

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=Cl^[5], Br^[6]) bzw. zum Zinnatom^[2] länger ist als man erwartet.

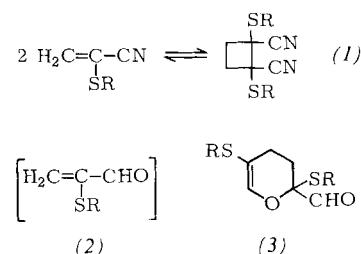
Eingegangen am 15. August 1979 [Z 320]

- [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, $\beta=111.71(7)$ °, $V=2714 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber}}=1.46$ 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 —C≡N, —CH=NR oder —CH=O auf die Stabilität des Cyclobutansystems

Von Karl-Dietrich Gundermann und Paul-Josef Hnida^[*]
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^[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-Dicarbaldehyde vom Typ (6) zu synthetisieren. Diese Versuche ergaben jedoch stets anstelle von (2) [oder (6)] die Diels-Alder-Dimere (3)^[1a, 2].

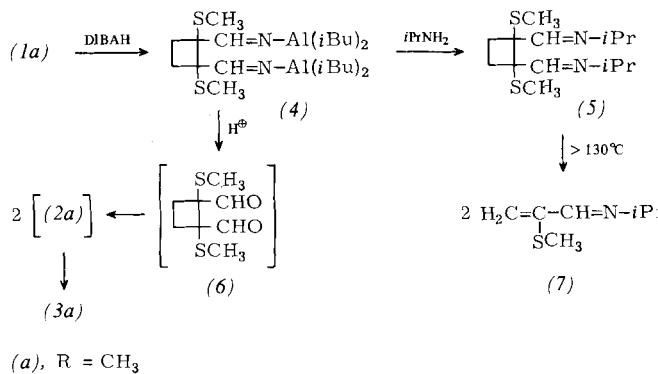


Einen Zugang zu (6) sollte die partielle Reduktion von Dinitrilen (1) mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) zu (4) und dessen milde Hydrolyse ermöglichen, denn derartige Reaktionen gelingen schon unterhalb 0 °C.

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

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

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



(a), R = CH₃

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)^[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 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⁻¹ ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta=2.2$ (mc, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$).

(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; Semicarbazone: Fp=149 °C (aus Essigester); IR (Film): 1620 ($\nu(\text{C}=\text{C})$), 1730 cm⁻¹ ($\nu(\text{C}=\text{O})$); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta=6.54$ (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 CS₂^[1]

Von Helmut Werner und Oswald Kolb^[*]

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

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