

(a), R = CH₂CF₃; (b), R = H; (c), R = C₂H₅

Tabelle 1. Solvolysenprodukte von (9) in mehreren Lösungsmitteln (relative Ausbeuten).

Lösungsmittel/Puffer	T [°C]	t	(17) [%]	(18) [%]	(19) [%]	(20) [%]	nicht aufge- klärt [%]
wasserfreies Trifluorethanol/Na ₂ CO ₃	110	2 d	39	(18a) 10	(19a) 9	(20a) 23	19
Aceton/Wasser/Na ₂ CO ₃	100	3 d	66	(18b) 2 [a]	(19b) 7	(20b) 11	9 [b]
Aceton/Wasser/Pyridin	100	3 d	79	(18b) 1 [a]	(19b) 2	(20b) 4	9 [b]
wasserfreies Ethanol/Na ₂ CO ₃	100	10 d	70		(19c) 1	(20c) 9	20

[a] Als Keton (16) isoliert. [b] Außerdem entstehen 5% (15).

Solvolysereaktionen typischen Lösungsmittelleffekte. In Trifluorethanol, einem Lösungsmittel hoher Ionisierungsstärke, werden die größten Anteile an Cyclisierungsprodukten, in Aceton/Wasser und Ethanol werden höhere Anteile an Eliminierungs- und Substitutionsprodukten gefunden.

Der Reaktionsweg, auf dem die Benzylidderivate (20) entstehen, konnte noch nicht eindeutig geklärt werden. Alle Anzeichen deuten aber darauf hin, daß dazu ebenfalls Umlagerungen und Reaktionen unter Beteiligung der Dreifachbindung erforderlich sind.

Eingegangen am 10. September 1979 [Z 319]

- [1] L. R. Subramanian, M. Hanack, L. W. K. Chang, M. A. Imhoff, P. v. R. Schleyer, F. Effenberger, W. Kurtz, P. J. Stang, T. E. Dueber, J. Org. Chem. 41, 4099 (1976).
- [2] P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian: Vinyl Cations. Academic Press, San Francisco 1979, Kap. 9; Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer in R. A. Moss, M. Jones, Jr.: Reactive Intermediates. Wiley-Interscience, New York, im Druck.
- [3] C. G. Swain, J. E. Sheats, K. G. Harbison, J. Am. Chem. Soc. 97, 796 (1975); R. G. Bergstrom, R. G. M. Landells, G. H. Wahl, Jr., H. Zollinger, ibid. 98, 3301 (1976).
- [4] M. J. Chandy, M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1975, 4515.
- [5] Vgl. auch C. Descoins, D. Samain, Tetrahedron Lett. 1976, 745.
- [6] (9): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.93 (s, 3H, 9-H), 2.03 (s, 3H, 7-H), 2.15 (s, 3H, 8-H), 6.31 (s, 2H, 2-H, 3-H); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.31 (s, 3H, 8-H), 1.58 (s, 3H, 9-H), 1.71 (s, 3H, 7-H), 6.23–6.69 (m, 2H, 2-H, 3-H); ¹³C-NMR (80 MHz; CDCl₃): δ = 4.4 (C-7), 19.8 (C-9), 23.8 (C-8), 78.6 (C-5), 93.6 (C-6), 94.6, 110.5, 126.4, 142.3 (C-10), 119.3 (C-3), 124.3 (C-4), 125.1 (C-2), 144.5 (C-1); IR (Film): 1150, 1210, 1245 s (ν(SO₂); ν(SO₂-O)), 1415 s (ν(CF₃)), 1650 vw (ν(C=C)), 2010 w (ν(C≡C)).

Spontane Umlagerung Carben-/Carbin-Komplex: C,Cr-Wanderung einer Sn(C₆H₅)₃-Gruppe^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Helmut Fischer, Ulrich Schubert und Richard B. A. Prady^[2]

Professor Kurt Isseib zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich gelang durch Umsetzung von Pentacarbonyl(diethylaminocarbin)chrom-tetrafluoroborat mit Triphenylstannyl-kalium die Synthese von Pentacarbonyl[diethylamino(triphenylstannyl)carben]chrom(0) (1), des ersten Carbenkomplexes, bei dem ein Hauptgruppenmetall an den Carbenkohlenstoff gebunden ist^[2].

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dr. H. Fischer, Dr. U. Schubert, Dr. R. B. A. Prady^[**]

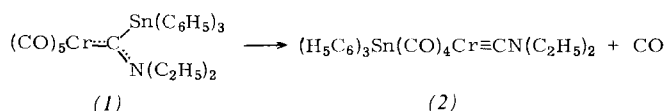
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Royal Society-Stipendiat. Ständige Adresse: Canol House, School Lane, Cutnall Green, Nr. Droitwich (England).

Wir fanden jetzt, daß sich (1) sowohl in festem Zustand als auch in Lösung bereits bei Raumtemperatur unter CO-Abspaltung spontan in *trans*-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)triphenylstannylchrom (2) umlagert.

Das gelbe, bei Raumtemperatur unter Stickstoff stabile kristalline Produkt löst sich in polaren Solventien gut, in unpolaren mäßig. Die neuartige SnCr-Verbindung (2) wurde

durch Elementaranalyse, Massen- und Schwingungsspektren sowie Röntgen-Strukturanalyse^[3] identifiziert. Das IR-Spektrum von (2) zeigt im ν_{CO}-Bereich vier Absorptionen: 2045 m, 1982 s, 1963 vs, 1952 s cm⁻¹ (in Octan); ebenso wie



im Kristall (vgl. Abb. 1) kommt es also auch in Lösung zu einer deutlichen Störung der lokalen C_{4v}-Symmetrie des Carbonylmuttergerüsts.

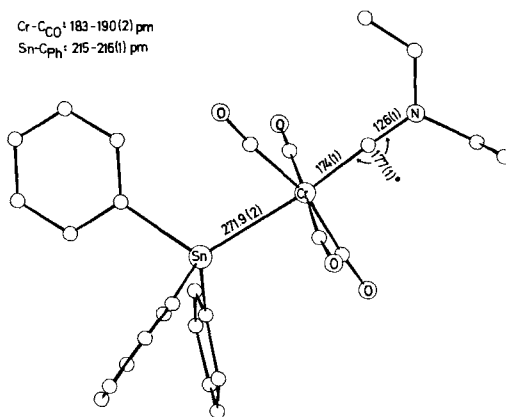


Abb. 1. Molekülstruktur des Carbinkomplexes (2) im Kristall.

Die quantitative Bildung von (2) aus (1) folgt einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung:

$$-d[(1)]/dt = k[(1)]$$

und die Werte der Konstante *k* sind nahezu unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels, z. B.

$$k = 0.85 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ in } n\text{-Octan } (\epsilon_{20^\circ\text{C}} = 1.95)$$

$$k = 1.00 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ in Nitromethan } (\epsilon_{20^\circ\text{C}} = 35.7)$$

(jeweils bei 28.6 °C), was einen Mechanismus unter Beteiligung von Ionen ausschließt.

Entsprechende Umlagerungen wurden bisher nur bei Carbenkomplexen des Typs (CO)₅CrC[N(C₂H₅)₂]X für X = Cl,

Br und I in Lösung und für X = Br auch in Substanz beobachtet^[4], nicht jedoch für X = F, CN und NCS. Die von uns nun gefundene Reaktion (1) → (2) zeigt, daß die Anwesenheit eines freien Elektronenpaars am wandernden Heteroatom nicht notwendig ist.

In unmittelbarem Zusammenhang mit der Bereitschaft zur Umlagerung in einen Carbin-Komplex scheint der Befund zu stehen, daß bei den entsprechenden Carben-Komplexen die Bindung des Carbenkohlenstoffatoms zum Halogen- (X = Cl^[5], Br^[6]) bzw. zum Zinnatom^[2] länger ist als man erwartet.

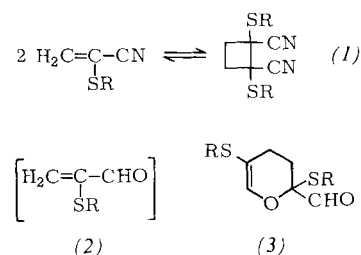
Eingegangen am 15. August 1979 [Z 320]

- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 55. Mitteilung. – 54. Mitteilung: E. O. Fischer, F. J. Gammel, J. O. Besenhard, A. Frank, D. Neugebauer, J. Organomet. Chem., im Druck.
 [2] E. O. Fischer, R. B. A. Pardy, U. Schubert, J. Organomet. Chem., im Druck.
 [3] C₂₇H₂₅CrNO₄Sn; –10 °C; Zelle: a = 945.1(8), b = 1701(3), c = 1790(2) pm, β = 111.71(7)°, V = 2714 · 10⁶ pm³, ρ_{calc} = 1.46 g/cm³; Raumgruppe P2₁/c (Z = 4), Syntax P2₁/XTL, 2° ≤ 2θ ≤ 45°, λ = 71.069 pm (Graphit-Monochromator); 2460 Strukturfaktoren (F₀ ≥ 4.5 σ(F₀)), R = 0.070.
 [4] H. Fischer, A. Motsch, W. Kleine, Angew. Chem. 90, 914 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 842 (1978).
 [5] G. Huttner, A. Frank, E. O. Fischer, W. Kleine, J. Organomet. Chem. 141, C17 (1977).
 [6] H. Fischer, A. Motsch, D. Neugebauer, unveröffentlicht.

Einfluß der 1,2-Funktionalisierung mit —C≡N, —CH=NR oder —CH=O auf die Stabilität des Cyclobutansystems

Von Karl-Dietrich Gundermann und Paul-Josef Hnida^[*]
 Professor Wolfgang Lüttke zum 60. Geburtstag gewidmet

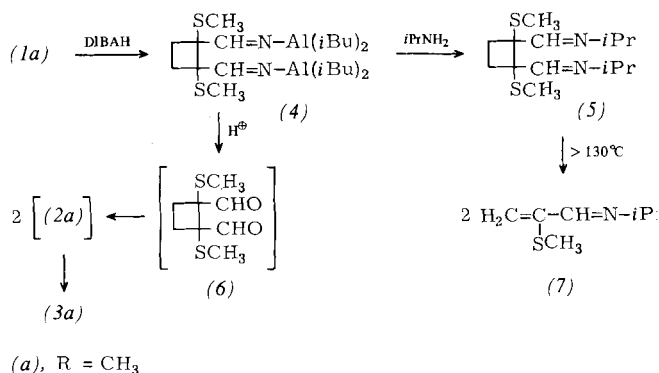
1,2-Bis(alkylthio)- und 1,2-Bis(arylthio)-1,2-cyclobutandicarbonitrile (1) entstehen leicht durch spontane Dimerisierung der entsprechenden Acrylnitrile^[1]. Die Dimerisierung ist eine Gleichgewichtsreaktion; bei 100 °C liegen etwa 50% des Monomers vor^[1b]. Um den Einfluß von Substituenten auf die Stabilität des Cyclobutansystems zu prüfen, haben wir schon früher versucht, α-(Alkylthio)acroleine (2) als Ausgangsstoffe für (1)-analoge 1,2-Dicarbalddehyde vom Typ (6) zu synthetisieren. Diese Versuche ergaben jedoch stets anstelle von (2) [oder (6)] die Diels-Alder-Dimere (3)^[1a,2].



Einen Zugang zu (6) sollte die partielle Reduktion von Dinitrilen (1) mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) zu (4) und dessen milde Hydrolyse ermöglichen, denn derartige Reaktionen gelingen schon unterhalb 0 °C.

Wir fanden jetzt, daß aus (1a) mit DIBAH in Toluol bei –70 °C die Aluminiumverbindung (4) entsteht, die durch vorsichtige Umsetzung mit Isopropylamin in ca. 80proz. Ausbeute die doppelte Schiff-Base (5) ergibt. Der intakte Cyclobutanring in (5) wird durch das AA'BB'-Signal der

CH₂CH₂-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum bewiesen. (5) wandelt sich erst oberhalb 130 °C in das Monomer (7) um, und zwar anscheinend irreversibel.



Wird dagegen das Produkt (4) aus (1a) und DIBAH sauer hydrolysiert, so erhält man unter anderem das Dihydropyran-derivat (3a) in ca. 30% Ausbeute. Hieraus schließen wir, daß 1,2-Bis(alkylthio)-1,2-cyclobutandicarbonitrile vom Typ (6) offenbar thermodynamisch sehr instabil sind und – wohl über die Monomere (2) – sehr leicht die „stabilen“ Dimere vom Typ (3) bilden.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (5): 45.3 g *cis,trans*-(1a)^[3] in 1 l wasserfreiem Toluol werden unter N₂ und ständigem Rühren in 45 bis 60 min mit 400 ml einer 20proz. Lösung von DIBAH in Toluol versetzt. Man rührt noch 2 h bei –75 °C und gibt dann 300 ml wasserfreies Isopropylamin zu. Nach weiteren 60 h bei –75 °C werden 26 g Wasser zutropft, wobei die Temperatur auf maximal 20 °C gehalten wird. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum extrahiert man den Rückstand mit Ether. Aus dem Extrakt lassen sich 77–81% (5) isolieren, Fp = 65 °C (aus Ethanol); IR (KBr): 1640 cm^{–1} (ν(C=N)); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.2 (mc, —CH₂CH₂—).

(3a) aus (1a): 10.2 g *cis,trans*-(1a)^[3] in 250 ml wasserfreiem Toluol werden unter N₂ bei –30 °C tropfenweise unter Rühren mit 90 ml einer 20proz. Lösung von DIBAH in Toluol versetzt. Nach 80 min gibt man 400 ml 5proz. Schwefelsäure zu, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mehrmals mit Ether. Die organische Phase und die vereinigten Etherphasen werden nach Waschen mit NaHCO₃-Lösung und mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat fraktionierend destilliert; Ausbeute ca. 3.0 g (3a), Kp = 109 °C/0.6 Torr; Semicarbazon: Fp = 149 °C (aus Essigester); IR (Film): 1620 (ν(C=C)), 1730 cm^{–1} (ν(C=O)); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.54 (t, —CH=—).

Eingegangen am 31. Juli 1979 [Z 322]

- [1] a) K.-D. Gundermann, Intra-Sci. Chem. Rep. 6, 91 (1972); b) K.-D. Gundermann, R. Huchting, Chem. Ber. 92, 415 (1959).
 [2] P.-J. Hnida, Dissertation, Technische Universität Clausthal 1979.
 [3] K.-D. Gundermann, A. Lösler, Justus Liebigs Ann. Chem. 758, 155 (1972).

Thiocarbonyl-Metallkomplexe aus CSSe^[1]

Von Helmut Werner und Oswald Kolb^[*]

Im Carbondisulfid-Komplex (2), der durch Reaktion von C₅H₅Co(PMe₃)₂ (1) mit CS₂ entsteht^[2], ist der η²-CS₂-Li-

[*] Prof. Dr. K.-D. Gundermann, Dipl.-Chem. P.-J. Hnida
 Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal
 Leibnizstraße 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. O. Kolb
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg