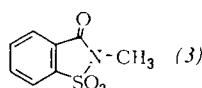


Die Umsetzung (1)→(2) wird unter den Bedingungen der Schmidt-Reaktion durchgeführt. Polyphosphorsäure ist als saurer Katalysator und gleichzeitig als Lösungsmittel am besten geeignet. Toluol, Chlorbenzol, Dichloräthan und andere Lösungsmittel können mitverwendet werden.

Die Sulfoxide (1) lassen sich aus den Sulfiden durch Oxidation mit Natriumperjodat gewinnen.

Das neue Ringsystem ist chemisch außerordentlich stabil. Heiße, konzentrierte Schwefelsäure lässt z. B. (2a) ebenso unverändert wie 48 Std. Kochen mit 1N äthanolischer KOH.

Die Carbonylfrequenzen der Verbindungen (2) (1675 bis 1686 cm^{-1}) sind im Vergleich zur C=O-Frequenz des 2-Methyl-3-oxo-1,2-dihydrobenzothiazol-1,1-dioxids (3) (1730 cm^{-1}) bemerkenswert niedrig.



Die typischen Sulfoximin-Banden (NSO-Frequenzen) liegen etwa wie bei den *N*-Alkyl-diphenyl-sulfoximinen^[3]. Die UV-Spektren von (3) und z. B. (2a) sind ähnlich; (3)(CH₃OH): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 295$ (905); 285; 253 nm; (2a)(CH₃OH): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 294.5$; 285 (1300); 278.5 nm.

1-Methyl-3-oxo-benzof[d]isothia(iv)-azol-1-oxid (2a)

In ein Gemisch aus 500 g 85proz. Phosphorsäure und 250 g Phosphorpentoxid trägt man 99 g (0.5 mol) 2-Methylsulfinylbenzoësäure-methylester (1a) ein und erwärmt auf 80°C. Bei

	R ²	R ³	R ⁴	(1) [a] Fp (°C)	Ausb. (%)	(2) Fp (°C)	Ausb. (%)	IR (cm ⁻¹) in KBr NSO
(a)	CH ₃	H	H	66–67	88	210–211	85	1227, 1124, 995
(b)	n-C ₄ H ₉	H	H	ölig	80 [b]	119	14	1247, 1220, 1124, 980
(c)	C ₆ H ₅	H	H	84–85	68	127–128	37	1232, 1205, 1105, 970
(d)	CH ₃	Cl	H	86	70	194	23	1235, 1205, 1124, 985
(e)	CH ₃	Cl	Cl	ölig	84 [b]	215	15	1245, 1227, 1000

[a] R¹ ≈ CH₃

[b] Am Rohprodukt bestimmt.

dieser Temperatur versetzt man unter kräftigem Rühren im Verlauf von 2 Std. portionsweise mit 39 g (0.6 mol) Natriumazid. Nach der Zugabe röhrt man noch 4 Std. bei der gleichen Temperatur, kühl ab, verdünnt mit 500 ml Wasser, neutralisiert mit wässriger Kalilauge und saugt das Reaktionsprodukt ab. Ausbeute: 77 g (85%) (2a), farblose Kristalle aus Wasser.

Eingegangen am 26. November 1970 [Z 307]

[*] Dr. P. Stoss und Dr. G. Satzinger
Gödecke AG, Abt. Forschung und Entwicklung
78 Freiburg, Postfach 569

[1] F. Misani, T. W. Fair u. L. Reiner, J. Amer. Chem. Soc. 73, 459 (1951).

[2] J. K. Whithead u. H. R. Bentley, J. Chem. Soc. 1952, 1572.

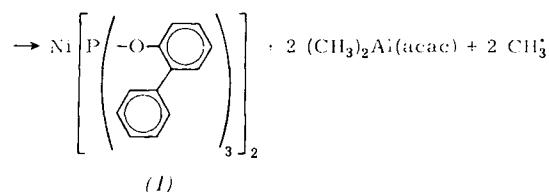
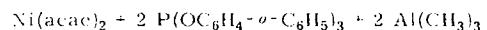
[3] G. Satzinger u. P. Stoss, Arzneimittelforsch. 20, 1214 (1970).

Bis(tri-2-biphenylphosphit)nickel

Von M. Englert, P. W. Jolly und Günther Wilke^[*]

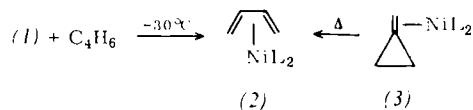
In Fortsetzung unserer Untersuchungen an koordinativ ungesättigten Nickelkomplexen^[1–3] berichten wir über die Darstellung sowie Reaktionen von Bis(tri-2-biphenylphosphit)nickel (1).

Wie bekannt, bildet sich bei der Reduktion von Bis(2,4-pentandionato)nickel (II) (Nickel-acetylacetonat, Ni(acac)₂) in Gegenwart von Tri-2-biphenylphosphit (L) mit einem großen Überschuß an Trimethylaluminium L₂Ni(CH₃)₂^[4]. Mit stöchiometrischen Mengen Trimethylaluminium verläuft die Umsetzung jedoch nach

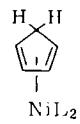


(1) läßt sich in 90% Ausbeute als orangefarbenes Pulver isolieren.

Die Reaktion von (1) mit Monoolefinen unter Bildung entsprechender Oleinkomplexe^[5] wie auch die Aufnahme von zwei Molekülen Kohlenmonoxid unter Bildung von L₂Ni(CO)₂ bestätigen das Vorliegen der Verbindung L₂Ni. In Lösung (Toluol) dissoziert (1) und zeigt die erwartete katalytische Aktivität gegenüber Butadien^[6]. Führt man diese Reaktion unterhalb Raumtemperatur durch, so kann man den Butadienkomplex (2) isolieren. (2) entsteht weiterhin durch thermische Umlagerung des Oleinkomplexes (3), der aus (1) und Methylencyclopropan erhalten wird.



Bei Einwirkung von (1) trimerisiert Allen unter Bildung von 1,2,4-Trimethylcyclohexan (4) und Ausbildung eines C₉-Bis- π -allylnickel-L-Systems, während aus Dimethylallen ein Komplex eines offenkettigen Dimeren erzeugt wird.



Die Reaktion von (1) mit Cyclopentadien ergibt den Komplex (5), der im Gegensatz zum analogen Bis(tricyclohexylphosphinan)nickel-Derivat^[3] keine Tendenz zur Bildung eines Cyclopentadienyl-hydrido-nickel-Komplexes zeigt. Dies gilt auch für die Reaktion mit Essigsäure, wobei sich unter gleichzeitiger Entwicklung eines Äquivalents Wasserstoff L₂Ni⁺OC(O)CH₃ darstellen läßt.

[*] Dipl.-Chem. M. Englert, Dr. P. W. Jolly und Prof. Dr. G. Wilke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] P. W. Jolly u. K. Jonas, Angew. Chem. 80, 705 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 731 (1968).

[2] P. W. Jolly u. K. Jonas, 4th Int. Conf. Organometal. Chem., Bristol 1969, S. 8.

[3] K. Jonas u. G. Wilke, Angew. Chem. 81, 534 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 519 (1969).

[4] G. Wilke u. G. Herrmann, Angew. Chem. 78, 591 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 581 (1966).

[5] G. Wilke u. G. Herrmann, Angew. Chem. 74, 693 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 549 (1962).

[6] P. Heimbach, P. W. Jolly u. G. Wilke, Advan. Organometal. Chem. 8, 29 (1970).

Phosphane mit geringerem Raumanspruch als L addieren sich an (1) unter Ausbildung gemischter Phosphankomplexe; z. B. ergibt so Tricyclohexylphosphan die hellrote Verbindung $L_2NiP(C_6H_{11})_3$, die auch aus Bis(tricyclohexylphosphan)nickel und Tri-2-biphenylylphosphit darstellbar ist.

Versuche, andere Bis(Ligand)nickel-Komplexe herzustellen, sind bisher erfolglos geblieben. Wir führen die Stabilität von (1) auf sterische Faktoren und insbesondere auf die Abschirmung des zentralen Nickelatoms durch die sechs o-Phenyl-Gruppen zurück, wie sich deutlich an Molekülmodellen erkennen läßt.

Arbeitsvorschift:

$Al(CH_3)_3$ (20 mmol) in Pentan wird bei $\sim 60^\circ C$ zu einer Lösung von $Ni(acac)_2$ (5.1 mmol) und Tri-2-biphenylylphosphit (10.2 mmol) in Äther (200 ml) getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Mischung 14 Std. gerührt, der orangefarbene Niederschlag abfiltriert und mit Äther gewaschen: Ausbeute > 90%.

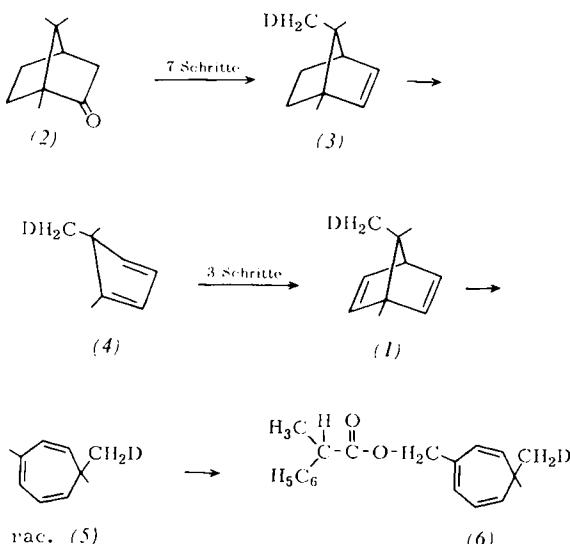
Eingegangen am 19. November 1970 [Z 312]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chirales Bornadien: Synthese und Umlagerung

Von M. R. Willcott III und C. J. Boriak^[*]

Bornadien (1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien) wird durch Gasphasenpyrolyse bei $220-300^\circ C$ in 3,7,7-Trimethyltropiliden (3,7,7-Trimethyl-1,3,5-cycloheptatrien) und p-Cymol umgewandelt. Das Trimethyltropiliden bildet sich dabei in einer Reaktion erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten $k = 10^{13.94} e^{-40.6/RT} s^{-1}$. Da sich aus diesen Parametern nichts Genaues über den Mechanismus ableiten läßt, wurde die Zersetzung des chiralen (-)-(*R*)-8-Deutero-bornadiens (1) untersucht. Diese chirale Verbindung ließ sich aus (+)-Campher (2) in elf Schritten in guter Gesamtausbeute gewinnen. Der Schritt in dieser Synthese, bei dem eine Racemisierung am wahrscheinlichsten schien – die Umwandlung von [D]-Bornylem (3) in [D]-1,5,5-Trimethylcyclopentadien (4) – wurde anhand des Auftretens von Deuterium in der allylischen Methylgruppe verfolgt. In einem späteren Stadium der Synthese wurde die optische Reinheit des [D]-Bornadiens (1) NMR-spektroskopisch durch Intensitätsvergleich der Signale der CH_3 - und CH_2D -Gruppen ermittelt. Das erhaltene [D]-Bornadien war demnach zu 82% enantiomerenrein.



Die Gasphasenpyrolyse dieses [D]-Bornadiens führte zu einem [D]-Trimethyltropiliden (5) von unbekannter optischer Reinheit. Nach mehreren erfolglosen Versuchen, seine optische Reinheit festzustellen, fanden wir, daß es sich in den Ester (6) der optisch reinen Hydratropasäure umwandeln läßt, in dem

die beiden 7-Methylgruppen diastereotop sind. Die Bestimmung des Deuteriumgehaltes der Methylgruppen aus jeder der Methylenresonanzen erlaubte uns den Schluß, daß das [D]-Trimethyltropiliden (5) racemisch ist.

Die Umlagerung muß entweder über einen symmetrischen Übergangszustand oder eine symmetrische, energiereiche Zwischenstufe verlaufen. Möglicherweise kann man das p-Cymol zur Entscheidung zwischen diesen Alternativen heranziehen.

[GDCh-Ortsverband Marburg, am 4. Dezember 1970]
[VB 262]

Die Beeinflussung der Massenspektren von Organometallkomplexen durch die Art des gebundenen Metallions

Von Herbert Budzikiewicz^[*]

Das Fragmentierungsverhalten analoger organischer Verbindungen, die sich nur durch die Natur eines Heteroatoms unterscheiden, wird von eben diesem Heteroatom beeinflußt. Ähnlich differieren auch die Abbaureaktionen von Organometallkomplexen und unkomplexierten Liganden. Das Verhalten im Massenspektrometer hängt u. U. auch von der Art des gebundenen Metalls ab. Hierfür wird eine Reihe von Faktoren verantwortlich gemacht, wie

- Art der Bindung (bei Metallocenen),
- Lokalisierung der Ladung im Molekül-Ion am Liganden oder am Metall (bei Benzoltricarbonyl-chrom-Derivaten und Pentadionaten),
- mögliche Wertigkeitsänderung des gebundenen Metalls (bei Pentadionaten),
- sterische Faktoren.

Zur Untersuchung der Bedeutung dieser Faktoren wurden Porphyrinkomplexe sowie Modellverbindungen herangezogen. Einfach substituierte Porphinderivate fragmentieren – sowohl von M^+ als auch von M^{2+} ausgehend – bevorzugt so, daß Tochter-Ionen mit gerader Anzahl Elektronen entstehen. Diese Zerfallsweise bleibt auch bei allen untersuchten Metallkomplexen erhalten, was darauf schließen läßt, daß die positive Ladung und damit die Radikalstelle im Molekül-Ion durch das π -System des Aromaten und nicht durch das komplexierte Metall stabilisiert wird, so daß auch mögliche Wertigkeitsänderungen keinen wesentlichen Beitrag liefern können. Dies bestätigt auch der Befund, daß das Fragmentierungsverhalten der analog gebauten Metallkomplexe des 2-Butyl-8-hydroxychinolins, das sich durch ein weniger ausgedehntes π -System vom

[*] Prof. Dr. M. R. Willcott und Dr. C. J. Boriak
Universität Houston, Texas 77004 (USA)
z. Z. Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Postfach 6380

[*] Prof. Dr. H. Budzikiewicz
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47