

Tetracyanäthylen reagiert mit (1) bei 20 °C zum Cyclobutan-derivat (2). Die beim Zusammengeben 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 [D₆]-DMSO nimmt die Intensität der Cyclopropylprotonen-Signale ab, was auf eine Umlagerung des (6) analogen Carboniumionen-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 [CH₂I₂, 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 C1' u. C1''), ≈ 9.8 (m/8H an C2', C3', C2'', C3''); 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. phys. 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.

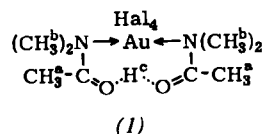
[5] R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964); Tetrahedron Letters 1968, 4497; F. Effenberger, Angew. Chem. 81, 386 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 306 (1969), dort weitere Lit.

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) schwererlösliche, kristalline Komplexe: H[AuCl₄(DMA)₂] (1a), gelb, Fp = 66 °C; H[AuBr₄(DMA)₂] (1b), dunkelrot, Fp = 79 °C. Diese Addukte sind außer in Wasser oder Alkoholen im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen H[AuHal₄] 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(C₄H₉)₃][AuCl₄] mit $\nu_{\text{NH}} = 3150$ cm⁻¹ ([DN(C₄H₉)₃][AuCl₄], $\nu_{\text{ND}} = 2395$ cm⁻¹), unwahrscheinlich. Hingegen deuten bis auf 200 cm⁻¹ verbreiterte Banden um 812 cm⁻¹ auf Brückenfrequenzen eines Protons entsprechend $-\text{CO} \cdots \text{H} \cdots \text{OC}-$ [1]. Die Formulierung (1) wird durch das Intensitätsverhältnis der ¹H-NMR-Signale H^a : H^b : H^c = 6 : 12 : 1 (H^c: Acetamid = 1 : 2) bestätigt; die δ_{H^c} -Werte (CDCl₃; 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. CH₂Cl₂, sind an einer Verringerung ausschließlich der δ_{H^c} -Werte durch konkurrierenden Protonenaustausch zu erkennen; dabei steigt δ_{H} (Methylen) von -1.88 auf etwa -10 ppm an.

Eingegangen am 15. September 1969 [Z 96]

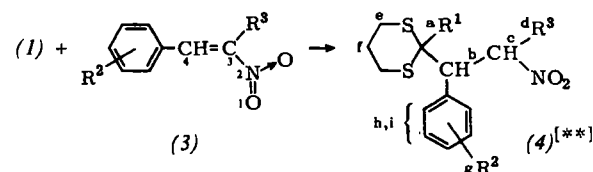
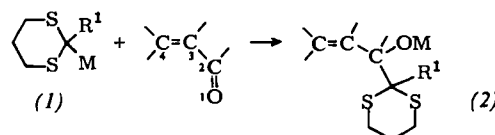
[*] Prof. Dr. M. Ziegler, Dipl.-Chem. P. Barth und Dr. H. Winkler
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[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	H	25	89.6–91.0
(b)	H	2,5-(CH ₃ O) ₂ -4-CH ₃	H	90	143.1–144.2
(c)	H	4-CH ₃ O	CH ₃	50	132.8–134.2
(d)	H	2,5-(CH ₃ O) ₂ -4-CH ₃	CH ₃	70	155.0–156.1
(e)	CH ₃	4-CH ₃ O	H	25	81.0–82.0
(f)	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O	H	90	93.1–94.2
(g)	C ₆ H ₅	2,5-(CH ₃ O) ₂	H	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 CDCl₃, TMS als interner Standard, 60 MHz) für zwei Beispiele: (4a), $\tau = 2.78$ und 3.14 (H^{b,i}/2d), J_{hi} = 8.5 Hz; $\tau = 4.92$ (H^c/dd), J_{cd} = 13 Hz, J_{bc} = 5.5 Hz; $\tau = 5.28$ (H^d/dd), J_{bd} = 9 Hz; $\tau = 5.72$ (H^a/d), J_{ab} = 7.5 Hz; $\tau = 6.14$ (H^b/ddd); $\tau = 6.22$ (3 H^g/s); $\tau = 7.2$ (4 H^e/br. m); $\tau = 8.4$ (2 H^f/br. m). (4c), $\tau = 4.76$ (H^c/dq), J_{bc} = 9 Hz, J_{cd} = 6.5 Hz; $\tau = 5.52$ (H^a/d), J_{ab} = 6 Hz; $\tau = 6.58$ (H^b/dd); $\tau = 8.35$ (3 H^d/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