 97% (6) neben 3% tiefersiedenden Produkten, die man präparativ-gaschromatographisch entfernte.

Eingegangen am 31. Januar 1970 [Z 150]

[*] Prof. Dr. G. Köbrich und Dipl.-Chem. D. Merkel
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[**] Die Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, unterstützt.

[1] Die Strukturen der genannten Verbindungen sind analytisch und spektroskopisch gesichert.

[2] Die Verbindung wurde von W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963); Tetrahedron 19, 715 (1963), erwähnt, aber nicht beschrieben; das *trans*-Isomere hat W. Lüttke dargestellt [persönliche Mitteilung, vgl. W. Lüttke u. A. de Meijere, Angew. Chem. 78, 544 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 512 (1966)].

[3] a) G. Köbrich u. W. Drischel, Tetrahedron 22, 2621 (1966); G. Köbrich, H. Heinemann u. W. Zündorf, *ibid.* 23, 565 (1967); G. Köbrich u. H. Trapp, Chem. Ber. 99, 670, 680 (1966); b) W. Werner, unveröffentlichte Versuche.

[4] Übersicht: W. A. Bennett, J. chem. Educat. 44, 17 (1967).

[5] Übersicht: G. Köbrich, Angew. Chem. 77, 75 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 49 (1965).

[6] G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory u. W. Drischel, Chem. Ber. 99, 689 (1966).

[7] H. Lindlar, Helv. chim. Acta 35, 446 (1952).

Schwingungsspektroskopische Konformationsanalyse des 1,1'-Biaziridyls

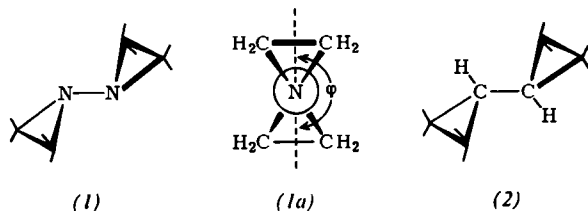
Von Paul Rademacher und Wolfgang Lüttke[*]

Herrn Professor Walter Hückel zum 75. Geburtstag gewidmet

Die unvoreingenommene Betrachtung der inneren Rotation des Hydrazins und seiner Derivate läßt zunächst vermuten, daß die Torsionspotentialkurve vorwiegend durch die Abstoßung der einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen bestimmt wird; danach sollte die *s-trans*-Konformation die stabilste Form sein.

Im Gegensatz zu dieser Annahme hat sich beim Hydrazin^[1] und bei seinen bisher untersuchten einfachen Derivaten (z.B. Tetramethylhydrazin^[2], Tetrafluorhydrazin^[3] und Tetrafluormethylhydrazin^[4]) eine *gauche*-Form mit einem Torsionswinkel $\varphi \approx 90^\circ$ als stabilste und allein vorliegende Konformation erwiesen, im Einklang mit ab-initio-LCAO-MO-SCF-Rechnungen für Hydrazin^[5]. Die Hydrazine verhalten sich somit grundlegend anders als die mit ihnen isoelektronischen Kohlenwasserstoffe, für die in gasförmiger und flüssiger Phase stets ein *s-trans*-/*gauche*-Gleichgewicht und im Kristall im allgemeinen allein die *s-trans*-Form beobachtet wird^[6].

Da sich Aziridin in vieler Hinsicht von Aminen mit offener C—N—C-Kette unterscheidet, erschien es uns in Fortführung unserer Struktur- und Konformationsuntersuchungen an Verbindungen mit zwei kleinen, über eine Einfachbindung verknüpften Ringen^[7,8] von Interesse, zu prüfen, wie sich das 1,1'-Biaziridyl^[9] (1) in seiner inneren Rotation verhält und ob es eventuell wie andere Amine Inversion erfährt.



Wir haben dazu die IR-Spektren von (1) im gasförmigen, flüssigen und kristallinen Zustand sowie das Raman-Spektrum der Flüssigkeit mit folgenden Ergebnissen aufgenommen:

1. Obwohl für die Verbindung (1) als 14-atomiges Molekül 36 Normalschwingungen zu erwarten sind, ist ihr IR- sowie ihr Raman-Spektrum relativ bandenarm.

2. Für das IR- und das Raman-Spektrum von flüssigem (1) gilt das Alternativ-Verbot: Mit Ausnahme von drei Banden treten keine Frequenzkoinzidenzen auf.

3. Beim Übergang vom kristallinen zum flüssigen und zum gasförmigen Zustand ändert sich die IR-Bandenanzahl von (1) nicht.

Diese Befunde lassen sich nur aufgrund einer zentrosymmetrischen C_{2h} -Struktur erklären; von sämtlichen denkbaren Konformeren ist deshalb in allen drei Aggregatzuständen innerhalb der Meßgenauigkeit allein die *s-trans*-Form (1a) ($\varphi = 180^\circ$) vorhanden. Damit unterscheidet sich (1) eindeutig von allen bisher untersuchten Hydrazinen^[1-4], aber auch vom isoelektronischen Kohlenwasserstoff Bicyclopropyl (2), der nur kristallin als reines *s-trans*-Konformer, gasförmig und flüssig aber als *gauche*-/*s-trans*-Gemisch vorliegt^[7].

Nicht-zentrosymmetrische Konformere von (1) könnten aus der *s-trans*-Form entweder durch innere Rotation um die N—N-Bindung oder durch Inversion an einem Stickstoffatom entstehen. Da wir spektroskopisch aber nur die *s-trans*-Form beobachten und da die Energiebarriere der Inversion gerade bei Aziridinen besonders hoch ist^[10-12,12a] (z.B. für *N*-Amino-aziridin 22 kcal/mol^[12,13]), muß in diesem Fall auch die innere Rotation außergewöhnlich stark gehemmt sein; beides dürfte auf die besondere Elektronenanordnung im Aziridin^[14] zurückgehen.

Zur genauen Bestimmung der Strukturparameter von (1) führen wir gegenwärtig eine Elektronenbeugungsuntersuchung, eine vollständige Analyse des Schwingungsspektrums und NMR-Messungen aus.

Eingegangen am 7. Januar 1970 [Z 158]

[*] Dr. P. Rademacher [**]

Chemisches Institut der Universität Oslo
Blindern (Norwegen)

Prof. Dr. W. Lüttke
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[**] P. R. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium und dem Norwegischen Technisch-Naturwissenschaftlichen Forschungsrat für ein Forschungsstipendium.

[1] T. Kasuya u. T. Kojima, J. phys. Soc. Japan 18, 364 (1963); W. G. Penney u. G. B. M. Sutherland, J. chem. Physics 2, 492 (1934).

[2] D. C. McKean, Spectrochim. Acta 10, 1611 (1957).

[3] D. R. Lide u. D. E. Mann, J. chem. Physics 31, 1129 (1959); R. K. Bohn u. S. H. Bauer, Inorg. Chem. 6, 304 (1967). Anmerkung bei der Korrektur: Neuerdings fand Bauer [*ibid.* 8, 2086 (1969)] hierfür ein Konformerengemisch mit 53% *trans*- und 47% *gauche*-Form.

[4] L. S. Bartell u. H. K. Higginbotham, Inorg. Chem. 4, 1346 (1965).

[5] W. H. Fink, D. C. Pan u. L. C. Allen, J. chem. Physics 47, 895 (1967).

[6] N. Sheppard, Advances in Spectroscopy 1, 288 (1959); J. P. Lowe, Progress phys. org. Chem. 6, 1 (1968); R. A. Pethrick u. E. Wyn-Jones, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 23, 301 (1969).

[7] W. Lüttke, A. de Meijere, H. Wolff u. H. Ludwig, Angew. Chem. 78, 141 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 123 (1966); O. Bastiansen u. A. de Meijere, Acta chem. scand. 20, 516 (1966).

[8] A. de Meijere, Acta chem. scand. 20, 1093 (1966); J. Eraker u. Chr. Rømming, *ibid.* 21, 2721 (1967).

[9] (1) wurde dargestellt nach A. F. Graefe u. R. E. Meyer [J. Amer. chem. Soc. 80, 3939 (1958)] und gaschromatographisch gereinigt.

[10] J. M. Lehn u. J. Wagner, Chem. Commun. 1968, 148, 1298; J. Amer. chem. Soc. 89, 81 (1967).