

Abb. 1. Korrelationsdiagramm für die konrotatorische Öffnung des *cis*-1,2-Divinylcyclobutans (*1a*) zur α,ω -Diallyl- C_4 -Kette.

senkrecht zum reagierenden σ -Orbital und zu den π -Orbitalen durch das Molekül und bleibt bezüglich der an der Reaktion beteiligten Molekülorbitale erhalten, wie das für einen konrotatorischen Prozess zu fordern ist.

Die untersuchten Beispiele gehören nicht zu den elektrocyclischen Reaktionen, da keine Umwandlung einer cyclischen Verbindung in ihr konjugiertes Polyenisomeres stattfindet. Trotzdem besteht eine formale Ähnlichkeit z. B. zur konrotatorischen Öffnung *cis*-3,4-disubstituierter Cyclobutene zu *cis,trans*-2,4-Dienen^[6,7]. In beiden Fällen liegt die an der Reaktion beteiligte σ -Bindung im viergliedrigen Ring, und die obersten besetzten π -Orbitale besitzen gleiche Symmetrie.

Auch bei der konrotatorischen Öffnung der substituierten *cis*-1,2-Divinylcyclobutane (*3*) und (*4*) wird der absolute Drehsinn sterisch beeinflusst, so daß eine unterschiedliche Verteilung der Isomeren (*5a*) und (*5b*) bei der reduktiven Ringöffnung resultiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In ca. 100 ml flüssigem Ammoniak und 10 ml Äther werden 11.9 g (0.11 mol) *cis*-1,2-Divinylcyclobutan gelöst. Dazu gibt man 6.3 g (0.274 mol) Natrium. Die blaue Lösung läßt man bei -33°C etwa 4 Std. reagieren. Nachdem das Ammoniak über Nacht durch einen auf -25°C gekühlten Rückflußkühler verdampft ist, versetzt man die zurückbleibende Reaktionsmischung mit 50 ml Pentan und filtriert. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird das Gemisch gaschromatographisch analysiert.

Eingegangen am 21. Dezember 1970 [Z. 325]

[*] Dr. H. Hey

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
Neue Anschrift: Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80, Postfach

[1] P. Heimbach u. W. Brenner, *Angew. Chem.* 79, 813 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 800 (1967).

[2] P. Heimbach u. H. Hey, *Angew. Chem.* 82, 550 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 528 (1970).

[3] P. Heimbach u. H. Hey, unveröffentlicht.

[4] G. Schomburg, *J. Chromatog.* 23, 1 (1966).

[5] H. Nozaki, I. Otani, R. Nogovi u. M. Kawanisi, *Tetrahedron* 24, 2183 (1968).

[6] R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börtretzen u. H. A. Brunc, *Chem. Ber.* 98, 2339 (1965), und dort zit. Lit.

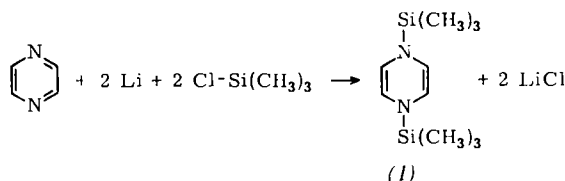
[7] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 395 (1965).

1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin durch reduktive Silylierung von Pyrazin

Von Reinhard A. Sulzbach und Abul F. M. Iqbal[*]

Das 1,4-Dihydropyrazin-System, das eine interessante Anordnung von zwei Enamin-Strukturen enthält, hat bisher keine Beachtung gefunden. Dies mag auf einen Mangel an einfachen, selektiven Synthesemethoden für 1,4-Dihydropyrazine zurückzuführen sein.

Wir haben gefunden, daß sich das 1,4-Dihydropyrazin-System sehr einfach durch reduktive Silylierung von Pyrazin mit Alkalimetallen und Halogensilanen darstellen läßt. Setzt man Pyrazin mit Lithium und Trimethylchlorsilan um, so entsteht in fast quantitativer Ausbeute das extrem oxidationsempfindliche, gelbe 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin (*1*) nach:



In Analogie zur reduktiven Silylierung des Benzols^[1] und des Pyridins^[2] dürfte die Reduktion über Radikalanionen des Pyrazins verlaufen.

Arbeitsvorschrift:

Zu einer Mischung aus 5.2 g (0.75 g-Atom) Lithium (Teilchengröße 1–10 μm), 81.5 g (0.75 mol) Trimethylchlorsilan und 75 ml Tetrahydrofuran (THF) wird eine Lösung von 20 g (0.25 mol) Pyrazin in 75 ml THF während 1 Std. bei 0°C getropft. Nicht umgesetztes Lithium und ausgefallenes Lithiumchlorid werden abfiltriert. Nach Abdestillieren des überschüssigen Trimethylchlorsilans und des Lösungsmittels verbleibt ein fester, gelber Rückstand. Umkristallisation aus Diäthyläther ergibt (*1*) als gelbe Nadeln. Ausbeute 50 g (88%); Fp: 65°C ; NMR: $\tau = 5.34$ (H-Ring), 10.03 ($-\text{CH}_3$). Da sich (*1*) bei Luftzutritt spontan zersetzt, müssen alle Operationen unter Inertgas ausgeführt werden.

Eingegangen am 20. November 1970 [Z. 327]

[*] Dr. R. A. Sulzbach und Dr. A. F. M. Iqbal

Monsanto Research S. A.

CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)

[1] D. R. Weyenberg u. L. H. Toporcer, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 2843 (1962).

[2] R. A. Sulzbach, *J. Organometal. Chem.* 24, 307 (1970).

Über das Thiazyl-Kation $[\text{NS}]^+$

Von Oskar Glemser und Wolfgang Koch[*]

Schwefelnitridfluorid NSF ($p = 1$ Torr) und die Pentafluoride AsF_5 ($p = 1$ Torr) bzw. SbF_5 ($p = 1$ Torr) reagieren beim gleichzeitigen Einleiten in einen Quarzkolben bei Raumtemperatur^[1] zu Produkten der Bruttozusammensetzung $\text{NSF} \cdot \text{XF}_5$ ($X = \text{As}$ bzw. Sb), die nach spektroskopischen Befunden als Ionenverbindungen $[\text{NS}]^+[\text{XF}_6]^-$ formuliert werden, somit das bisher unbekannte Thiazyl-Kation enthalten.

Zum Strukturbeweis dient das Raman-Spektrum von $[\text{NS}]^+[\text{AsF}_6]^-$, das folgende Banden (cm^{-1} ; rel. Intensität in Klammern) aufweist: 1437 (6), 684 (10), 557 (3), 368 (4). Die Banden bei 684, 557 und 368 cm^{-1} lassen sich eindeutig dem $[\text{AsF}_6]^-$ -Ion zuordnen: vgl. z. B. $\text{Cs}[\text{AsF}_6]$ ^[2]; $\bar{\nu}_1$ 685, $\bar{\nu}_2$ 576, $\bar{\nu}_3$ 372 cm^{-1} und $[\text{SF}_6][\text{AsF}_6]$ ^[3]; $\bar{\nu}_1$ 676, $\bar{\nu}_2$ 551, $\bar{\nu}_3$ 366 cm^{-1} . Das Signal bei 1437 cm^{-1} entspricht der Wellenzahl der NS-Schwingung. Sie ist erwartungsgemäß höher als bei NSF mit

$\bar{\nu}_{\text{NS}} = 1372 \text{ cm}^{-1}$. Gleiches gilt für die daraus berechneten NS-Valenzkraftkonstanten^[4] und NS-Bindungsgrade^[5]:

$f_{[\text{NS}]} = 11.85 \text{ m dyn/\AA}$; Bindungsgrad $N_{[\text{NS}]} = 2.6$
 $f_{\text{NS}(\text{NSF})} = 10.71 \text{ m dyn/\AA}$; Bindungsgrad $N_{\text{NS}(\text{NSF})} = 2.4$

Die ^{19}F -NMR-Spektren der in AsF_3 gelösten Substanzen bestätigen deren ionischen Charakter: im Bereich von +350 bis -440 ppm (externer Standard CFCl_3) konnte kein SF-Signal erhalten werden: Fluor-Austausch zwischen den Anionen und AsF_3 wurde nicht beobachtet.

Eingegangen am 24. November 1970 [Z. 328]

[*] Prof. Dr. O. Glemser und Dipl.-Chem. W. Koch
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[1] Vgl. S. Gruhl, Dissertation, Universität Göttingen 1966.

[2] G. M. Begun u. A. C. Rutenberg, Inorg. Chem. 6, 2212 (1967).

[3] J. A. Evans u. D. A. Long, J. Chem. Soc. A 1968, 1688.

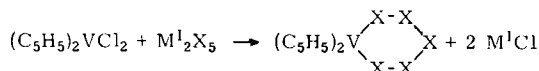
[4] O. Glemser, A. Müller, D. Böhlen u. B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 184 (1968).

[5] H. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem. 275, 225 (1954).

Pentachalkogenid-Chelate des Vanadiums^[**]

Von Hartmut Köpf, Alexander Wirl und Werner Kahl^[*]

Bisher sind Metallocen-Polychalkogenid-Chelate mit Zentralatomen der IV.^[1] und VI.^[2,3] Nebengruppe bekannt. Bei der Umsetzung von Dichlorobis(π -cyclopentadienyl)vanadium(IV)^[4] mit Ammoniumpentasulfid bzw. mit Natriumpentasele-nid in Aceton



(1), X = S

(2), X = Se

haben wir jetzt in den Pentachalkogenid-Sechsring-Chelaten des d¹-Zentralions V^{IV}, (C_5H_5)₂VS₅ (1) und (C_5H_5)₂VSe₅ (2), erstmals Polychalkogenid-Chelate mit einem Element der V. Nebengruppe^[5] und zugleich die ersten paramagnetischen Komplexe dieser Art erhalten.

Die schwarzen Kristalle von (1) und (2) sind an der Luft stabil (Zers. bei 180°C) und lösen sich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen von (1) und insbesondere (2) werden jedoch bereits von Spuren Luftsauerstoff rasch zersetzt. Unter sorgfältigem Luftausschluß gelingt es, (1) und (2) aus Dimethylformamid (DMF) zu kristallisieren. Die Zusammensetzung (C_5H_5)₂VX₅ ist elementaranalytisch, das monomere Vorliegen in Chelat-Form durch kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Benzol gesichert.

Als Derivate des vierwertigen Vanadiums zeigen (1) (g-Wert 1.976) und (2) (2.006) in Lösung (DMF) ebenso wie im festen Zustand (Abb.) ein intensives ESR-Signal^[7], während das C_5H_5 -¹H-NMR-Signal (in DMF-Lösung) erwartungsgemäß ausbleibt. Die an KBr-Preßlingen aufgenommenen IR-Spektren von (1) und (2) sind mit denen von (C_5H_5)₂TiX₅^[1] im Bereich der Schwingungen des π -C₅H₅-Liganden nahezu deckungsgleich. Die S-S-Gerüstvalenzschwingung von (1) erscheint wie bei (C_5H_5)₂TiS₅^[1] und [Pt(S₅)₃]^[2-8] als schwache Doppelbande (478 und 455 cm⁻¹), während sie in fünfgliedrigen Chelat-Ringen des Typs MS₄^[2,3,9] einfach auftritt und mittelstarke Intensität erreicht.

Bis(π -cyclopentadienyl)pentasulfidovanadium(IV) (1) und -pentasele-nidovanadium(IV) (2)

Darstellung und sämtliche Untersuchungen von (1) und (2) in Lösung müssen in luftfreien Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt werden. Zur Bereitung der (NH₄)₂S₅- und

Na₂Se₅-Lösungen vgl.^[3]. – Eine Suspension von 0.50 g (2 mmol) (C_5H_5)₂VCl₂^[4] in 20 ml Aceton wird unter Rühren mit 0.8 ml der wäßrigen, etwa 2.5 mmol/ml enthaltenden (NH₄)₂S₅-Lösung vereinigt bzw. einer Lösung von 2 mmol Na₂Se₅ in 20 ml Aceton zugetropft und 2 Std. bei 60°C gerührt. Der schwarze Niederschlag wird nach Abkühlen abgesaugt, mit kaltem Äthanol-Wasser (3 : 1) gewaschen, im Vakuum getrocknet, in 60°C heißem DMF gelöst und bei -30°C auskristallisiert. Waschen mit kaltem wasserfreiem Äthanol und Vakuumtrocknen ergibt 0.51 g (74%) (1) als schwarze Nadeln bzw. 0.18 g (16%) (2) als schwarzes Kristallpulver.

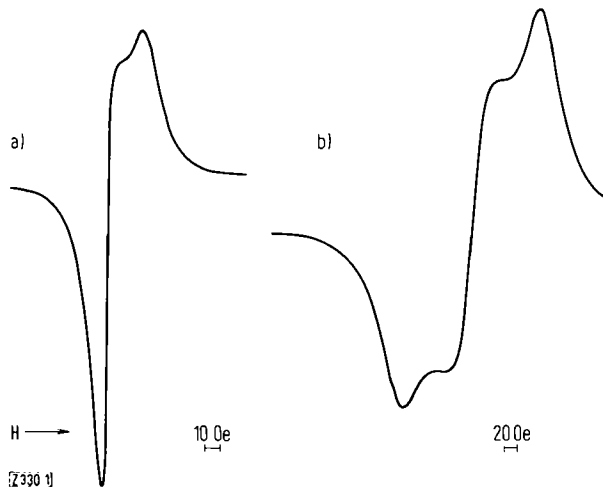


Abb. Feststoff-ESR-Spektren von a) (1), Verstärkung 1, und b) (2), Verstärkung 8, bei Raumtemperatur.

Eingegangen am 16. November 1970 [Z. 330]

[*] Dr. H. Köpf, A. Wirl und cand. rer. nat. W. Kahl
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Metallorganische Polychalkogenid-Chelate, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: [3].

[1] H. Köpf, B. Block u. M. Schmidt, Chem. Ber. 101, 272 (1968); H. Köpf u. B. Block, ibid. 102, 1504 (1969); H. Köpf, ibid. 102, 1509 (1969).

[2] H. Köpf, Angew. Chem. 81, 332 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 375 (1969).

[3] H. Köpf, W. Kahl u. A. Wirl, Angew. Chem. 82, 814 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 801 (1970).

[4] G. Wilkinson u. J. M. Birmingham, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4281 (1954).

[5] Kürzlich beschriebene Verbindungen (C_5H_5)₂Nb(S₂)X sind als π -Komplexe des S₂-Moleküls aufzufassen [6].

[6] P. M. Treichel u. G. P. Werber, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1753 (1968).

[7] Für die Aufnahme der ESR-Spektren danken wir Herrn Dr. D. Scheutzwow und Fr. H. Feenders, Universität Würzburg.

[8] A. E. Wickenden u. R. A. Krause, Inorg. Chem. 8, 779 (1969).

[9] J. Chatt u. D. M. P. Mingos, J. Chem. Soc. A 1970, 1243.

Konformationsstudien an Endithiolat-Chelaten^[***]

Von Hartmut Köpf^[*]

Obwohl Übergangsmetall-*cis*-1,2-Endithiolat (oder - α -Dithiodiketon-)Komplexe heute zu den bestuntersuchten S-koodierten Chelatkomplexen gehören^[1], ist über mögliche Konformationen und Umklappvorgänge der fünfgliedrigen MS₂C₂-Chelatringe in Lösung bisher nichts bekannt.

In Metallocen-Endithiolat-Chelaten^[2] sollte jedoch – ähnlich wie im Falle der Metallocen-Polychalkogenid-Chelate^[3] – das ¹H-NMR-Spektrum der Cyclopentadienyl-Liganden Einblick