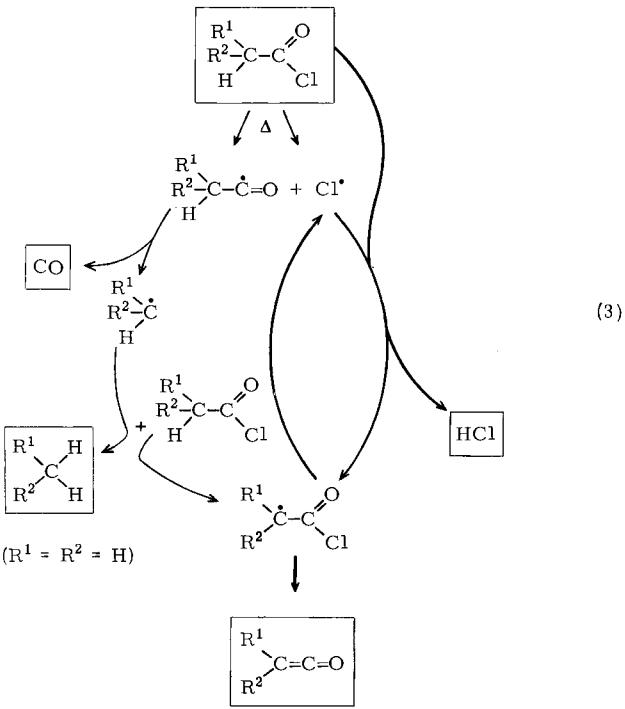


Der entstehende Chlorwasserstoff weist ein einfaches und auffälliges PE-Spektrum^[5] mit zwei schwungs-feinstrukturierten Banden bei 12.8 und >16.2 eV auf und läßt sich durch Eindüsen von Ammoniak-Gas^[6] aus dem Reaktionsgemisch abscheiden (Abb. 1).

Nach (1) lassen sich aus den entsprechend substituierten Carbonsäurechloriden auch zahlreiche Keten-Derivate bei 0.1 Torr in der Gasphase erzeugen und PE-spektroskopisch nachweisen. Die substituentenabhängigen Veränderungen ermöglichen die Zuordnung der PE-Banden – z. B. führt die erste Ionisierung zu einem Radikalkation-Zustand vom Typ π_{nb} – und lassen sich in MO-Modellen durch (hyper)konjugative Wechselwirkungen beschreiben.

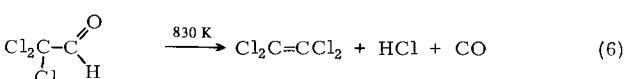
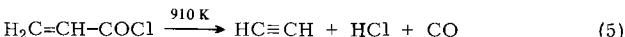
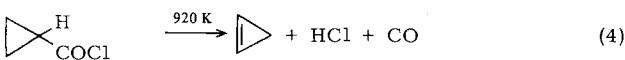
R^2	$\text{C}=\text{O}$	R^1	$\text{H}^{[5]}$	CH_3	CH_3	C_6H_5	Cl
R^1	H	H	H	CH_3	H	H	H
$\text{IE}_1 \text{ [eV]}$	9.60	8.95	8.38	8.17	9.35		

Hinweise auf einen plausiblen Reaktionsmechanismus (3) der glatten Gasphasen-HCl-Eliminierung aus Carbonsäurechloriden gibt ein PE-Spektrum der H_3CCOCl -Zersetzung, das nach Zwischenschalten einer Kühlstufe (83 K) zwischen Ofen und PE-Spektrometer (Abb. 1: c) aufgenommen wurde, und das im nicht ausgefrorenen Restgas die Banden von CO sowie CH_4 erkennen läßt.



Nach dem hypothetischen Reaktionsschema (3) wird als schwächste die C—Cl-Bindung ($\Delta\text{H}_b \approx 327 \text{ kJ/mol}$) gespalten. Die Startreaktion liefert als Radikalketten-Träger Cl^{\cdot} -Atome; über $\text{R}_2\text{C}^{\cdot}\text{COCl}$ -Radikale könnten die Ketene gebildet werden.

Umfangreiche PE-spektroskopische Untersuchungen^[7] ergeben, daß die HCl-Eliminierung oftmals von einer CO-Abspaltung begleitet wird. Beispiele sind:



Bei der (HCl+CO)-Eliminierung aus Trichloracetaldehyd (6) entsteht als Hauptprodukt der Thermolyse Tetrachlorethylen – vermutlich durch Dimerisierung von Dichlorcarben.

Eingegangen am 2. November 1976 [Z 599 b]

CAS-Registry-Nummern:

Acetylchlorid: 75-36-5 / Propanoylchlorid: 79-03-8 / 2-Methylpropanoylchlorid: 79-30-1 / Phenylacetylchlorid: 103-80-0 / Chloracetylchlorid: 79-04-9 / Keten: 463-51-4 / Methylketen: 6004-44-0 / Dimethylketen: 598-26-5 / Phenylketen: 3496-32-0 / Chlorketen: 29804-89-5 / Cyclopropancarbonylchlorid: 4023-34-1 / 2-Propenoylchlorid: 814-68-6 / Trichloracetaldehyd: 75-87-6 / Cyclopropen: 2781-85-3 / Acetylen: 74-86-2 / Tetrachlorethylen: 127-18-4.

[1] 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: H. Bock u. S. Mohr, Angew. Chem. 89, 105 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 2 (1977), Zugleich 67. (bzw. 66.) Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Molekülgenschaften.

[2] Zum Teil aus der Diplomarbeit S. Mohr, Universität Frankfurt 1976.

[3] Vgl. K. Weissermel u. H. J. Arpe: Industrielle Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1976, S. 150ff.

[4] Vgl. D. Borrman in Houben/Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. VII/4. Thieme, Stuttgart 1968, S. 53ff.

[5] Vgl. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970.

[6] B. Solouki, P. Rosmus u. H. Bock, J. Am. Chem. Soc. 98, 6054 (1976).

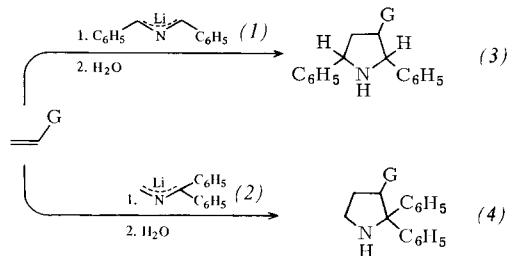
[7] H. Bock, S. Aygen, T. Hirabayashi, S. Mohr und B. Solouki, unveröffentlicht.

Erweiterung des Anwendungsbereichs anionischer Cycloadditionen durch aktivierende elementorganische Gruppen^[**]

Von Thomas Kauffmann, Holger Ahlers, Angelika Hamsen, Herbert Schulz, Hans-Joachim Tilhard und Annemarie Vahrenhorst^[*]

[$\pi_2 + \pi_4$]-Cycloadditionen an isolierte, nicht gespannte CC-Doppelbindungen bedürfen gewöhnlich einer Aktivatorgruppe im Olefin. Die bei Diels-Alder-Reaktionen und 1,3-dipolaren Cycloadditionen bewährten Carbonylgruppen sind bei anionischen 1,3-Cycloadditionen wegen der hohen Nucleophilie der anionischen Reagentien ungeeignet; auch Cyangruppen erwiesen sich als unbrauchbar^[1]. Man war auf Arylreste angewiesen, das heißt auf praktisch nicht abspaltbare und für anschließende Aufbaureaktionen (CC-Verknüpfung) wenig geeignete Reste.

Wir fanden jetzt, daß die Gruppen $-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{Se}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ die Cycloaddition von 1,3-Diphenyl-2-azaallyl-lithium (1) an eine Vinylgruppe ermöglichen (siehe Reaktionsschema und Tabelle 1). Die Eignung von $-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, die sich von $\text{sp}^3\text{-C-Atomen}$ nur schwer entfernen lassen, für den gleichen Zweck war bekannt^[2]. Mit einer Ausnahme konnten Cycloaddukte auch mit 1,1-Diphenyl-2-azaallyl-lithium (2) erhalten werden.



[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, cand. chem. H. Ahlers, A. Hamsen, cand. chem. H. Schulz, Dipl.-Chem. H.-J. Tilhard, A. Vahrenhorst
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] 1,3-Anionische Cycloaddition, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 15. Mitteilung: Th. Kauffmann u. R. Eidenschink, Chem. Ber., im Druck.

In diesem Fall war von den beiden möglichen regiosomeren Cycloaddukten jeweils nur das der Struktur (4) nachweisbar. Die Gruppen $-P(O)(C_6H_5)_2$ und $-P(S)(C_6H_5)_2$ sowie $-Sb(C_6H_5)_2$ ^[3] wirken nicht als Aktivatoren.

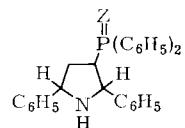
Da C—S-, C—Se- und C—As-Bindungen relativ leicht gespalten werden und die Gruppe $-P(C_6H_5)_2$ nach Oxidation oder Quarternisierung CC-Verknüpfungen an den Cycloaddukten erlaubt, erscheint der Anwendungsbereich der anionischen 1,3-Cycloaddition jetzt wesentlich erweitert.

Tabelle 1. Cycloadditionen in THF (Molverhältnis der Ausgangskomponenten jeweils 1:1).

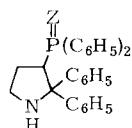
2-Aza-allyl-Verb.	G	Reaktions- Temp. [°C]	Zeit [h]	Cyclo- addukt	Ausb. [%]	Fp [°C]
(1)	$-S-C_6H_5$	—60 bis +20	2	(3a)	68	70—72
(1)	$-Se-C_6H_5$	—40	22	(3b)	77	159—161 [a]
(1)	$-P(C_6H_5)_2$	0 bis +20	24	(3c)	>42 [b]	—
(1)	$-As(C_6H_5)_2$	—40	48	(3d)	65	112—113
(2)	$-S-C_6H_5$	—60 bis +20	24	(4a)	64	227—229 [c]
(2)	$-Se-C_6H_5$	—50 bis —10	6	(4b)	42	198—200 [c]
(2)	$-P(C_6H_5)_2$	0 bis +20	24	(4c)	>65 [b]	—
(2)	$-Si(C_6H_5)_3$	—80 bis +20	20	(4d)	31	176—178

[a] Fp des Oxalates (freie Base ölig).

[b] Nicht isoliert, sondern durch Lustoxidation oder Umsetzung mit der berechneten Menge Schwefel in die Verbindungen (5) [aus (3c)] oder (6) [aus (4c)] umgewandelt. Ausbeute an (5a) und (6a) = Mindestausbeute an Cycloaddukt.



(5a), Z=O, 42 %, Fp=201 °C
(5b), Z=S, 34 %, Fp=167—169 °C



(6a), Z=O, 65 %, Pikrat Fp=138 °C
(6b), Z=S, 39 %, Fp=240 °C

[c] Fp des Pikrates (freie Base ölig).

Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen stimmen mit den Ergebnissen der Elementaranalyse und den Spektren (MS, IR, ¹H-NMR) überein. Die sterischen Verhältnisse an den Chiralitätszentren sind noch ungeklärt.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (3a): Eine Lösung von 3.90 g (20 mmol) *cis*-2,3-Diphenylaziridin in 150 ml wasserfreiem THF, die unter N₂ gerührt wird, versetzt man bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium. Die Lösung wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das tiefrote Reaktionsgemisch wird auf —60 °C gekühlt, tropfenweise mit 2.72 g (20 mmol) Phenyl-vinyl-sulfid in 20 ml THF versetzt und dann 1/2 h bei —60 °C sowie 1 h bei +20 °C gerührt. Nach Zugabe von 20 ml H₂O bei 0 °C wird dreimal mit je 100 ml CHCl₃ ausgeschüttelt. Der durch Eindampfen der getrockneten organischen Phasen erhaltene ölige Rückstand kristallisiert nach Zugabe von Ether/Petrolether (30 bis 60 °C) (1:2). Man erhält 4.5 g (68 %) kristallines (3a), dessen Fp (70 bis 72 °C) durch Umkristallisieren aus Methanol nicht erhöht wird.

Eingegangen am 18. November 1976 [Z 607]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 1605-06-7 / (2): 25564-63-0 / (3a): 61193-42-8 / (3b): 61193-44-0 / (3c): 61193-45-1 / (3d): 61193-46-2 / (4a): 61193-48-4 / (4b): 61193-50-8 / (4c): 61193-51-9 / (4d): 61193-52-0 / (5a): 61193-53-1 / (5b): 61193-54-2 / (6a): 61193-56-4 / (6b): 61193-57-5 / *n*-Butyllithium: 109-72-8 / Phenyl-vinyl-sulfid: 1822-73-7 / Phenyl-vinyl-selenid: 35167-28-3 / Diphenylvinylphosphoran: 2155-96-6 / Diphenylvinylarsan: 61193-58-6 / Triphenylvinylsilan: 18666-68-7.

[1] A. Busch, Dissertation, Universität Münster 1974.

[2] E. Popowski, Z. Chem. 14, 360 (1974).

[3] Das noch nicht beschriebene Diphenyl-vinyl-stiban (Öl, $n_D^{20} = 1.6559$) wurde durch Umsetzung von Diphenylstibanchlorid mit Vinylmagnesiumbromid in THF bei —10 °C mit 45 % Ausbeute gewonnen.

Isolierung und Schwingungsspektren bindungsisomerer Hexakis(thiocyanato-isothiocyanato)-Komplexe von Ruthenium(III) und Osmium(III)

Von Hans-Joachim Schwerdtfeger und Wilhelm Preetz^[*]

Seit der ersten Darstellung von (TBA)₃[Ru(NCS)₆] und (TBA)₃[Os(NCS)₆] (TBA⁺ = Tetrabutylammonium) ist umstritten, ob der ambidente Ligand SCN[—] entsprechend der Theorie von Pearson^[11] „weich“ über S (Thiocyanato) oder

„hart“ über N (Isothiocyanato) an das dreiwertige Zentralion koordiniert ist^[2]. Die IR-Befunde lassen beide Möglichkeiten zu, und Austauschreaktionen mit S¹⁴CN[—] geben Hinweise sowohl auf *N*- als auch auf *S*-gebundene Gruppen^[3]. Mit Hilfe der Hochspannungselektrophorese^[4] konnten wir jetzt eindeutig zeigen, daß es sich in beiden Fällen um Gemische aus mindestens vier bzw. drei Bindungsisomeren vom Typ



bzw.



handelt.

Da die Wanderungsgeschwindigkeiten der komplexen Anionen im elektrischen Feld mit wachsendem *n* abgestuft jeweils um 5—10 % zunehmen, erhält man scharf getrennte, verschiedenfarbige Zonen. Nach der Elution werden die stabilen TBA-Salze ausgefällt. Sie ergeben deutlich verschiedene UV-, VIS-, IR- und Raman-Spektren, aber gleiche Analysenwerte. Es sind dies die ersten in reiner Form isolierten Bindungsisomere mit ausschließlich *N*- oder *S*-gebundenen SCN-Liganden. Alle bisher beschriebenen Isomere enthalten neben einem oder zwei SCN[—] noch andere Liganden^[3]. Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen mehreren Hexakis(thiocyanato-isothiocyanato)-Komplexen beweist, daß Ru^{III} und Os^{III} Grenzfälle zwischen den harten und weichen Säuren sind, so daß die Bindungsart der Liganden weitgehend statistisch bestimmt ist.

[*] Prof. Dr. W. Preetz, Dipl.-Chem. H.-J. Schwerdtfeger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40—60, D-2300 Kiel