

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 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- ($X = \text{Cl}^{[5]}, \text{Br}^{[6]}$) bzw. zum Zinnatom^[2] länger ist als man erwartet.

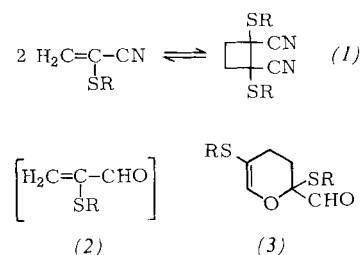
Eingegangen am 15. August 1979 [Z 320]

- [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] $C_{27}H_{23}CrNO_4Sn$; $-10^\circ C$; Zelle: $a=945.1(8)$, $b=1701(3)$, $c=1790(2)$ pm, $\beta=111.71(7)^\circ$, $V=2714 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{calc}}=1.46$ g/cm³; Raumgruppe P2₁/c ($Z=4$). Syntex P2₁/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 $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{CH}=\text{NR}$ oder $-\text{CH}=\text{O}$ auf die Stabilität des Cyclobutansystems

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

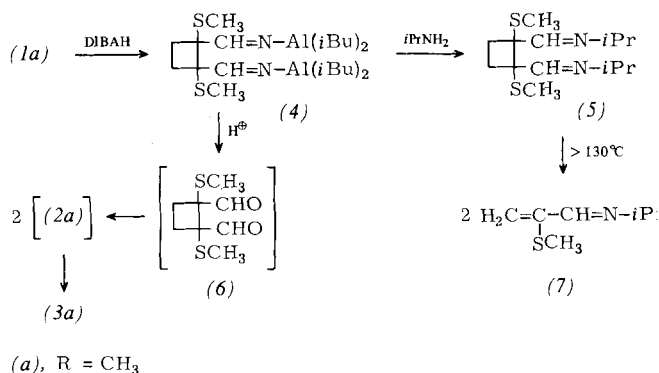
1,2-Bis(alkylthio)- und 1,2-Bis(arylthio)-1,2-cyclobutan-dicarbonitrile (1) entstehen leicht durch spontane Dimerisierung der entsprechenden Acrylnitrile^[1]. Die Dimerisierung ist eine Gleichgewichtsreaktion; bei 100 °C liegen etwa 50% des Monomers vor^[1b]. Um den Einfluß von Substituenten auf die 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 A^AB^B-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 Dihydropyraninderivat (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“ 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 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⁻¹ (ν (C=N)); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.2 (mc, -CH₂CH₂-).

(3a) aus (1a): 10.2 g *cis,trans*-(1a)^[1] in 250 ml wasserfreiem Toluol werden unter N₂ bei -30 °C tropfenweise unter Rühren mit 90 ml einer 20proz. Lösung von DIBAL 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 Essigsäure); 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. Löslér, Justus Liebigs Ann. Chem. 758, 155 (1972).

Thiocarbonyl-Metallkomplexe aus CSSe^[1]

Von *Helmut Werner* und *Oswald Kolb*^[*]

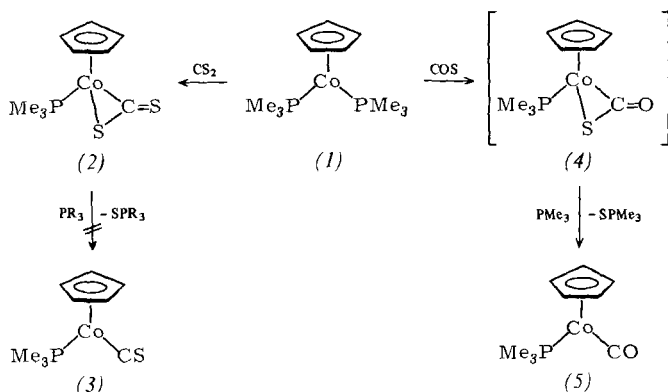
Im Carbondisulfid-Komplex (2), der durch Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ (1) mit CS_2 entsteht^[2], ist der $\eta^2\text{-CS}_2$ -Li-

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

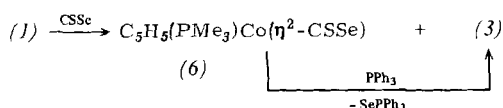
[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. O. Kolb
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

gand sehr fest gebunden. Deshalb gelingt es nicht wie im Fall anderer CS₂-Metallkomplexe^[3], aus (2) durch Einwirkung von PMe₃ oder PPh₃ den entsprechenden Thiocarbonyl-Komplex (3) zu erhalten^[4].

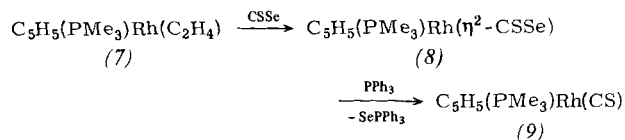
Mit COS setzt sich (1) praktisch quantitativ zu C₅H₅(PMe₃)Co(CO) um^[5]. Als labile Zwischenstufe entsteht dabei möglicherweise der zu (2) analoge Komplex (4), der mit dem in Lösung vorhandenen PMe₃ unter Eliminierung eines Schwefelatoms zu (5) weiterreagiert.



Falls das zutrifft, sollte sich – einen analogen Reaktionsablauf vorausgesetzt – aus CS₂ 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 °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 PPh₃ in Benzol (50 °C, 1 h) quantitativ zu (3).



CS₂ ist als CS-Quelle auch für die Herstellung anderer Thiocarbonyl-Komplexe sehr gut geeignet. So führt der Austausch des Ethylen-Liganden in (7)^[6] durch CS₂ (Benzol, 50 °C, 5 h) zu (8)^[4], das mit PPh₃ (Benzol, 50 °C, 45 min) quantitativ (9) ergibt. Der zu (9) analoge Triphenylphosphan-Komplex C₅H₅(PPh₃)Rh(CS) wurde kürzlich ausgehend von (PPh₃)₂Rh(CS)Cl und NaC₅H₅ synthetisiert^[7].



Die Verwendung von CS₂ eröffnet einen neuen Syntheseweg zu Thiocarbonyl-Metallkomplexen, die bisher vorwiegend aus CS₂ oder CSCI₂ erhalten wurden^[8]. Von Vorteil ist sie vor allem, wenn die als Edukt alternativ in Betracht kommende Metall-(η²-CS₂)-Verbindung gegenüber PPh₃ oder

anderen Schwefel-abstrahierenden Agentien kinetisch zu inert ist.

Eingegangen am 2. August 1979 [Z 326]

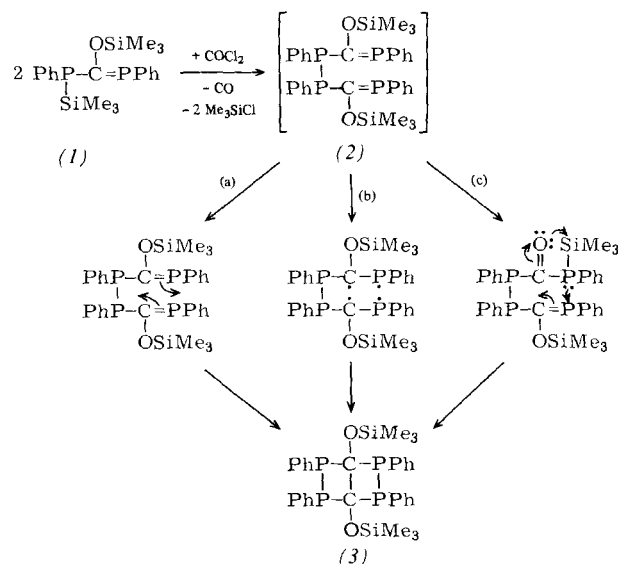
- [1] Komplexe mit Kohlenstoffsulfiden und -seleniden als Liganden, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, und DEGUSSA, Hanau, unterstützt. – 1. Mitteilung: [2].
- [2] H. Werner, 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^[1]

Von Rolf Appel, Volker Barth, Mechthild Halstenberg, Gottfried Huttner und Joachim von Seyerl^[*]

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 [(PhP)₂(COSiMe₃)₂] mit bisher ungeklärter Struktur entstehen^[1]. Mit der Annahme, daß (1) bei Phosgen-Einwirkung unter Abspaltung einer Silylgruppe und P–P-Verknüpfung zu (2) weiterreagiert, sind die ³¹P-NMR-Daten^[2] 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 δ = 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

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

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