

[4] Als Vorbild für diesen Reaktionsweg diente die Synthese des Benzocyclopropens aus dem Diels-Alder-Addukt von Dicyanacetylen und 1,6-Methano-[10]annulen (E. Vogel, W. Grimme u. S. Korte, Tetrahedron Lett. 1965, 3625).

[5] E. Vogel, W. A. Böll u. M. Biskup, Tetrahedron Lett. 1966, 1569.

[6] Das Isomere kann nicht durch nachträgliche Umlagerung von (2) entstanden sein, denn (2) ist unter den genannten Reaktionsbedingungen beständig.

[7] Die Entkopplung dieses Multipletts durch Einstrahlung mit der Frequenz des Epoxid-Protons ergibt ein ABC-System, dessen Kopplungskonstanten ($J_{2,3}=9.4$, $J_{2,4}=0.6$ und $J_{3,4}=6.1$ Hz) Werte aufweisen, wie sie bei Vorliegen einer 1,3-Cyclohexadien-Teilstruktur zu erwarten sind.

[8] R. B. Turner, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3586 (1964).

[9] Vgl. hierzu die basenkatalysierte Isomerisierung von 3-Methyl-2,5-norbornadien-2-carbonsäure zur 3-Methylen-5-norbornen-2-carbonsäure, für die die Spannung im Norbornadien-System als die treibende Kraft anzusehen ist (E. R. H. Jones, G. H. Mansfield u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1956, 4073).

[10] J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 16 (1967).

[11] R. B. Woodward u. R. Hoffmann; Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 132.

[12] J. A. Berson, Accounts Chem. Res. 1, 152 (1968).

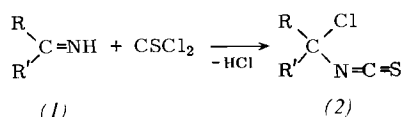
[13] Über eine photochemisch induzierte Arenoxid-Arenoxid-Isomerisierung, die Umwandlung von 9,10-Epoxy-9,10-dihydrophenanthren in Dibenz[b,d]oxepin, für die bei synchronem Verlauf eine Inversion am wandernden Sauerstoffatom zu fordern ist, berichteten N. E. Brightwell u. G. W. Griffin, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 37.

[14] Unveröffentlichte Versuche.

α -Chloralkyl- und α -Alkenyl-isothiocyanate

Von W. I. Gorbatenko, W. A. Bondar und L. I. Samaraj[*]

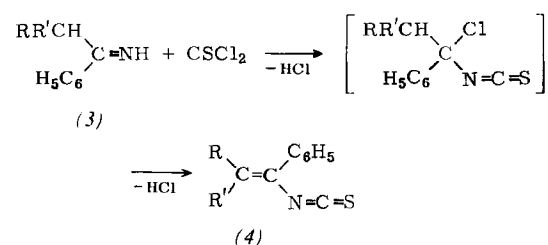
Wir fanden^[1], daß die kein β -Wasserstoffatom enthaltenen Ketimine (1) mit Thiophosgen (100–110°C, in Toluol) zu α -Chloralkyl-isothiocyanaten (2) reagieren (vgl.^[2]).



Verb. R	R'	Ausb. Kp [%] [°C/Torr]	n_D^{20}	d_4^{20}	ν_{NCS} [cm ⁻¹]
(2a) C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	39 115/15	1.5230	1.0648	2070
(2b) C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	50 98/0.06	1.5778	1.1378	2040
(2c) C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	82 135/0.07	1.6380	1.2314	2020
(2d) α -C ₁₀ H ₇	α -C ₁₀ H ₇	81 [a]	—	—	2010

[a] Fp = 104–105°C.

Unter den gleichen Bedingungen erhält man aus den Ketiminen (3) und Thiophosgen dagegen die α -Alkenyl-isothiocyanate (4). Dabei bilden sich als Zwischenstufen wahrscheinlich α -Chloralkyl-isothiocyanate.



[*] Dr. W. I. Gorbatenko, Dr. W. A. Bondar und Dr. Sc. L. I. Samaraj
Institut für Organische Chemie der Ukrainischen Akademie der Wissenschaften
Kiev – 94 (UdSSR)

Verb. R	R'	Ausb. Kp [%] [°C/Torr]	n_D^{20}	d_4^{20}	ν_{NCS} [cm ⁻¹]
(4a) CH ₃	CH ₃	73 65/0.1	1.6120	1.0820	2120
(4b) H	n-C ₃ H ₇	62 92/0.1	1.6000	1.0660	2100
(4c) H	i-C ₃ H ₇	77 85/0.1	1.6018	1.0421	2100

Die Verbindungen (2) und (4) sind sehr reaktionsfähig. Als Reaktionspartner haben wir bis jetzt Chlor, Wasser, Alkohole, Amine, Natriumazid, Phosphite und Dithiophosphorsäureester verwendet. Die IR-Spektren der Verbindungen (2) und (4) stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

Arbeitsvorschrift:

In eine eisgekühlte Lösung von 0.05 mol Thiophosgen in 50 ml trockenem Toluol tropft man unter Rühren 0.05 mol (1) oder (3) in 50 ml Toluol. Dabei scheidet sich ein Niederschlag ab. Man kocht die Mischung 2–3 h; wenn der Niederschlag nicht in Lösung geht, wird er abfiltriert. Man zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und destilliert (2) bzw. (4).

Eingegangen am 14. Juni 1973 [Z 870]

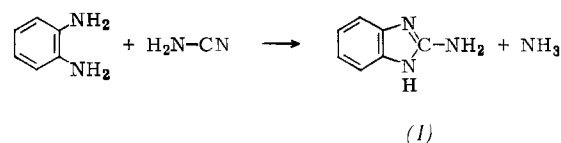
[1] W. A. Bondar, W. I. Gorbatenko u. L. I. Samaraj, UdSSR-Pat. 366 191 (1972).

[2] L. I. Samaraj, O. W. Wischniewskij u. G. I. Derkatsch, Angew. Chem. 80, 620 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 621 (1968); Chem. Ber. 102, 2972 (1969); Zh. Org. Khim. 6, 468 (1970).

Neue, einfache Synthese von 2-Aminobenzimidazol

Von Stefan Weiss, Horst Michaud, Horst Prietzel und Helmut Krommer[*]

2-Aminobenzimidazol (1) ist ein wichtiger Grundkörper beispielsweise von Pestiziden. Es kann bekanntlich durch Ringschluß von *o*-Phenylendiamin mit Bromcyan erhalten werden^[1]. Dieses Verfahren ist jedoch für die Technik wenig geeignet. Uns ist es gelungen, (1) durch Umsetzung von *o*-Phenylendiamin mit technisch leicht zugänglichem Cyanamid in nahezu quantitativer Ausbeute und vorzüglicher Reinheit herzustellen^[2].



Arbeitsvorschrift:

In eine siedende Lösung von 54.1 g (0.50 mol) *o*-Phenylendiamin in 0.50 mol konz. Salzsäure läßt man 23.1 g (0.55 mol) Cyanamid als 50-proz. wäßrige Lösung während 20 min eintropfen und hält das Reaktionsgemisch 1 h bei 100°C. Nach Zugabe von 0.52 mol 50-proz. Natronlauge wird unter Rückfluß erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung praktisch beendet ist. Der Niederschlag von 2-Aminobenzimidazol (1) wird isoliert, mit Wasser chloridfrei ge-

[*] Dr. S. Weiss, Dr. H. Michaud, Dr. H. Prietzel und H. Krommer
Forschungsabteilung
Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke AG
8223 Trostberg, Postfach 1150/1160

waschen und im Vakuum getrocknet: 61.3 g (92%) hellbraune Kristallblättchen vom $F_p = 228\text{--}229^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 20. Juni 1973 [Z 873]

[1] P. Pierron, Ann. Chim. Phys. [8] 15, 189, 193 (1908).

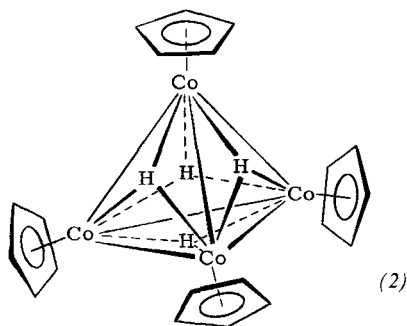
[2] Dt. Pat.-Anm. P 22 14 600.5, 25. März 1972.

Tetrameres η -Cyclopentadienyl-kobalthydrid – ein neuartiger Vierkerncluster mit μ_3 -Hydridobrücken^[**]

Von Jörn Müller und Horst Dörner^[*]

Über Reaktionen von koordinativ gebundenem Stickstoffmonoxid ist relativ wenig bekannt, obwohl prinzipiell eine Vielfalt an Reaktionsmöglichkeiten in Frage kommt. Unsere ersten erfolgreichen Versuche über Carbanion-Additionen an das N-Atom eines Nitrosyl-Liganden^[1] veranlaßten uns, auch die Möglichkeit einer Hydrid-Addition zu untersuchen. Am Beispiel der Umsetzung von η -Cyclopentadienyl-dinitrosyl-chromchlorid mit NaBH_4 war bereits die Reduktion eines NO- zum NH_2 -Liganden beschrieben worden^[2]. Über den völlig anderen Verlauf der Reduktion eines η -Cyclopentadienyl-nitrosyl-metall-Komplexes mit einem Hydrid-Reagens sei hier berichtet.

Wird das dimere Cyclopentadienyl-nitrosyl-kobalt^[3], $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$ (1), in Tetrahydrofuran bei 20°C unter Argon mit LiAlH_4 in Gegenwart von AlCl_3 umgesetzt, so tritt unter Gasentwicklung (H_2 und N_2) Farbänderung von olivschwarz nach braunschwarz ein. Nach Hydrolyse läßt sich mit 43% Ausbeute ein Komplex der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Co}_4$ als schwarzviolette, glänzende, in Pentan, Benzol oder Äther gut lösliche Kristalle isolieren, die beim Erhitzen unter N_2 auf 300°C weder schmelzen noch sonstige Veränderungen zeigen. Die Verbindung ist in festem Zustand luftbeständig, die Lösungen zersetzen sich bei Luftzutritt. Aufgrund der Eigenschaften sowie der spektroskopischen Daten schlagen wir für den Komplex die Struktur (2) vor.



Das in Benzol gemessene Dipolmoment von nur $0.69 \pm 0.1 \text{ D}$ (der wahre Wert dürfte eher geringer sein) spricht für einen hochsymmetrischen Aufbau der Verbindung. Die Basisspitze im Massenspektrum bildet das Molekül-Ion $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Co}_4^+$ (m/e 500); abgesehen von hieraus durch H-Verluste erzeugten Ionen sind die Intensitäten weiterer Fragmente verhältnismäßig niedrig. Das IR-Spektrum (KBr) beweist das Vorliegen gleichwertiger, π -gebun-

dener, symmetrischer Cyclopentadienyl-Liganden durch folgende Absorptionen (in Klammern zum Vergleich die betreffenden Banden des Kobaltocens): 3090 (3060), 1416 (1412), 1103 (1103), 998 (993), 817 (859) und 785 (777) cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran) tritt entsprechend ein Singulett für die Fünfring-Protonen bei $\tau = 5.08$ auf. Die Existenz von verbrückenden Hydrid-Liganden folgt zum einen aus der Metall-Hydrid-Schwingung bei nur 950 cm^{-1} (erwarteter Bereich $1100 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ ^[4]), die in charakteristischer Weise als breite Bande im IR-Spektrum erscheint (eine Schulter bei 890 cm^{-1} sowie eine weitere schwächere Bande bei 1052 cm^{-1} dürften ebenfalls Co—H-Schwingungen zuzuordnen sein, doch steht ein Beweis über die deuterierte Verbindung noch aus); zum anderen wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Signal bei dem ungewöhnlich hohen τ -Wert 33.06 beobachtet. Dies und die hohe Symmetrie des Komplexes lassen sich am ehesten mit dem Vorliegen von μ_3 -Hydridobrücken vereinbaren. Der Diamagnetismus ist ebenfalls in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur, in der die Co-Atome edelgaskonfiguriert sind und jeweils drei Metall-Metall-Bindungen eingehen.

Der Komplex (2) ist der erste Organometall-Vierkerncluster ohne Carbonyl-Liganden. Der Primärschritt seiner Bildung dürfte im nucleophilen Angriff von Hydrid am Nitrosyl-Stickstoff in (1) bestehen. Die katalytische Rolle des Aluminiumchlorids bei der Redox-Reaktion beruht wahrscheinlich auf einer Aktivierung des NO-Liganden durch koordinative Wechselwirkung mit dessen O-Atom. Analoge Wechselwirkungen sind bei Carbonyl-Metall-Komplexen beobachtet worden^[5].

Arbeitsvorschrift:

Sämtliche Arbeiten müssen unter Argon oder Stickstoff durchgeführt werden.

Zur Lösung von 1.6 g (42 mmol) LiAlH_4 und 5.3 g AlCl_3 in 200 ml THF tropft man unter Rühren eine Lösung von 6.16 g (20 mmol) (1) und 5.3 g AlCl_3 in 200 ml THF, wobei sich ca. 1.4 l Gas bildet. Nach 24 h wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Benzol und Wasser kräftig gerührt, die benzolische Phase mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Bei Abziehen des Benzols erhält man 2.15 g (43%) schon fast reines (2). Zu weitergehender Reinigung wird das Produkt in Pentan/Benzol (1:1) gelöst und über eine 10 cm hohe, 3 cm weite Schicht Al_2O_3 (Woelm, 7% H_2O) filtriert; Umkristallisation aus Pentan/THF (4:1) unter Tieftkühlung.

Eingegangen am 20. Juni 1973 [Z 876]

[1] J. Müller u. H. Dörner, Chem. Ber. 106, 1122 (1973).

[2] N. Flitcroft, J. Organometal. Chem. 15, 254 (1968).

[3] H. Brunner, J. Organometal. Chem. 12, 517 (1968).

[4] H. D. Kaesz u. R. B. Saillant, Chem. Rev. 72, 231 (1972).

[5] D. F. Shriver u. A. Alich, Coord. Chem. Rev. 8, 15 (1972).

Phasentransfer-katalysierte Erzeugung von Schwefelyliden im wässrigen System

Von Andreas Merz und Gottfried Märkl^[*]

Zunehmend wird über phasentransfer-katalysierte Zweiphasenreaktionen^[1] berichtet, bei denen anionische Reaktanden durch quartäre Ammoniumsalze (Benzyltri-

[*] Doz. Dr. J. Müller und Dipl.-Chem. H. Dörner
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Reaktionen von Nitrosylkomplexen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: [1].

[*] Prof. Dr. G. Märkl und Dr. A. Merz
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31