

Angaben in ^[7,8], 50 eV, Ofenschiffchen] und durch Totalanalysen gesichert.

Es konnte ausgeschlossen werden, daß die μ_3 -Methinyl-enneacarbonyltrikobalt-Komplexe (2) unter den genannten Bedingungen über eine Dimerisierung der Carbinliganden zu Alkinen (3) und Bildung von Alkin-hexacarbonyldikobalt-Komplexen (4) entstehen. Alkin hätte sofort zu stabilem (4) reagiert, das nicht gefunden wurde. Das Fehlen von (3) und (4) deutet außerdem darauf hin, daß – anders als bei der photolytischen Umsetzung von Diäthylquecksilber-bisdiazoacetat mit Bromopentacarbonylmangan^[9] oder Alkenen^[10] angenommen – während der Reaktion keine freien Carbene auftreten.

IR-spektroskopische Daten (ν_{CO} , cm^{-1} , n-Hexan):

(2a):	2101 (w)	2050 (vs)	2037 (s)	2016 (w)
	2102.4	2052.0	2038.2	2018.0 [5]
(2b):	2101 (m)	2053 (vs)	2039 (s)	2020 (sh)
	2101.4	2054.2	2039.9	2020.9 [5]

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten wurden in wasser- und sauerstoff-freien Lösungsmitteln unter N_2 durchgeführt. 677 mg (2.5 mmol) (1a) [833 mg (2.5 mmol) (1b)] werden mit 1.29 g (3.75 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei -30°C mit gekühltem Methanol versetzt und in 4 Stunden unter Rühren auf $+20^\circ\text{C}$ gebracht. Das Gemisch verfärbt sich dabei von ocker nach braun-violett, nach Ende der Gasentwicklung wird es bei ca. -95°C mehrmals mit Pentan extrahiert. Aus den Extrakten wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum an einen mit Trockeneis gekühlten Finger sublimiert. (2a): Fp = $183-185^\circ\text{C}$ (Zers.)

[$183-185^\circ\text{C}$ (Zers.)^[11]], Ausbeute: 130 mg (0.29 mmol) = 10.6% bezogen auf (1a); (2b): Fp = $104-105^\circ\text{C}$ [$105-107^\circ\text{C}$ ^[12]], Ausbeute: 92 mg (0.18 mmol) = 7.1% bezogen auf (1b).

Eingegangen am 22. Januar 1975 [Z 191]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 51005-78-8 / (1b): 50701-13-8 / (2a): 13682-04-7 / (2b): 20756-47-2 / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 10210-68-1.

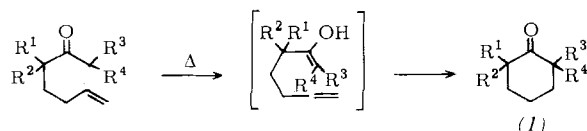
- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: E. O. Fischer u. U. Schubert, J. Organometal. Chem., im Druck.
- [2] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Hattner u. H. Lorenz, Angew. Chem. 85, 618 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 564 (1973); G. Kreis, Dissertation, Technische Universität München 1973.
- [3] R. Markby, I. Wender, R. A. Friedel, F. A. Cotton u. H. W. Sternberg, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6529 (1958).
- [4] U. Krüerke u. W. Hübel, Chem. Ind. 1960, 1264.
- [5] G. Bor, L. Markó u. B. Markó, Chem. Ber. 95, 333 (1962).
- [6] D. Seyferth, R. J. Spohn u. J. E. Hallgren, J. Organometal. Chem. 28, C 34 (1971).
- [7] M. J. Mays u. R. N. F. Simpson, J. Chem. Soc. A 1968, 1444.
- [8] B. H. Robinson u. W. S. Tham, J. Chem. Soc. A 1968, 1784.
- [9] W. A. Herrmann, Angew. Chem. 86, 895 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 812 (1974).
- [10] T. DoMinh, H. E. Gunning u. O. P. Strausz, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6785 (1967); O. P. Strausz, T. DoMinh u. J. Font, ibid. 90, 1930 (1968); O. P. Strausz, G. J. A. Kennepohl, F. X. Garneau, T. DoMinh, B. Kim, S. Valenty u. P. S. Skell, ibid. 96, 5723 (1974).
- [11] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 6, Kobalt-organische Verbindungen. Teil 2, S. 155, Tab. 29, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [12] D. Seyferth, J. E. Hallgren u. P. L. K. Hung, J. Organometal. Chem. 50, 265 (1973).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die thermische Cyclisierung ungesättigter Carbonylverbindungen, die in großem Umfang zur Synthese von C—C- σ -Bindungen herangezogen wird, beschreiben zusammenfassend J. M. Conia und P. Le Perche. Die Reaktion umfaßt zwei Schritte: Enolisierung (durch katalytisch ausgelöste [1,3]-H-Verschiebung) und Cyclisierung (durch thermische Enol-H-Verschiebung). Das Verfahren läßt sich auf die Synthese zahlreicher Mono-, Bi- und Polycyclen sowie Spiro- und verbrückter Carbonylverbindungen anwenden, häufig mit ausgezeichneten Ausbeuten. Nach Erörterung der Reaktionsmechanismen, der notwendigen Kettenlängen, der Natur der H-Acceptoren und -Donoren, des Orientierungsphänomens der α' -Thermocyclisierung sowie der Stereochemie und Geometrie des Übergangszustandes werden u.a. die Synthesen von Cycloalkanonen



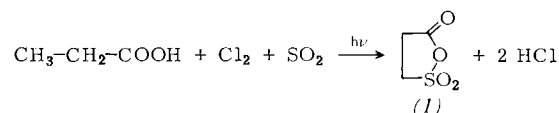
(1) sowie die thermische Cyclisierung zweifach ungesättigter Carbonylverbindungen besprochen. [The Thermal Cyclisation of Unsaturated Carbonyl Compounds. Synthesis 1975, 1–19; 78 Zitate]

[Rd 770 –M]

Patente

Referate ausgewählter. Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

3-Sulfopropionsäureanhydrid (1,2-Oxathiolan-5-on-2,2-dioxid) (1) entsteht in guter Ausbeute durch photochemische Umsetzung von Propionsäure mit Chlor und Schwefeldioxid, wenn die Umsetzung mit weniger als 1 mol Chlor je mol Propionsäure und mit der 0.95- bis 7fachen Gewichtsmenge Schwefeldioxid, bezogen auf die Gewichtsmenge Chlor, durchgeführt wird.



(1) eignet sich u.a. zur Einführung hydrophiler Gruppen in Farbstoffvorprodukte. [DOS 2317601; BASF AG, Ludwigshafen]

[PR 263 –D]