

(a), R = CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>; (b), R = H; (c), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

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

Lösungsmittel/Puffer	T [°C]	t	(17) [%]	(18) [%]	(19) [%]	(20) [%]	nicht aufge- klärt [%]
wasserfreies Trifluorethanol/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110	2 d	39	(18a)	10	(19a)	9
Aceton/Wasser/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	3 d	66	(18b)	2 [a]	(19b)	7
Aceton/Wasser/Pyridin	100	3 d	79	(18b)	1 [a]	(19b)	2
wasserfreies Ethanol/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	10 d	70			(19c)	1
						(20a)	23
						(20b)	11
						(20b)	4
						(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 Benzyllderivate (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. Apelquist, 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. Sarnain, Tetrahedron Lett. 1976, 745.
- [6] (9): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 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); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 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); <sup>13</sup>C-NMR (80 MHz; CDCl<sub>3</sub>): 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(SO<sub>2</sub>); ν(SO<sub>2</sub>-O)), 1415 s (ν(CF<sub>3</sub>)), 1650 vw (ν=C=C), 2010 w (ν(C≡C)).

### Spontane Umlagerung Carben-/Carbin-Komplex: Cr,Cr-Wanderung einer Sn(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe<sup>[1]</sup>

Von Ernst Otto Fischer, Helmut Fischer, Ulrich Schubert und Richard B. A. Prady<sup>[1]</sup>

Professor Kurt Issleib zum 60. Geburtstag gewidmet

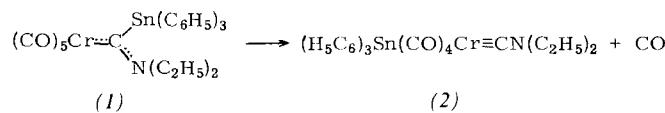
Kürzlich gelang durch Umsetzung von Pentacarbonyl(diethylaminocarbonyl)chrom-tetrafluoroborat mit Triphenylstannyl-kalium die Synthese von Pentacarbonyl[diethylamino(triphenylstannyl)carben]chrom(0) (1), des ersten Carbenkomplexes, bei dem ein Hauptgruppenmetall an den Carbenkohlenstoff gebunden ist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

[\*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dr. H. Fischer, Dr. U. Schubert,  
Dr. R. B. A. Prady<sup>[\*\*]</sup>  
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(diethylaminocarbonyl)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<sup>[3]</sup> identifiziert. Das IR-Spektrum von (2) zeigt im ν<sub>CO</sub>-Bereich vier Absorptionen: 2045 m, 1982 s, 1963 vs, 1952 s cm<sup>-1</sup> (in Octan); ebenso wie



im Kristall (vgl. Abb. 1) kommt es also auch in Lösung zu einer deutlichen Störung der lokalen C<sub>4v</sub>-Symmetrie des Carbonylmallgerüsts.

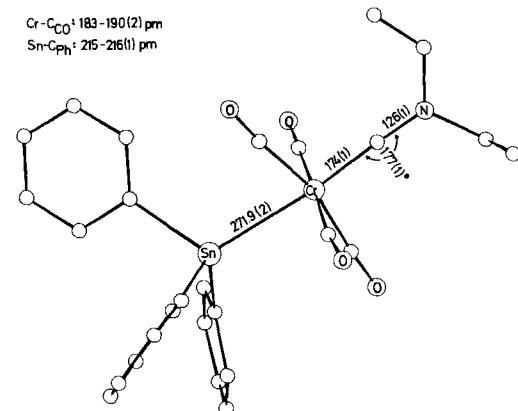


Abb. 1. Molekülstruktur des Carbinkomplexes (2) im Kristall.

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

$$-\frac{d[(1)]}{dt} = k[(1)]$$

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)<sub>5</sub>CrC[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]X für X = Cl,

Br und I in Lösung und für X=Br auch in Substanz beobachtet<sup>[4]</sup>, nicht jedoch für X=F, CN und NCS. Die von uns nun gefundene Reaktion (1)→(2) zeigt, daß die Anwesenheit eines freien Elektronenpaares 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<sup>[5]</sup>, Br<sup>[6]</sup>) bzw. zum Zinnatom<sup>[2]</sup> länger ist als man erwartet.

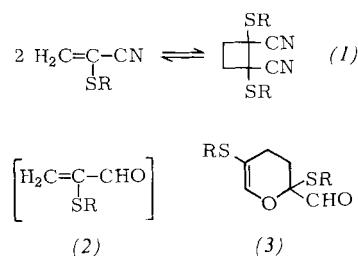
Eingegangen am 15. August 1979 [Z 320]

- [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] C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>CrNO<sub>4</sub>Sn; -10 °C; Zelle:  $a = 945.1(8)$ ,  $b = 1701(3)$ ,  $c = 1790(2)$  pm,  $\beta = 111.71(7)$ °,  $V = 2714 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.46$  g/cm<sup>3</sup>; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c ( $Z = 4$ ). Syntex P2<sub>1</sub>/XTL,  $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ,  $\lambda = 71.069$  pm (Graphit-Monochromator), 2460 Strukturfaktoren ( $F_0 \geq 4.5 \sigma(F_0)$ ),  $R = 0.070$ .
- [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. Negebauer, 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<sup>[\*]</sup>  
Professor Wolfgang Lütke zum 60. Geburtstag gewidmet

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

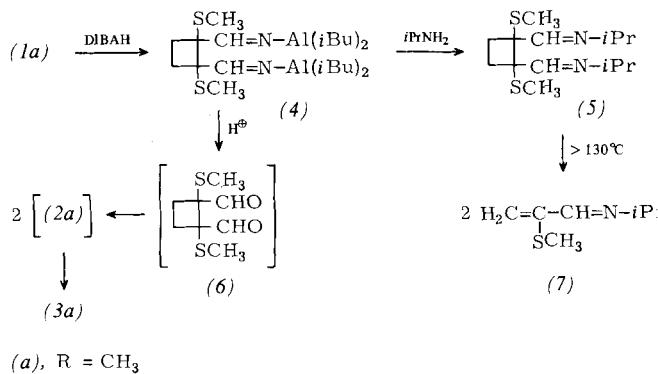


Einen Zugang zu (6) sollte die partielle Reduktion von Dinitrilen (1) mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) zu (4) und dessen milde Hydrolyse ermöglichen, denn derartige Reaktionen gelingen schon unterhalb 0 °C.

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

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

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Gruppe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bewiesen. (5) wandelt sich erst oberhalb 130 °C in das Monomer (7) um, und zwar anscheinend irreversibel.



(a), R = CH<sub>3</sub>

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

### Arbeitsvorschrift

Synthese von (5): 45.3 g *cis,trans*-(1a)<sup>[3]</sup> in 1 l wasserfreiem Toluol werden unter N<sub>2</sub> und ständigem Rühren in 45 bis 60 min mit 400 ml einer 20proz. Lösung von DIBAH in Toluol versetzt. Man röhrt 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 zugetropft, 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<sup>-1</sup> ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ ); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.2$  (mc,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ).

(3a) aus (1a): 10.2 g *cis,trans*-(1a)<sup>[3]</sup> in 250 ml wasserfreiem Toluol werden unter N<sub>2</sub> 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 NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat fraktionierend destilliert; Ausbeute ca. 3.0 g (3a), Kp = 109 °C/0.6 Torr; Semicarbazone: Fp = 149 °C (aus Essigester); IR (Film): 1620 ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ), 1730 cm<sup>-1</sup> ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.54$  (t,  $-\text{CH}=$ ).

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<sup>[1]</sup>

Von Helmut Werner und Oswald Kolb<sup>[\*]</sup>

Im Carbondisulfid-Komplex (2), der durch Reaktion von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1) mit CS<sub>2</sub> entsteht<sup>[2]</sup>, ist der  $\eta^2$ -CS<sub>2</sub>-Li-

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