

Tetracyanäthylen reagiert mit (1) bei 20 °C zum Cyclobutan-derivat (2). Die beim Zusammensehen der Reaktionspartner in Benzol kurzzeitig auftretende blutrote Färbung deutet auf eine vorgelagerte π -Komplex-Bildung. Die thermische Isomerisierung von (2) in ein dem Amid (5) entsprechendes Substitutionsprodukt gelingt nicht. Bei längerem Stehen in $[D_6]$ -DMSO nimmt die Intensität der Cyclopropylprotonen-Signale ab, was auf eine Umlagerung des (6) analogen Carbeniumionen-Dipols schließen lässt.

Mit Diphenylketen reagiert (1) sehr viel langsamer als mit Tosylisocyanat. Aus einem Vergleich mit entsprechenden Cycloadditionen an Enoläther^[5] folgt: der Cyclopropylrest begünstigt, im Verhältnis zur stärker mesomer wirkenden R—O-Gruppe, Cycloadditionen mit polarem Übergangszustand eher als solche mit synchronem Verlauf.

Über eine Simmons-Smith-Reaktion $[CH_2J_2, Zn(Cu)]$ erhält man aus (1) in mäßiger Ausbeute das interessante 1,1-Dicyclopropylcyclopropan (4), das gaschromatographisch abgetrennt werden kann [1H -NMR: $\tau \approx 8.95$ (m/2H an C^{1'} u. C^{1''}); ≈ 9.8 (m/8H an C^{2'}, C^{3'}, C^{2''}, C^{3''}); 10.0 (s/4H an C² u. C³)].

Eingegangen am 1. September 1969 [Z 85]

[*] Doz. Dr. F. Effenberger und cand. chem. W. Podszun
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14/16

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[2] Zusammenfassung: D. Bethell u. V. Gold: Carbonium Ions. Academic Press, New York 1967; M. Hanack u. H. J. Schneider, Angew. Chem. 79, 709 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 702 (1967); N. C. Deno, Progr. physic. org. Chem. 2, 129 (1964).

[3] S. A. Sherrod u. R. G. Bergman, J. Amer. chem. Soc. 91, 2115 (1969); M. Hanack u. T. Bässler, ibid. 91, 2117 (1969).

[4] R. Breslow in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Bd. 1, Interscience, New York 1963, Kap. 4.

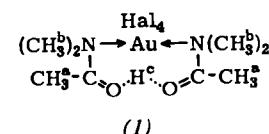
[5] R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964); Tetrahedron Letters 1968, 4497; F. Effenberger, Angew. Chem. 81, 386 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 306 (1969), dort weitere Lit.

Hydrogen-tetrahalogenobis(*N,N*-dimethylacetamid)aurate(III)

Von M. Ziegler, P. Barth und H. Winkler [*]

In wässrigen Lösungen (≥ 8 -proz.) von Hydrogen-tetrahalogenauraten(III) entstehen mit *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) schwerlösliche, kristalline Komplexe: $H[AuCl_4(DMA)_2]$ (1a), gelb, $F_p = 66$ °C; $H[AuBr_4(DMA)_2]$ (1b), dunkelrot, $F_p = 79$ °C. Diese Addukte sind außer in Wasser oder Alkoholen im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen $H[AuHal_4]$ auch in aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffen sehr gut löslich und können damit extrahiert werden.

Die neuen Verbindungen entsprechen nach Elementaranalyse, IR- und 1H -NMR-Spektren der Formel (1).



Da im IR-Spektrum oberhalb 3000 cm⁻¹ keine Banden registriert werden, ist eine Protonenkoordination am Stickstoff, wie z.B. im Ammoniumsalz $[HN(C_4H_9)_3][AuCl_4]$ mit $\nu_{NH} = 3150$ cm⁻¹ ($[\text{DN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3][\text{AuCl}_4]$, $\nu_{ND} = 2395$ cm⁻¹), unwahrscheinlich. Hingegen deuten bis auf 200 cm⁻¹ verbreiterte Banden um 812 cm⁻¹ auf Brückenspektren eines Protons entsprechend $-\text{CO} \cdots \text{H} \cdots \text{OC}-$ ^[11]. Die Formulierung (1) wird durch das Intensitätsverhältnis der 1H -NMR-Signale $H^{\text{a}} : H^{\text{b}} : H^{\text{c}} = 6 : 12 : 1$ (H^{c} : Acetamid = 1 : 2) bestätigt; die δH^{c} -Werte ($CDCl_3$; TMS als externer Stan-

dard) sind mit -17.45 [(1a)] bzw. -17.05 ppm [(1b)] Extremwerte innerhalb der zu erwartenden diamagnetischen Verschiebungen.

Lösungsmittelreaktionen der Verbindungen (1) mit aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffen, z.B. CH_2Cl_2 , sind an einer Verringerung ausschließlich der δH^{c} -Werte durch konkurrierenden Protonenaustausch zu erkennen; dabei steigt $\delta H(\text{Methylen})$ von -1.88 auf etwa -10 ppm an.

Eingegangen am 15. September 1969 [Z 96]

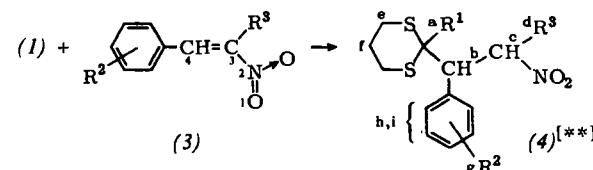
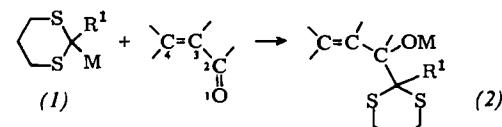
[*] Prof. Dr. M. Ziegler, Dipl.-Chem. P. Barth und Dr. H. Winkler
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] R. G. Sinclair, A. F. McKay u. R. N. Jones, J. Amer. chem. Soc. 74, 2570 (1952).

1,4-Addition von 2-Lithium-1,3-dithianen an substituierte ω -Nitrostyrole

Von D. Seebach und H. F. Leitz [*]

Metallierte 1,3-Dithiane (1) [$M = Li, Mg, Mg/Cu^I, Zn, Cd$], die sich als nucleophile Acylierungsmittel bewährt haben^[1], addieren sich an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen ausschließlich in 1,2-Stellung zu (2) [1b, 2].



R ¹	R ²	R ³	(4) [3]	
			Ausb. (%) [a]	Fp (°C)
(a)	H	4-CH ₃ O	25	89.6–91.0
(b)	H	2,5-(CH ₃ O) ₂ -4-CH ₃	90	143.1–144.2
(c)	H	4-CH ₃ O	50	132.8–134.2
(d)	H	2,5-(CH ₃ O) ₂ -4-CH ₃	70	155.0–156.1
(e)	CH ₃	4-CH ₃ O	25	81.0–82.0
(f)	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O	90	93.1–94.2
(g)	C ₆ H ₅	2,5-(CH ₃ O) ₂	72	138.2–139.2

[a] Ausbeuten nicht in allen Fällen optimiert.

Wir fanden jetzt, daß bei langsamer Zugabe der Nitrostyrole (3) zu den 2-Li-1,3-dithianen (1) (beide in THF, -78 °C) 1,4-Addition eintritt: nach der Hydrolyse isolierten wir die β -nitroalkylierten 1,3-Dithiane (4). Die Struktur der Produkte (4)^[3] wurde chemisch (Elementaranalyse, Herstellung von optisch aktivem (4)^[4] und Reduktion zu primären Aminen) und spektroskopisch bewiesen; im IR-Spektrum sind keine C=N-, O—H- oder N—H-Absorptionen vorhanden. Es folgen 1H -NMR-Daten^[3] (in $CDCl_3$, TMS als interner Standard, 60 MHz) für zwei Beispiele: (4a), $\tau = 2.78$ und 3.14 (H^{b}, dd), $J_{\text{hi}} = 8.5$ Hz; $\tau = 4.92$ (H^{c}, dd), $J_{\text{cd}} = 13$ Hz, $J_{\text{bc}} = 5.5$ Hz; $\tau = 5.28$ (H^{d}, dd), $J_{\text{bd}} = 9$ Hz; $\tau = 5.72$ (H^{a}, d), $J_{\text{ab}} = 7.5$ Hz; $\tau = 6.14$ (H^{b}, ddd); $\tau = 6.22$ ($3 H^{\text{g}}, \text{s}$); $\tau = 7.2$ ($4 H^{\text{e}}, \text{br. m}$); $\tau = 8.4$ ($2 H^{\text{f}}, \text{br. m}$). (4c), $\tau = 4.76$ (H^{c}, dq), $J_{\text{bc}} = 9$ Hz, $J_{\text{cd}} = 6.5$ Hz; $\tau = 5.52$ (H^{a}, d), $J_{\text{ab}} = 6$ Hz; $\tau = 6.58$ (H^{b}, dd); $\tau = 8.35$ ($3 H^{\text{d}}, \text{d}$); restliche Signale etwa wie bei (4a).

Die 1,4-Addition halten wir für ungewöhnlich, weil 1. die Nitrostyrole wie andere Oxidationsmittel die Li-Dithiane radikalisch dimerisieren könnten^[1b]; 2. hohe Ausbeuten bei