

gerührt. Die Mischung, die bei Verwendung von Methyljodid schnell kristallisiert, wird dreimal mit wasserfreiem Äther gewaschen, um unumgesetztes (5) und ggf. (4) zu entfernen.

Epoxid (8): 2.3 mmol Kalium-tert.-butanolat und 2 mmol (6) werden in 10 ml DMSO bei 25°C 30 min gerührt. Nach der Hydrolyse wird das Produkt extrahiert und getrocknet. Das nahezu reine Epoxid, das nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibt, kann chromatographisch weiter gereinigt werden (SiO₂ Merck, Äther/Pentan).

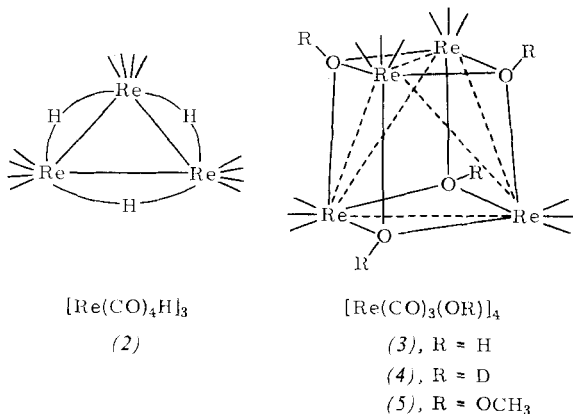
Eingegangen am 2. Mai 1975,
ergänzt am 9. Juni 1975 [Z 275]

- [1] W. Dumont u. A. Krief, *Angew. Chem.* 87, 347 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, 350 (1975).
[2] Butyl-methyl-selenid: Kp=0°C/1 Torr; Dimethylselenid: Kp=58°C/760 Torr.
[3] G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* 1953, 2839.
[4] Die physikalischen Daten dieser Verbindung stimmen mit denen einer authentischen Verbindung überein (dargestellt aus Heptylidetriphenylphosphoran und Cyclohexanon).

Carbonylrhenium-Cluster durch Photoreaktion von Re₂(CO)₁₀ mit Wasser^[**]

Von Max Herberhold und Georg Süß^[*]

Decacarbonyldirhenium, Re₂(CO)₁₀ (1), ist selbst unter drastischen Bedingungen gegen Wasser beständig; auch von verdünnten Säuren oder Basen wird es nicht angegriffen^[1]. Eine „Basenreaktion“ läßt sich nur mit methanolischer Kalilauge erreichen, wobei ein zweikerniger Komplex K[Re₂(CO)₈O₂H] gebildet wird^[2]. Wir haben nun gefunden, daß (1) in wasserhaltigem Äther photolytisch glatt mit H₂O reagiert: Die Lösung enthält zunächst sowohl den bekannten^[3] dreikernigen Hydridokomplex [Re(CO)₄H]₃ (2) als auch einen offenbar vierkernigen Hydroxokomplex [Re(CO)₃(OH)]₄ (3). Unter den Reaktionsbedingungen wandelt sich (2) in (3) um, so daß bei hinreichend langer Bestrahlung ausschließlich (3) erhalten wird.



Der neue Hydroxokomplex (3) ist farblos, an der Luft stabil, im Hochvakuum nicht flüchtig. Das einfache IR-Spektrum läßt eine hochsymmetrische Struktur erwarten; neben den Absorptionen einer Tricarbonylgruppierung ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2021 (s) und 1919 (ss) cm^{-1} in THF) tritt eine scharfe Doppelbande ($\nu(\text{O}-\text{H})$ 3550 cm^{-1} in KBr) auf. Im ¹H-NMR-Spektrum (diamagnetisch) wird nur ein breites Singulett bei $\delta = 6.50$ ppm in [D₆]-Aceton beobachtet, das den Hydroxyprotonen entspricht und das bei Lösungen von (3) in deuterierten

[*] Doz. Dr. M. Herberhold und Dipl.-Chem. G. Süß
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. G. S. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

Lösungsmitteln allmählich verschwindet (H/D-Austausch). Im ¹³C-NMR-Spektrum^[4] findet sich ebenfalls nur ein Signal ($\delta = 196.67$ ppm in [D₈]-THF), das bei Temperaturniedrigung bis -80°C nicht aufspaltet. Das bedeutet, daß alle C-Atome in (3) äquivalent sind.

Die Wasserstoffatome in [Re(CO)₃(OH)]₄ (3) lassen sich mit D₂O reversibel gegen Deuterium austauschen, wobei [Re(CO)₃(OD)]₄ (4) entsteht ($\nu(\text{O}-\text{D})$ 2575 cm^{-1} in KBr). Mit Diazomethan wird [Re(CO)₃(OCH₃)]₄ (5) erhalten, das im Gegensatz zu (3) für die Aufnahme eines Massenspektrums ausreichend flüchtig ist. Dabei wird ein Molekül-Ion etwas oberhalb m/e = 1200 (ber. 1200—1208) sowie eine schrittweise Abspaltung von CO-, CH₃O- und CH₃-Fragmenten beobachtet^[5].

Während die relative Molekülmasse von (3) nicht eindeutig bestimmt werden konnte^[6], weist das Massenspektrum von (5) auf ein tetrameres Molekül hin. Alle Befunde sind mit der Annahme in Einklang, daß (3), (4) und (5) die Struktur eines vierkernigen, tetraedrisch gebauten Tricarbonylrhenium-Komplexes besitzen (verzerrte Cuban-Struktur).

Nach Untersuchungen der Photolyse von Re₂(CO)₁₀ (1) in CCl₄^[7] erscheint als erster Schritt der Photoreaktion die homolytische Spaltung in Radikale Re(CO)₅ plausibel. Diese reaktiven Fragmente dürften sodann – entweder direkt oder nach Verlust von CO-Gruppen – mit H₂O unter Bildung mehrkerniger Carbonylrhenium-Komplexe reagieren.

Arbeitsvorschrift^[8]:

Zur Lösung von 0.33 g (0.5 mmol) Re₂(CO)₁₀ (1) in 200 ml Diäthyläther gibt man 10 ml Wasser und bestrahlt unter Rühren 15 h mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanovia S-200 W). Der Rückstand der Ätherphase wird zur Abtrennung von (1) mit Pentan gewaschen und in Äther an saurem Aluminiumoxid chromatographiert. Aus dem farblosen Eluat wird [Re(CO)₃(OH)]₄ (3) isoliert, aus Äther/Pentan (1:2) umkristallisiert und bei 80°C im Hochvakuum getrocknet: Ausbeute 0.16 g (53 %); Dunkelfärbung > 160°C, Zersetzung ≈ 350°C.

Eingegangen am 16. Juni 1975 [Z 271]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 14285-68-8 / (3): 56553-73-2 / (5): 56553-72-1.

- [1] W. Hieber u. H. Fuchs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 248, 256 (1941).
[2] W. Hieber u. L. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 285, 205 (1956).
[3] D. K. Huggins, W. Fellmann, J. M. Smith u. H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 4841 (1964).
[4] Bruker HFX 90; Messungen von Dr. C. G. Kreiter.
[5] Atlas CH4, Ionenquelle TO4; Messungen von Dr. J. Müller.
[6] Osmometrische Messungen führten bei Komplexen ähnlichen Typs zu widersprüchlichen Ergebnissen; sie versagen bei (3) auch wegen dessen ungenügender Löslichkeit. Die Methode nach Rast (Campher) ergab ebenfalls keine eindeutigen Werte.
[7] M. Wrighton u. D. Bredesen, *J. Organometal. Chem.* 50, C35 (1973).
[8] Alle Operationen unter N₂-Schutz.

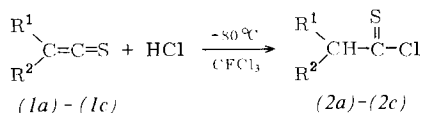
Aliphatische Thiocarbonsäurechloride. Darstellung und Eigenschaften

Von Günther Seybold^[*]

Thiocarbonsäurehalogenide (2) haben als Thioacylierungsmittel große präparative Bedeutung. Während die aromatischen Verbindungen in zahlreichen Arbeiten beschrieben wurden, sind die aliphatischen Vertreter bis auf einige perfluorierte Verbindungen^[1] bisher unbekannt geblieben.

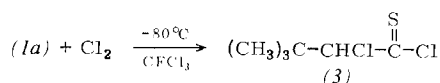
[*] Dr. G. Seybold
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23
neue Adresse: BASF AG, 67 Ludwigshafen, Farbenforschung

Wir fanden in der Chlorwasserstoffaddition an die nunmehr leicht zugänglichen Thioketene^[2] einen einfachen und direkten Weg zu dieser Verbindungsklasse.



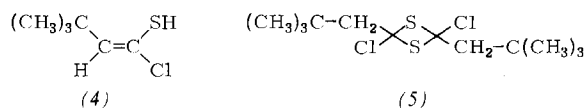
(a), $\text{R}^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$; (b), $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$;
(c), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$

Leitet man Chlorwasserstoff bei -80°C in Lösungen der Thioketene (1a)–(1c), dann verschwindet innerhalb weniger Sekunden die violette Thioketenfarbe, und es entstehen gelbe bis orangefarbene Lösungen der Thioacetylchloride (2a)–(2c). (1a) addiert unter gleichen Bedingungen auch Chlor unter quantitativer Bildung des 2-Chlor-3,3-dimethyl-thiobuttersäurechlorids (3).



Die Verbindungen (2a)–(2c) und (3) besitzen ähnlich starke Thioacylierungseigenschaften wie die entsprechenden Thioketene, sind jedoch thermisch wesentlich stabiler. Dennoch können (2b), (2c) und (3) nur in Lösung gehandhabt werden; beim Versuch, sie in Substanz zu isolieren, trat Zersetzung ein. 3,3-Dimethyl-thiobuttersäurechlorid (2a) dagegen ließ sich durch Destillation in analysenreiner Form in einer Ausbeute von $>90\%$ gewinnen. Es ist ein orange-rotes, stechend riechendes Öl, das bei -40°C unbegrenzt haltbar ist, sich aber bei Raumtemperatur langsam zersetzt. Die Struktur folgt aus der Elementaranalyse und aus den physikalischen Eigenschaften.

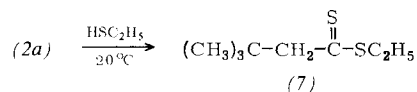
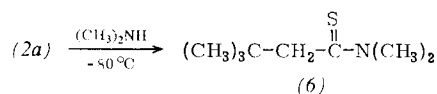
Das ^1H -NMR-Spektrum von (2a) (in CFCl_3) zeigt zwei Singulets bei $\delta = 1.12$ (9H) und $\delta = 3.17$ (2H). Damit kann die tautomere Form (4) ausgeschlossen werden. Im IR-Spek-



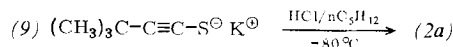
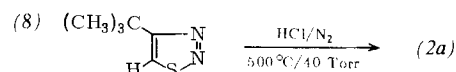
trum ($2960, 1470, 1365, 1230, 1215, 940, 920, 850 \text{ cm}^{-1}$) kann die intensive Doppelbande bei $1215/1230 \text{ cm}^{-1}$ der CS-Streckschwingung zugeordnet werden^[3]. Die massenspektroskopische Fragmentierung von (2a) ähnelt der eines Carbonsäurechlorids. Selbst bei einer Ionisierungsenergie von 20 eV beobachtet man kein Molekülion; am intensivsten ist die Massenslinie bei $m/e = 115 \cong \text{M}^+ - \text{Cl}$. Das UV-Spektrum (in Cyclohexan), λ_{max} (lg ϵ): 480 (1.08), 304 (2.24), 257 (3.74), 207 (4.10), stimmt bemerkenswert gut mit dem für Thioacetylchlorid vorhergesagten überein^[4]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum finden sich die Signale (in ppm rel. zu TMS) für CS bei 215.0, für CH_2 bei 69.9, für C bei 33.3 und für CH_3 bei 29.6^[5]. Damit kann ausgeschlossen werden, daß (2a) als symmetrisches Dithietan (5) vorliegt, denn die Ringkohlenstoffatome in Dithietanen weisen recht kleine chemische Verschiebungen auf (z. B. 74 ppm rel. zu TMS im Tetrachlordithietan^[5]).

Im Einklang mit der Strukturzuordnung stehen auch die chemischen Eigenschaften von (2a). Mit Dimethylamin setzt es sich bereits bei -80°C momentan und quantitativ zum Thioamid (6) um. Mit Äthanthiol liefert es bei Raumtemperatur den Dithioester (7) in 73% Ausbeute^[6]. (2b), (2c) und (3) verhalten sich ähnlich. Bei längerem Stehenlassen bei

Raumtemperatur polymerisieren (2a)–(2c) und (3) unter Chlorwasserstoffentwicklung zu undefinierten, harzigen Produkten.



Die Synthese von (2a) gelingt mit geringeren Ausbeuten auch unter Bedingungen, unter denen (1a) nur als Zwischenstufe auftritt: Pyrolysiert man das Thiadiazol (8) bei $500^\circ\text{C}/40$ Torr in einem Chlorwasserstoff-/Stickstoffstrom, dann erhält man (2a) in Ausbeuten von 40–50%. Es kann eine einfache Apparatur verwendet werden, wie sie zur Durchführung von



Esterpyrolysen üblich ist. Der präparativ einfachste Weg zu (2a) ist die Reaktion des Kalium-3,3-dimethyl-1-butinthiolats (9) mit Chlorwasserstoff. (9) ist durch Umsetzung von (8) mit Kaliumäthanolat in Dioxan leicht zugänglich^[7].

3,3-Dimethyl-thiobuttersäurechlorid (2a)

In eine heftig gerührte Suspension von 1.0 g gut getrocknetem und fein zerriebenem (9) in 80 ml n-Pentan wird ein trockener Chlorwasserstoffstrom bei -80°C eingeleitet. Man läßt die Temperatur im Verlauf von 4 h auf -10°C kommen, dekantiert ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und destilliert den Rückstand bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr in eine gekühlte Vorlage. (2a) ist ein orange-rotes Öl, $n_D^{25} = 1.5130$; Ausbeute: 0.49 g $\cong 49\%$.

Eingegangen am 23. Juni 1975 [Z 278]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 54191-76-3 / (1b): 54191-77-4 / (1c): 44158-23-8 / (2a): 56008-74-3 / (2b): 56008-75-4 / (2c): 56008-76-5 / (3): 56008-77-6 / (6): 54191-81-0 / (7): 13831-14-6 / (8): 40753-16-0 / (9): 56008-78-7.

- [1] K. T. Potts u. C. Sapino in S. Patai: The Chemistry of Acylhalides. Interscience, London 1972, S. 349.
- [2] G. Seybold, Tetrahedron Lett. 1974, 555; G. Seybold u. Ch. Heibl, Angew. Chem. 87, 171 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 248 (1975).
- [3] R. Mayer u. S. Scheithauer, J. Prakt. Chem. [4] 21, 214 (1963).
- [4] J. Fabian, H. Fiola u. R. Mayer, Tetrahedron 23, 4323 (1967).
- [5] Die ^{13}C -NMR-Spektren verdanke ich Herrn Dr. J. Firl.
- [6] Die Struktur der Reaktionsprodukte wurde durch Elementaranalyse und Vergleich mit authentischen Proben sichergestellt.
- [7] A. Shafiee u. I. Lalezari, J. Heterocycl. Chem. 10, 11 (1973).

Neue stabile Cyclobutadiene

Von Rudolf Gompper, Siegfried Mensch und Günther Seybold^[*]

Die außergewöhnlichen Eigenschaften des Cyclobutadien-Derivats (1)^[1] (Dimerisierung erst oberhalb von 120°C , nahezu quadratischer Ring^[1b]) veranlaßten uns, nach weiteren Sub-

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. S. Mensch und Dr. G. Seybold
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23