

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.

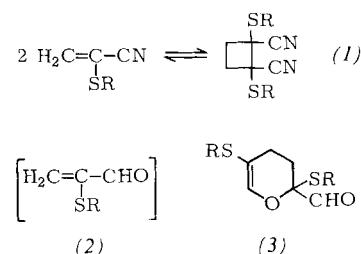
Eingegangen am 15. August 1979 [Z 320]

- [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. 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<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-Dicarbaldehyde vom Typ (6) zu synthetisieren. Diese Versuche ergaben jedoch stets anstelle von (2) [oder (6)] die Diels-Alder-Dimere (3)<sup>[1a, 2]</sup>.

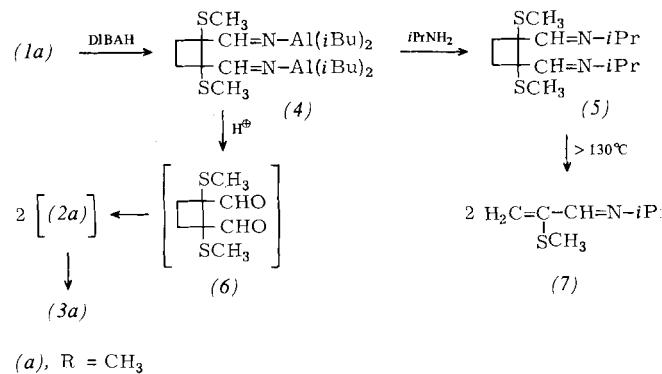


Einen Zugang zu (6) sollte die partielle Reduktion von Dinitrilen (1) mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) zu (4) und dessen milde Hydrolyse ermöglichen, denn derartige Reaktionen gelingen schon unterhalb 0 °C.

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-cyclobutandicarbaldehyde 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,  $-\text{CH}=\text{}$ ).

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 CS<sub>2</sub><sup>[1]</sup>

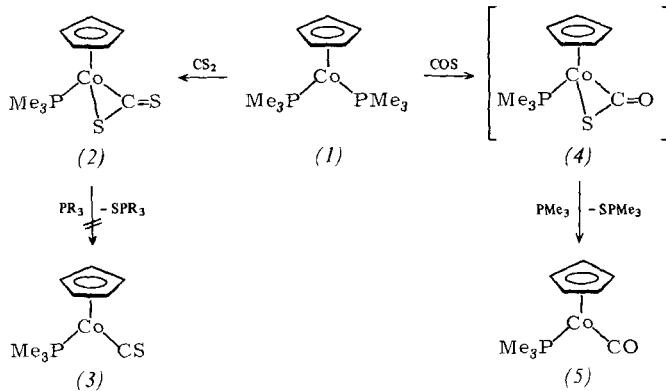
Von Helmut Werner und Oswald Kolb<sup>[\*]</sup>

Im Carbonyl-Sulfid-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-

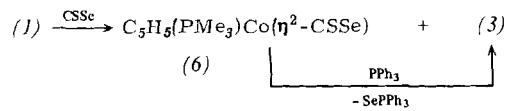
[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. O. Kolb  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

gand sehr fest gebunden. Deshalb gelingt es nicht wie im Fall anderer  $\text{CS}_2$ -Metallkomplexe<sup>[3]</sup>, aus (2) durch Einwirkung von  $\text{PMe}_3$  oder  $\text{PPh}_3$  den entsprechenden Thiocarbonyl-Komplex (3) zu erhalten<sup>[4]</sup>.

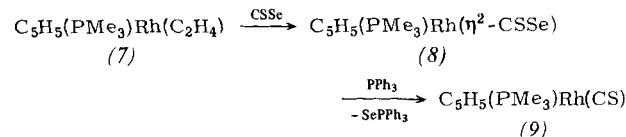
Mit  $\text{COS}$  setzt sich (1) praktisch quantitativ zu  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\text{CO})$  um<sup>[5]</sup>. Als labile Zwischenstufe entsteht dabei möglicherweise der zu (2) analoge Komplex (4), der mit dem in Lösung vorhandenen  $\text{PMe}_3$  unter Eliminierung eines Schwefelatoms zu (5) weiterreagiert.



Falls das zutrifft, sollte sich – einen analogen Reaktionsablauf vorausgesetzt – aus  $\text{CSSe}$  und (1) über die Zwischenstufe (6) der Thiocarbonyl-Komplex (3) bilden. Diese Erwartung erfüllte sich zunächst nur zum Teil. Durch Umsetzung von (1) mit Thiocarbonylselenid bei  $-20^\circ\text{C}$  in Toluol erhält man ein Gemisch von (3) und (6), das aufgrund unterschiedlicher Löslichkeit der Komplexe in Hexan [(3) ist gut und (6) ist schlecht löslich] leicht getrennt werden kann. (6) reagiert mit  $\text{PPh}_3$  in Benzol ( $50^\circ\text{C}$ , 1 h) quantitativ zu (3).



$\text{CSSe}$  ist als CS-Quelle auch für die Herstellung anderer Thiocarbonyl-Komplexe sehr gut geeignet. So führt der Austausch des Ethylen-Liganden in (7)<sup>[6]</sup> durch  $\text{CSSe}$  (Benzol,  $50^\circ\text{C}$ , 5 h) zu (8)<sup>[4]</sup>, das mit  $\text{PPh}_3$  (Benzol,  $50^\circ\text{C}$ , 45 min) quantitativ (9) ergibt. Der zu (9) analoge Triphenylphosphan-Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PPh}_3)\text{Rh}(\text{CS})$  wurde kürzlich ausgehend von  $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CS})\text{Cl}$  und  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  synthetisiert<sup>[7]</sup>.



Die Verwendung von  $\text{CSSe}$  eröffnet einen neuen Syntheseweg zu Thiocarbonyl-Metallkomplexen, die bisher vorwiegend aus  $\text{CS}_2$  oder  $\text{CSCl}_2$  erhalten wurden<sup>[8]</sup>. Von Vorteil ist sie vor allem, wenn die als Edukt alternativ in Betracht kommende Metall- $(\eta^2\text{-CS}_2)$ -Verbindung gegenüber  $\text{PPh}_3$  oder

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Thiocarbonyl-Komplexe (3) und (9).

- (3):  $^1\text{H-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta = 4.74$  (5H; d,  $J_{\text{PH}} = 0.9$  Hz), 1.14 (9H; d,  $J_{\text{PH}} = 9.8$  Hz). IR (CS<sub>2</sub>): 1270  $\text{cm}^{-1}$  (CS-Valenzschwingung). MS (70 eV):  $m/e$  (I<sub>1</sub>) = 244 (68;  $M^+$ ), 200 (100;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoPMe}_3^+$ ), 168 (16;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCS}^+$ ), 124 (50;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ).  
 (9):  $^1\text{H-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]-Benzol):  $\delta = 5.24$  (5H; d  $\times$  d,  $J_{\text{PH}} = 0.4$ ,  $J_{\text{RhH}} = 0.7$  Hz), 1.24 (9H; d  $\times$  d,  $J_{\text{PH}} = 10.4$ ,  $J_{\text{RhH}} = 1.6$  Hz). IR (CS<sub>2</sub>): 1279  $\text{cm}^{-1}$ . MS (70 eV):  $m/e$  (I<sub>1</sub>) = 288 (100;  $M^+$ ), 244 (61;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhPMe}_3^+$ ), 212 (31;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCS}^+$ ), 168 (46;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ), 147 (28;  $\text{RhCS}^+$ ).

anderen Schwefel-abstrahierenden Agentien kinetisch zu inert ist.

Ein eingegangen am 2. August 1979 [Z. 326]

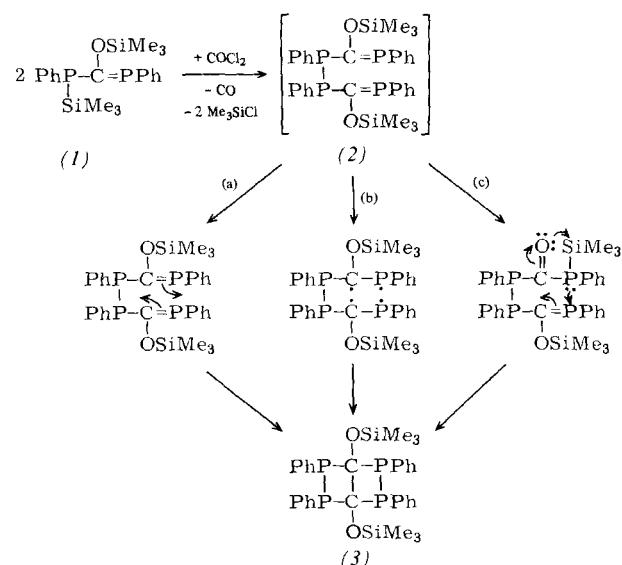
- [1] Komplexe mit Kohlenstoffsulfiden und -seleniden als Liganden, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, und DEGUSSA, Hanau, unterstützt. – 1. Mitteilung: [2].  
 [2] H. Werner, K. Leonhard, Ch. Burschka, J. Organomet. Chem. 160, 291 (1978).  
 [3] I. S. Butler, N. J. Coville, D. Cozak, J. Organomet. Chem. 133, 59 (1977); M. Herberhold, M. Süß-Fink, Chem. Ber. 111, 2273 (1978).  
 [4] O. Kolb, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1979.  
 [5] K. Leonhard, unveröffentlichte Befunde.  
 [6] H. Werner, R. Feser, Angew. Chem. 91, 171 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 157 (1979).  
 [7] F. Faraone, G. Tresoldi, G. A. Loprete, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 933.  
 [8] I. S. Butler, Acc. Chem. Res. 10, 359 (1977); B. D. Dombek, R. J. Angelici, Inorg. Chem. 15, 1089 (1976); J. W. Buchler et al., Z. Naturforsch B 33, 1371 (1978).

## Das erste 2,3,5,6-Tetraphosphabicyclo[2.2.0]hexan<sup>[1]</sup>

Von Rolf Appel, Volker Barth, Mechthild Halstenberg, Gottfried Huttner und Joachim von Seyerl<sup>[\*]</sup>

Professor Kurt Issleib zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten wir über den stufenweisen Verlauf der Umsetzung von Phosgen mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan, bei der das (Phosphinomethylen)phosphan (1) und ein Folgeprodukt der Zusammensetzung  $[(\text{PhP})_2(\text{COSiMe}_3)]_2$  mit bisher ungeklärter Struktur entstehen<sup>[1]</sup>. Mit der Annahme, daß (1) bei Phosgen-Einwirkung unter Abspaltung einer Silylgruppe und P-P-Verknüpfung zu (2) weiterreagiert, sind die  $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten<sup>[2]</sup> nicht in Einklang. Zwar



zeigt das Spektrum die für ein AA'BB'-Spinsystem charakteristische Feinstruktur, doch ist das Signal des Phosphors mit der Koordinationszahl 2 bei  $\delta = 164$  verschwunden.

[\*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. V. Barth, Dr. M. Halstenberg  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. J. von Seyerl  
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 7733, D-7750 Konstanz