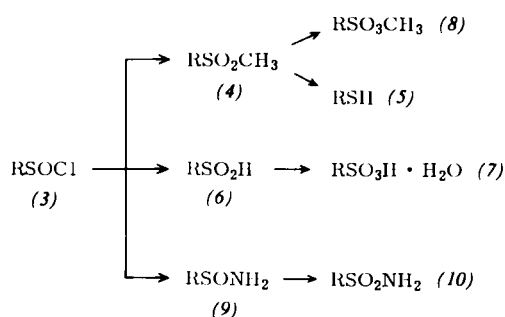


sich ferner zur Darstellung von Estern und Amiden der 1-Adamantan-sulfonsäure, die bisher noch nicht zugänglich waren. Dazu wird (3) mit Alkoholen bzw. Aminen zu den 1-Adamantan-sulfinsäure-Derivaten umgesetzt, die mit Kaliumpermanganat in siedendem Aceton in guten Ausbeuten oxidiert werden können. So ergibt die Oxidation von (4) in 85% Ausbeute 1-Adamantan-sulfonsäuremethylester (8) (farblose Kristalle,  $F_p = 113-114^\circ\text{C}$ ). 1-Adamantan-sulfonsäureamid (10) (farblose Nadeln,  $F_p = 197-198^\circ\text{C}$ ) erhält man analog in 95% Ausbeute, wobei 1-Adamantan-sulfon-



R = 1-Adamantyl

[\*] Prof. Dr. H. Stetter, Dr. M. Krause und  
Dipl.-Chem. W.-D. Last  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Templergraben 55

säureamid (9) durch Umsetzung von (3) mit konzentriertem Ammoniak (2 Std.,  $100^\circ\text{C}$ ) dargestellt wird (75% Ausbeute,  $F_p = 141-142^\circ\text{C}$ ).

1-Adamantan-sulfinsäurechlorid (3):

40 g  $\text{AlCl}_3$  und 200 ml  $\text{SOCl}_2$  versetzt man unter Feuchtigkeitsausschluß bei  $-15^\circ\text{C}$  innerhalb von 2 Std. mit 40,8 g Adamantan und rührt noch 1 Std. bei dieser Temperatur. Dann läßt man die klare Lösung auf Raumtemperatur kommen, zieht das überschüssige  $\text{SOCl}_2$  im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in 300 ml  $\text{CCl}_4$  auf und zersetzt vorsichtig mit Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Rückstand wird bei  $130-136^\circ\text{C}/3-4$  Torr destilliert, wobei die Chloradamantane im Vorlauf erscheinen. Ausbeute 47 g (72%,  $F_p = 42-44^\circ\text{C}$ ).

Eingegangen am 19. September 1968 [Z 879]

[1] H. Stetter, M. Schwarz u. A. Hirschhorn, Angew. Chem. 71, 429 (1959); Chem. Ber. 92, 1629 (1959); H. Stetter u. C. Wulff, Angew. Chem. 72, 351 (1960); Chem. Ber. 93, 1366 (1960); R. C. Fort u. P. v. R. Schleyer, Chem. Reviews 64, 277 (1964).

[2] M. Krause, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1967.

[3] H. Stetter u. C. Wulff, DBP 1101410 (29. Febr. 1960), Farbenfabriken Bayer; Chem. Abstr. 56, P 14120a (1962).

[4] H. G. Thomas, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1965.

[5] G. W. Smith u. H. D. Williams, J. org. Chemistry 26, 2207 (1961).

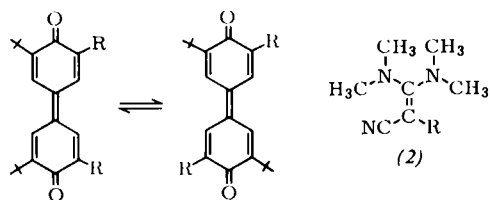
## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz zum Nachweis innermolekularer Rotationen

Von H. Kessler[\*]

Die Isomerisierungen an CC- und CN-Doppelbindungen wurden NMR-spektroskopisch verfolgt. Aus den temperaturabhängigen Spektren wurden die freien Aktivierungsenthalpien mit Tieftemperaturaufspaltungen und Koaleszenztemperaturen erhalten [1-5].

Die Rotation um die CC-Doppelbindung kann z.B. in Chinonmethiden [1] und *o*- sowie *p*-Diphenochinonen [2] über einen biradikalischen Übergangszustand verlaufen. Dies ist auch in *p*-Diphenochinonen des Typs (1) der Fall ( $\Delta G_{144^\circ\text{C}}^\ddagger = 23,6$  kcal/mol für  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) [3].



R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  (1)

Ein ionischer Mechanismus liegt dagegen bei der Rotation um die CC-Doppelbindung in Substanzen des Typs (2) vor [4].

[\*] Dr. H. Kessler  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] A. Rieker u. H. Kessler, Tetrahedron 24, 5133 (1968).

[2] H. Kessler u. A. Rieker, Tetrahedron Letters 1966, 5257.

[3] A. Rieker u. H. Kessler, unveröffentlicht.

[4] Vgl. in diesem Zusammenhang auch: G. Isakson, J. Sandström u. I. Wennerbeck, Tetrahedron Letters 1967, 2233; I. Shro, E. C. Taylor u. J. Bartulin, ibid. 1967, 3259.

Tabelle 1. Freie Aktivierungsenthalpien  $\Delta G_c^\ddagger$  für innermolekulare Rotationen in 1,1-Bisdimethylamino-2-cyanäthylenen (2).

(2)	R	$\Delta G_c^\ddagger$ (kcal/mol)			
		C-C	C-N [a]	C-N [b]	C-Aryl
(a)	CN	[c]	10,3	10,3	—
(b)	$\text{COC}_6\text{H}_5$	15,3	11,1	[d]	—
(c)	$\text{COOC}_2\text{H}_5$	13,5	13,9	[d]	—
(d)	$\text{C}_6\text{H}_5$	21,0	11,6	12,1	< 10
(e)	<i>p</i> -Cl- $\text{C}_6\text{H}_4$	20,1	11,8	12,3	< 10
(f)	<i>p</i> -Br- $\text{C}_6\text{H}_4$	20,2	12,0	12,4	< 10
(g)	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> CO- $\text{C}_6\text{H}_4$	17,8	12,9	13,2	10,3
(h)	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> - $\text{C}_6\text{H}_4$	16,2	13,9	13,8	10,9

[a] Methylgruppen bei tiefem Feld ausgewertet. — [b] Methylgruppen bei hohem Feld ausgewertet. — [c] Aus Symmetriegründen nicht NMR-spektroskopisch auswertbar. — [d] Das Signal der Dimethylaminogruppe bei hohem Feld spaltet bis  $-60^\circ\text{C}$  nicht auf.

Daneben werden auch Rotationshinderungen um beide CN-Einfachbindungen beobachtet (Tabelle 1).

Die  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte von (2d)–(2h) lassen sich mit den Hammettschen  $\sigma_p$ -Konstanten korrelieren, wobei man zwei  $\rho$ -Werte für die C-N-Rotationen erhält. Daraus wird auf einen unterschiedlichen elektronischen Effekt des *p*-Substituenten auf die *cis*- und die *trans*-Stellung geschlossen.

Die *syn-anti*-Isomerisierung in Phenylguanidinen (3) verläuft über einen linearen Übergangszustand (Inversion) [5]. Dies wird besonders deutlich, wenn man den sterischen Effekt zweier *o*-Substituenten im Phenylring von (3) mit dem Effekt in den Guanidiniumsalzen (4) vergleicht. In den Salzen ist das freie Elektronenpaar am Stickstoff durch die Protonierung fixiert und daher nur noch eine Rotation möglich. Der sterische Effekt erschwert die Rotation, aber er erleichtert die Inversion (Tabelle 2).

[5] H. Kessler, Tetrahedron Letters 1968, 2041.

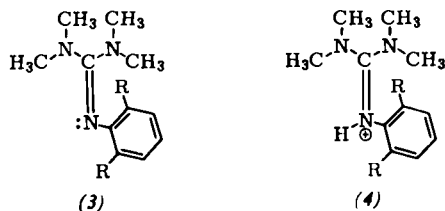


Tabelle 2. Freie Aktivierungsenthalpien  $\Delta G_c^\ddagger$  der *syn-anti*-Isomerisierung von (3) und der Rotation um C=N-Bindung in (4).

	R	Reaktion	$\Delta G_c^\ddagger$ (kcal/mol)
(3a)	H	Inversion	12,1
(3b)	CH <sub>3</sub>	Inversion	11,9
(4a)	H	Rotation	12,6
(4b)	CH <sub>3</sub>	Rotation	14,4

[Vortrag in der naturwissenschaftlich-technischen Akademie in Isny/Allgäu, am 24. Juli 1968] [VB 168]

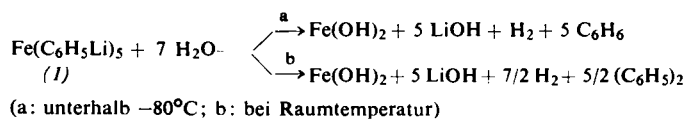
## Phenyllithium-Komplexe von Übergangsmetallen

Von Brigitte Sarry<sup>[\*]</sup>

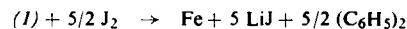
Durch Umsetzung von wasserfreien Übergangsmetallhalogeniden mit einer ätherischen Lösung von Phenyllithium können zwei Arten von metallorganischen Verbindungen entstehen.

Im Falle des Eisen(III)-chlorids erfolgt Reduktion zu Fe<sup>0</sup>, das fünf Moleküle Phenyllithium komplex bindet zu einer dem Pentacarbonyleisen allerdings nur formal analogen Verbindung Fe(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li)<sub>5</sub>. Diese in Benzol gut lösliche, schwarze, gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit außerordentlich empfindliche Substanz wird durch Wasser quantitativ zersetzt, wobei der Verlauf der Hydrolyse von den Umsetzungsbedingungen abhängt:

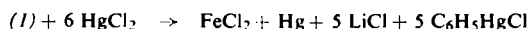
[\*] Prof. Dr. Brigitte Sarry  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135



Oxidation von (1) mit Jod greift nur an den Liganden an und verläuft unter Abscheidung elementaren Eisens nach



Bei Umsetzung von (1) mit Quecksilber(II)-chlorid zur Bestimmung der Phenylgruppen wird dagegen auch das Eisen oxidiert



Im Falle der Pentabromide von Niob, Tantal und Wolfram verläuft die Reduktion durch Phenyllithium dagegen nur bis zur Oxidationsstufe + 2 des Übergangsmetall. Die entstehenden Diphenylmetalle binden zusätzliches Phenyllithium zu Neutralkomplexen der allgemeinen Formel



Die IR-Spektren zeigen, daß die Phenylgruppen mit dem Zentralatom über  $\sigma$ -Bindungen verknüpft sind.

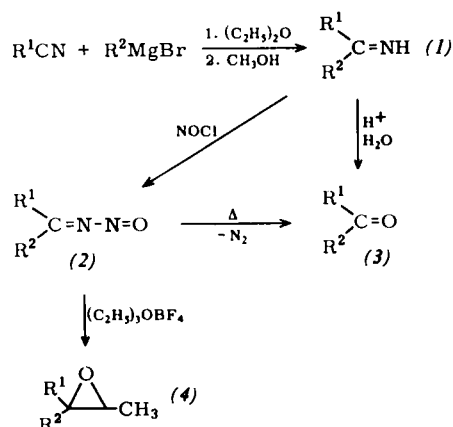
Aus vergleichenden Untersuchungen verschiedener Reaktionen, die unter denselben Bedingungen einerseits mit den Phenyllithium-Komplexen, andererseits mit reinem, in fester Form solvatrei isoliertem Phenyllithium durchgeführt wurden, lassen sich Rückschlüsse auf die Art der Bindung des Phenyllithiums an das Übergangsmetallatom ziehen. Die Oxidation von Phenyllithium mit trockenem Sauerstoff führt in ätherischer Lösung zu Phenol und Biphenyl; im festen Zustand entstehen daneben noch *o*-, *p*- und in geringen Mengen *m*-Terphenyl. Nach Umsetzung von Phenyllithium mit Benzophenon und anschließender Hydrolyse ist als einziges Reaktionsprodukt Triphenylmethanol nachzuweisen.

Im Gegensatz dazu wird bei den entsprechenden Umsetzungen der Phenyllithium-Komplexe in allen Fällen Triphenyl als wesentliches Reaktionsprodukt neben Biphenyl und in einigen Fällen etwas *o*-Terphenyl gebildet. Daraus ist zu schließen, daß in den Komplexen das Phenyllithium in *ortho*-Stellung zum Lithium an das Übergangsmetall gebunden wird.

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 20. Juni 1968] [VB 172]

## RUNDSCHAU

**N-Nitrosoketimine** (*N*-Nitroso-alkylidenamine) (2) synthetisierten C. J. Thoman und I. M. Hunsberger aus Nitrilen und Grignardverbindungen; die erhaltenen Alkylidenamine (1) wurden anschließend mit NOCl zu (2) umgesetzt. Beispiele: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, blau, Fp = 50–53 °C (25 % Ausbeute); R<sup>1</sup> = *p*-Tolyl, R<sup>2</sup> = *o*-Tolyl, purpurrot, Fp = 43 °C (68 %);



R<sup>1</sup> = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = *o*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, purpurrot, Fp = 69 bis 71 °C (76 %). Einige Nitrosoketimine konnten nur in Lösung erhalten werden. Die Verbindungen mit sperrigen Substituenten oder – bei den Derivaten des Benzophenons – mit elektronenanziehenden Substituenten sind stabiler als die anderen. Die Zersetzung zum Keton (3) verläuft nach der ersten Ordnung. Einige Nitrosoketimine lassen sich von Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat unter Acetaldehyd-Entwicklung in Oxirane (4) überführen. / J. org. Chemistry 33, 2852 (1968) –Kr. [Rd 915]

**Einige Reaktionen der Spezies C<sub>4</sub>** beschreiben R. F. Harris und P. S. Skell. Kleine Mengen C<sub>4</sub> sind im Kohlenstoffdampf enthalten, der mit einem Hochvakuum-Lichtbogen erzeugt werden kann. Bei der gemeinsamen Kondensation des Dampfes und eines der wasserstoffhaltigen Substrate Hexan, *cis*-2-Pentan, *tert*-Butylchlorid, Methanol, Äthanol, 1- und 2-Propanol sowie *tert*-Butanol auf einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Oberfläche erhält man aus jedem Substrat eine Mischung von 1-Butin, 1,2- und 1,3-Butadien sowie 1-Buten-3-in (Vinylacetylen). Nur bei den Versuchen mit Penten und *tert*-Butanol konnte kein Vinylacetylen nachge-