

Die Röntgen-Strukturanalyse von (6) ergab nun aber, daß die Konfiguration zumindest im festen Zustand günstig für den Insertionsschritt ist (Abb. 1). Der Komplex hat kristallographische  $C_s$ -Symmetrie mit koplanarer Anordnung aller

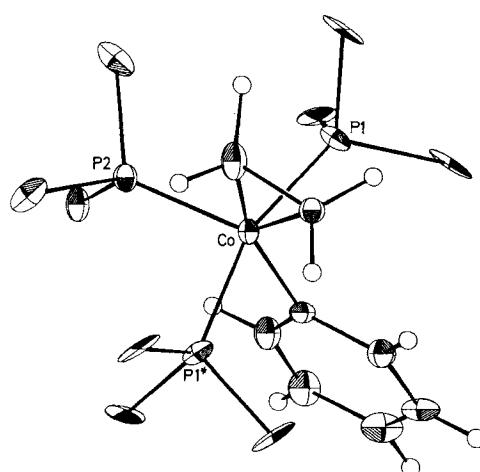


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Moleküls (6) im Kristall. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind für die Übersichtlichkeit halb weggelassen. Co—P1 219.2(3), Co—P2 221.5(2), Co—C(Ph) 199.9(6), Co—C(Eth) 204.0(7), 205.6(7), C—C(Eth) 143(1) pm. P2—Co—C(Ph) 111.7(2), P2—Co—Eth 110.4(2), C(Ph)—Co—Eth 137.9(2), P1—Co—P1\* 160.26(8), P1—Co—P2 97.91(7), P1—Co—C(Ph) 81.6(2), P1—Co—Eth 92.6(2). Eth = Mitte der C—C-Bindung im Ethylen-Liganden. (6) kristallisiert orthorhombisch,  $a = 1342(1)$ ,  $b = 1301(4)$ ,  $c = 2423(4)$  pm;  $V = 4230$  pm $^3$ ;  $\rho$  (ber.) = 1.23 g/cm $^3$ ; Raumgruppe Cmca; Mo $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm, Graphit-Monochromator); 1800 unabhängige Reflexe ( $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ).  $R_1 = 0.041$ ,  $R_2 = 0.046$  für 1169 Strukturfaktoren mit  $F_0 \geq 3.92 \sigma$  ( $F_0$ ).

C-Atome von Phenyl- und Ethylen-Ligand und des Vektors der Co—P2-Bindung in der Spiegelebene. Damit stünde ein Reaktionsweg mit minimaler Umordnung der beteiligten Atomzentren offen. Das Ausbleiben der Insertion beruht entweder auf ungünstigen Orbitalsymmetrien<sup>[2c]</sup> oder unbekannten thermodynamischen Größen. Der Komplex (6) ist aus einer trigonal-bipyramidalen Koordination (P1 und P1\* axial) deutlich in Richtung einer quadratisch-pyramidalen Koordination mit P2 in der axialen Position verzerrt. Diese Verzerrung könnte durch die starke sterische Wechselwirkung zwischen Ethylen- und Phenyl-Ligand verursacht werden, die aus deren Koplanarität resultiert.

#### Arbeitsvorschrift

(6): Zu einer Suspension von 470 mg (1.46 mmol)  $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ <sup>[4c]</sup> in 20 ml Ether werden bei  $-78^\circ\text{C}$  unter 1 bar Ethylen 1.62 ml einer 0.90 M Lösung von  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  in Ether pipettiert. Unter Rühren wird auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt und danach noch 1 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der braune Rückstand mit zweimal 10 ml Pentan extrahiert. Beim langsamen Abkühlen über Trockeneis wachsen orangegelbe Kristalle; Ausbeute 310 mg (6) (55%).

Eingegangen am 13. Februar 1980 [Z 570]

- [1] a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé: Coordination and Catalysis. Verlag Chemie, Weinheim 1977, S. 122f.; b) J. L. Davidson, Inorg. React. Mech. 5, 346 (1977); c) F. Calderazzo, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977); d) vgl. auch H.-F. Klein, ibid. 92, 362 (1980) bzw. 19, 362 (1980).  
[2] a) M. Tsutsui, A. Courtney, Adv. Organomet. Chem. 16, 241 (1977); b) G. Goerwit, M. Tsutsui, Adv. Catal. 27, 227 (1978); c) D. L. Thorn, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 100, 2079 (1978).  
[3] E. R. Evitt, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 101, 3973 (1979); K. J. Ivin, J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 604; M. L. H. Green, R. Mahtab, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 262.

- [4] a) H.-F. Klein, R. Hammer, J. Wenninger, J. Groß in B. Pullman: Catalysis in Chemistry and Biochemistry. D. Reidel, Amsterdam 1979, S. 285; b) H.-F. Klein, H. H. Karsch, Inorg. Chem. 14, 473 (1975); c) Chem. Ber. 108, 944 (1975).  
[5] J. K. Burdett, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 21, 113 (1978).  
[6] R. Hammer, Dissertation, Technische Universität München 1977.  
[7] Der zu erwartende Hydrido(propen)cobalt-Komplex ließ sich bisher nur analog (4) nach Gl. (a) erhalten [6]. Unter den Produkten der Thermolyse von (5) ( $60^\circ\text{C}$ , Toluol, 1 bar  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) findet sich  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$  [8].  
[8] H.-F. Klein, J. Wenninger, U. Schubert, Z. Naturforsch. B 34, 1391 (1979).

#### Die Nitril-Funktion des Tetracyanethylenlens als Dienophil in Diels-Alder-Reaktionen<sup>[\*\*]</sup>

Von Klaus Burger und Herbert Goth<sup>[\*]</sup>

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Cycloadditionen an Tetracyanethylen (TCNE) verlaufen mit hoher Positionsselektivität an der CC-Doppelbindung<sup>[1]</sup>. Beispiele für [3+2]-Cycloadditionen, in denen eine der Nitril-Gruppen als Reaktionspartner fungiert, sind selten<sup>[2]</sup>, Beispiele für Diels-Alder-Reaktionen sind unseres Wissens nicht bekannt<sup>[3]</sup>.

Wir fanden, daß die durch elektrocyclische Ringöffnung aus 2,2-Bis(trifluormethyl)-2H-1,3-thiazet-Derivaten (1) zugänglichen 1-Thia-3-aza-1,3-pentadiene (2)<sup>[4]</sup> bereits bei  $120^\circ\text{C}$  (Bad) mit TCNE reagieren. Aus dem Produktgemisch kann in 50–60% Ausbeute ein [1:1]-Addukt isoliert werden (Tabelle 1).

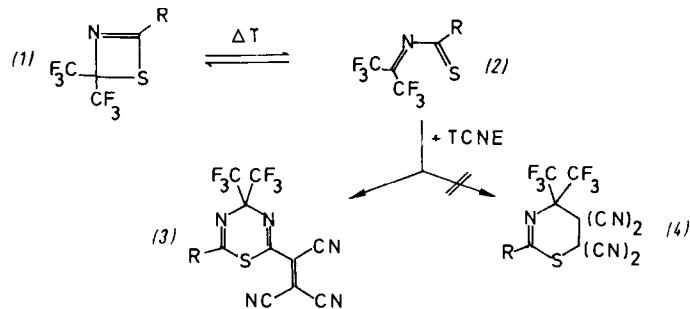


Tabelle 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und IR-Daten der Verbindungen (3).

(3)	R	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [cm $^{-1}$ ] (KBr)
a	$C_6H_5$	60	162–163	2233, 1658, 1578
b	$p\text{-CH}_3C_6H_4$	55	158–160	2232, 1657, 1607
c	$p\text{-ClC}_6H_4$	53	140–141	2233, 1660, 1642, 1584

Die Farbigkeit der Produkte, eine IR-Absorption bei  $1655$ – $1660$  cm $^{-1}$  sowie ein sechs Fluoratome repräsentierendes Singulett bei  $\delta = -2.1$  im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum<sup>[5]</sup> schließen eine Cycloaddition an die CC-Doppelbindung von TCNE aus und sprechen für die Reaktion einer der Nitril-Funktionen. Das massenspektrometrische Abbau-schema, das die elektronenstoß-induzierten Retro-Diels-Alder-Prozesse<sup>[6]</sup>  $[\text{M} - \text{RCN}]^{\oplus}$  und  $[\text{M} - \text{TCNE}]^{\oplus}$  mit vergleichbarer Intensität sowie intensive Massenlinien für die Fragment-Ionen  $[(\text{CN})_2\text{C} = \text{C}(\text{CN})\text{C} \equiv \text{S}]^{\oplus}$  und  $[\text{RC} \equiv \text{S}]^{\oplus}$  zeigt, sichert die Konstitution eines 4H-1,3,5-Thiadiazins (3). Mit Struktur (3) ist auch die Möglichkeit der Umwandlung in ein symmetrisches [2:1]-Addukt beim nachträglichen Erhitzen in Ge-

[\*] Prof. Dr. K. Burger, Dr. H. Goth  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

genwart von (1) in Einklang. Die [2:1]-Addukte sind in untergeordneter Menge in den Rohprodukten der Reaktion von (1) mit TCNE, selbst bei Anwendung der doppelten Menge an (1), zu finden. Verbindungen vom Typ (2) mit Sauerstoff statt Schwefel reagieren unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen nicht mit TCNE.

#### Arbeitsvorschrift

10 mmol (1)<sup>[4]</sup> und 1.28 g (10 mmol) TCNE werden in 25 ml wasserfreiem Xylol unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 48 h auf 120–130 °C (Bad) erhitzt. Aus dem nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum verbleibenden kristallinen Produktgemisch werden die 4,4-Bis(trifluormethyl)-4H-1,3,5-thiadiazine (3) durch fraktionierendes Digerieren mit Ligroin (Fraktion 90–110 °C) erhalten.

Eingegangen am 17. Dezember 1979  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 571]

- [1] W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little, C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2783 (1958); D. N. Dhar, *Chem. Rev.* 67, 611 (1967).
- [2] R. M. Scribener, G. N. Sausen, W. W. Prichard, *J. Org. Chem.* 25, 1440 (1960); J. E. Franz, R. K. Howe, H. K. Pearl, *ibid.* 41, 620 (1976); K. Burger, H. Schickaneder, M. Pinzel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 30.
- [3] H. C. Berk, J. E. Franz, *J. Org. Chem.* 44, 2395 (1979).
- [4] K. Burger, R. Ottlinger, J. Albaniabauer, *Chem. Ber.* 110, 2114 (1977).
- [5] Aufnahmen: Jeol C 60 HL, 56.45 MHz; Lösungsmittel: Tetrahydrofuran; externe Standard: Trifluoressigsäure.
- [6] a) S. Meyerson, J. D. McCollum, P. N. Rylander, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1401 (1961); b) K. Biemann, *Angew. Chem.* 74, 102 (1962); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1, 98 (1962); c) H. Budzikiewicz, J. I. Brauman, C. Djerassi, *Tetrahedron* 21, 1855 (1965).

#### <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchung protonierter Thioketone in Supersäuren: Bedeutung von Mercaptocarbenium-Ionen<sup>[\*\*]</sup>

Von George A. Olah, Tadashi Nakajima und G. K. Surya Prakash<sup>[\*]</sup>

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Thioketone sind im allgemeinen weit weniger gut untersucht als Ketone<sup>[1]</sup>, und es gibt auch nur sehr wenige <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Thiocarbonylgruppe<sup>[2,3]</sup>.

Wir berichten über <sup>13</sup>C-NMR-Studien an einer Reihe von Thioketonen (1)<sup>[2,4]</sup> und deren Protonierungsprodukten (2) in Supersäuren<sup>[5]</sup>. Die chemischen Verschiebungen dieser Spezies und ihrer Sauerstoff-Analoga (3) bzw. (4) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; außerdem sind die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen der sterisch gehinderten Selenoketone (5e) und (5g) aufgeführt<sup>[6]</sup>.

Im allgemeinen ist das Thiocarbonyl-C-Atom in (1) um 35–63 ppm gegenüber dem analogen Carbonyl-C-Atom in (3) entshirmt; dies gilt für aromatische und aliphatische Systeme. Bei protonierten Thioketonen (2) nimmt die Entschirrmung der C=S<sup>+</sup>H-Atome relativ zu den C=S-Atomen in (1) drastisch ab; bei den protonierten aromatischen Thioketonen (2i) und (2k) wird sogar eine Abschirmung (ca. 12 ppm) gegenüber den neutralen Edukten (1i) bzw. (1k) beobachtet. Dieser Effekt kann nur durch eine signifikante Betei-

[\*] Prof. Dr. G. A. Olah, Dr. T. Nakajima, Dr. G. K. S. Prakash  
Hydrocarbon Research Institute and Department of Chemistry  
University of Southern California, University Park  
Los Angeles, California 90007 (USA)

[\*\*] Stabile Carbokationen, 227. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt. G. A. O. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für einen Senior U. S. Scientist Award und Prof. P. v. R. Schleyer für stimulierende Diskussionen. – 226. Mitteilung: G. A. Olah, M. I. Watkins, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77, 703 (1980).

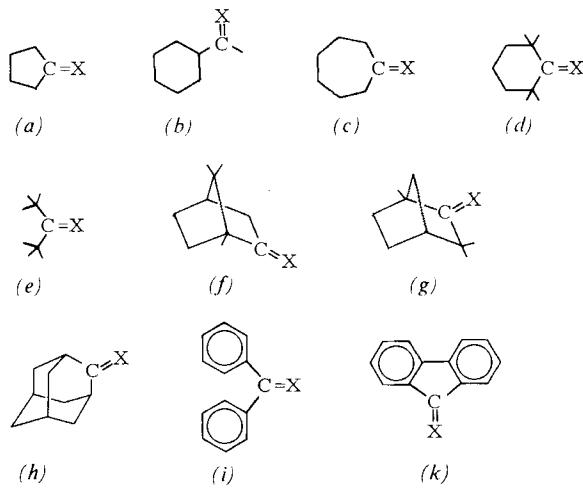
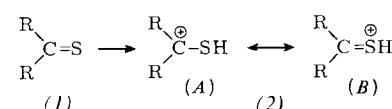


Tabelle 1. <sup>13</sup>C-NMR-Daten [a] von Thioketonen (1), Ketonen (3), Selenoketone (5) sowie protonierten Thioketonen (2) und Ketonen (4).

C=X	(1) C=S	(2) C=S <sup>+</sup> H	(3) C=O	(4) C=O <sup>+</sup> H	(5) C=Se
Verb.	[b]	[c]	[b]	[c]	[b]
(a)		285.0	215.5	260.5	
(b)	262.7	279.3	212.7	249.4	
(c)	261.4	282.7	205.8	253.4	
(d)	279.8	300.4	222.3	263.1	
(e)	279.8	298.5	216.0	259.4	291.4
(f)	273.2 [d]	284.4	216.7	253.8	
(g)	281.8	291.2	224.4	257.2	291.7
(h)	272.5	286.0	219.9	257.2	
(i)	240.1	228.0	195.2	211.9	
(k)	229.5	217.0	195.0	205.5	

[a]  $\delta$ -Werte, Tetramethylsilan extern. [b] In CDCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur. [c] In FSO<sub>3</sub>H:SbF<sub>5</sub>/SO<sub>2</sub>ClF oder FSO<sub>3</sub>H/SO<sub>2</sub>ClF bei –70 °C. [d] Vgl. [3a].

lung der Mercaptocarbeniumform (A) erklärt werden; aufgrund der veränderten Bindungsordnung verringert sich der entshirmende Effekt. Die Abschirmung bei protonierten aromatischen Thioketonen (2) ist auf die ausgedehnte Ladungsdelokalisierung<sup>[7]</sup> in den aromatischen Ring zurückzuführen, die durch die Mercaptocarbeniumform möglich wird. Bei protonierten Ketonen (4) ist der Beitrag einer Hydroxycarbeniumform dagegen klein<sup>[8]</sup>.



Versuche zur Korrelation der <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen der Thiocarbonyl-C-Atome und der entsprechenden Carbonyl-C-Atome blieben weitgehend erfolglos; dies demonstriert die Bedeutung sterischer Effekte. Ausgezeichnete Korrelationen wurden jedoch früher bei sterisch relativ ungehinderten Thioharnstoffen und Thiocyanaten etc. gefunden<sup>[3b, c]</sup>.

Die starke Entschirrmung des Thiocarbonyl-C-Atoms relativ zum Carbonyl-C-Atom ist recht interessant, wenn man die relativen Dipolmomente von C=S- und C=O-Bindungen und die relativen Elektronegativitäten von Schwefel und Sauerstoff berücksichtigt<sup>[9]</sup>. Es ist argumentiert worden, daß Beiträge zum paramagnetischen Term ( $\sigma p$ ) dieses Verhalten verursachen<sup>[3]</sup>. Der paramagnetische Term  $\sigma p$  ist der mittleren Anregungsenergie ( $\Delta E$ ) umgekehrt proportional, und  $\Delta E$  ist für >C=S-Bindungen beträchtlich kleiner als für >C=O-Bindungen. Diese Vorstellung wird auch durch den