

Die Sulfonylformamidine (3) (siehe Tabelle 1) zeigen im IR-Spektrum die erwarteten C=N- und SO₂-Banden. Im Gegensatz zu (1) und (2) sind bei (3) die N-Methylgruppen im NMR-Spektrum bei Zimmertemperatur äquivalent.

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (1)–(3).

Verb.	R	Fp (°C)	Ausb. (%)	v _{SO₂}	v _{CO} bzw. v _{C=N} (cm ⁻¹) (in KBr)
(1a)	C ₆ H ₅	119–120	67	1130, 1285	—
(1b)	p-CH ₃ —C ₆ H ₄	144–145	55	1130, 1290	—
(1c)	p-Cl—C ₆ H ₄	150–151	64	1130, 1290	—
(2a)	C ₆ H ₅	102–103	36	1140, 1287	1680
(2b)	p-CH ₃ —C ₆ H ₄	79–80	37	1143, 1296	1680
(2c)	p-Cl—C ₆ H ₄	104–105	46	1143, 1290	1680
(3a)	C ₆ H ₅	134–135,5	45	1135, 1265, 1297	1620
(3b)	p-CH ₃ —C ₆ H ₄	178–179	55	1140, 1290, 1300	1625
(3c)	p-Cl—C ₆ H ₄	146–148	50	1143, 1287, 1310	1630

Arbeitsvorschriften:

0,15 mol *N,N*-Dimethylthiocarbamylchlorid, 0,15 mol Natriumsulfinat, 200 ml Benzol und 200 ml Wasser werden 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Trocknen und Einengen der Benzolphase wird (1) aus Methanol/Aceton (9:1) umkristallisiert.

0,03 mol (1) werden in 200 ml Chloroform gelöst. Bei 0 °C leitet man ein O₃/O₂-Gemisch (6% O₃) ein, bis sich im austretenden Gasstrom O₃ nachweisen lässt. Nach dem Einengen wird (2) aus wasserfreiem Äthanol umkristallisiert. Bei langerem Stehenlassen zersetzen sich die Verbindungen.

0,04 mol (1) und 0,04 mol *N*-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid werden in 200 ml trockenem Benzol bis zum Ende der SO₂-Entwicklung unter Rückfluß erhitzt. Die Benzollösung wird nacheinander mit 2 N NaOH und Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und eingeengt. Das zurückbleibende (3) wird aus wasserfreiem Äthanol umkristallisiert.

Eingegangen am 8. Juli 1968 [Z 831]

[*] Lektor fil. lic. A. Senning, stud. scient. O. Nørgaard Sørensen und stud. scient. Ch. Jacobsen
Kemisk Institut, Aarhus Universitet
DK-8000 Århus C (Dänemark)

[1] H. Böhme u. K.-H. Meyer-Dulheuer, Liebigs Ann. Chem. 688, 78 (1965); vgl. M. Kobayashi, Bull. chem. Soc. Japan 39, 967 (1966).

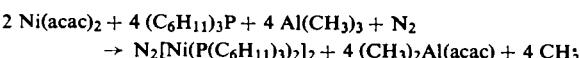
[2] G. Bulmer, Research (London) 7, S1 (1954); vgl. K. Schank, Liebigs Ann. Chem. 702, 75 (1967).

[3] A. Senning, Acta chem. scand. 18, 1958 (1965).

Fixierung von molekularem Stickstoff an Nickel(0)

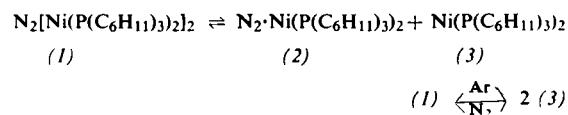
Von P. W. Jolly und K. Jonas [*]

Seit 1965 sind mehrere Komplexe von Übergangsmetallen (Ru^[1], Os^[2], Co^[3] und Ir^[4]) bekannt geworden, die molekularen Stickstoff als Liganden enthalten. Wir berichten über einen Stickstoff-Nickel(0)-Komplex, in dem zwei Nickelatome an ein Stickstoffmolekül gebunden sind. Setzt man Nickelacetylacetat bei –30 bis +20 °C in Gegenwart von Tricyclohexylphosphin und Stickstoff mit Trimethylaluminium um, so erhält man in ca. 40-proz. Ausbeute Bis[bis-(tricyclohexylphosphin)nickel]distickstoff in Form von dunkelroten Kristallen.



Das Stickstoffmolekül kann leicht durch andere Liganden, z.B. Olefine, Phosphine oder CO, verdrängt werden. Mit Äthylen oder den Isomeren des 1,5,9-Cyclododecatriens entstehen die bereits bekannten Bis(tricyclohexylphosphin)Ni-Olefin-Komplexe^[5]. Pro g-Atom Ni wird genau 1/2 mol N₂ freigesetzt.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol und die IR-Spektren zeigen, daß der Komplex (1) in der dunkelroten Lösung vermutlich im Gleichgewicht mit (2) und (3) steht.



Die Bande bei 2028 cm⁻¹ ist wahrscheinlich der NN-Valenzschwingung von (2) zuzuordnen; sie verschwindet, wenn man Argon durch die Lösung leitet. Die Lösung wird dabei gelb und zeigt dann eine Gefrierpunktterniedrigung, die darauf schließen läßt, daß das Gleichgewicht ganz nach rechts verschoben ist. Die gelbe Lösung absorbiert unter Rotfärbung N₂, und man erhält das Ausgangssystem zurück (Mol.-Gew. und Bande bei 2028 cm⁻¹).

(1) hat vermutlich folgende Struktur:



Eine Röntgenstrukturanalyse ist in Arbeit^[6] (Zelldaten: P₂1/n, a = 21,83 Å, b = 16,54 Å, c = 21,24 Å, β = 102,7°, Z = 4, d(röntg.) = 1,12, d(pykn.) = 1,13).

Arbeitsvorschrift:

In eine Lösung von 5 g Ni(acac)₂ (~ 20 mmol) und 12 g (~ 40 mmol) Tricyclohexylphosphin in 50 ml Toluol werden unter Rühren und Stickstoff-Einleiten bei –20 °C 2,2 ml Al(CH₃)₃ in 5 ml Toluol langsam eingetropft. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur kommen und röhrt 10 Std. weiter. Es fallen rote Kristalle aus, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet werden. Die Verbindung läßt sich aus Toluol unter Stickstoff umkristallisieren.

Eingegangen am 3. Juli 1968 [Z 827]

[*] Dr. P. W. Jolly und Dr. K. Jonas
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] A. D. Allen u. C. V. Senoff, Chem. Commun. 1965, 621; F. Bottomley u. S. C. Nyburg, ibid. 1966, 89; A. D. Allen, F. Bottomley, R. O. Harris, V. P. Reinsalu u. C. V. Senoff, J. Amer. chem. Soc. 89, 5595 (1967); D. E. Harrison u. H. Taube, ibid. 89, 5706 (1967); A. E. Shilov, A. K. Shilova u. Y. G. Borod'ko, Kinetika i Kataliz 7, 768 (1966); Chem. Abstr. 65, 19655b (1966); D. E. Harrison, E. Weissberger u. H. Taube, Science (Washington) 159, 320 (1968); A. Yamamoto, S. Kitazume u. S. Ikeda, J. Amer. chem. Soc. 90, 1089 (1968).

[2] A. D. Allen u. J. R. Stevens, Chem. Commun. 1967, 1147.

[3] A. Sacco u. M. Rossi, Chem. Commun. 1967, 313; A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu u. S. Ikeda, ibid. 1967, 79; A. Yamamoto, L. S. Pu, S. Kitazume u. S. Ikeda, J. Amer. chem. Soc. 89, 3071 (1967); A. Misono, Y. Uchida, T. Saito u. K. M. Song, Chem. Commun. 1967, 419; A. Misono, U. Uchida u. T. Saito, Bull. chem. Soc. Japan, 40, 700 (1967); J. H. Enemark, B. R. Davis, J. A. McGinnety u. J. A. Ibers, Chem. Commun. 1968, 96. [4] J. P. Collman u. J. W. Kang, J. Amer. chem. Soc. 88, 3459 (1966); J. P. Collman, M. Kubota, Y. Sun u. F. Vastine, ibid. 89, 169 (1967).

[5] K. Jonas, Dissertation, Universität Bochum, 1968.

[6] C. Krüger, unveröffentlicht.