

wart von Hünig-Base^[3] unter Eliminierung der C₂H₅O-Gruppe zu Produkten vom Typ (8). Die Verbindungen (8a) und (8b) sind mit Phenafulvenen^[5] iso- π -elektronisch (Tabelle 2).

Tabelle 2. Physikalische Daten der Verbindungen (6) bis (8).

	X	Fp [°C]	Ausb. [%]	Farbe
(6a)	(NC) ₂ C	249–250	55	rot
(6b)	p-CH ₃ —C ₆ H ₄ —N	158–159	18	hellgelb
(6c)	C ₆ H ₅ —N	119–120	17	hellgelb
(6d)	p-H ₅ C ₂ O ₂ C—C ₆ H ₄ —N	182–183	34	gelb
(6e)	p-Cl—C ₆ H ₄ —N	184–185	48	gelb
(6f)	p-Br—C ₆ H ₄ —N	204–205	37	gelb
(6g)	p-NC—C ₆ H ₄ —N	184–185	35	gelb
(6h)	p-O ₂ N—C ₆ H ₄ —N	203–204	52	gelb
(6i)	C ₆ H ₅ —CO—NH—N	237–238	54	gelb
(6k)	3-Pyridyl-CO—NH—N	226–227	54	gelb
(6l)	C ₆ H ₅ —CH ₂ —CO—NH—N	201–202	26	gelb
(6m)	NC—CH ₂ —CO—NH—N	228–229	53	gelb
(6n)	C ₆ H ₅ —NH—N	134–135	49	gelb
(6o)	p-O ₂ N—C ₆ H ₄ —NH—N	234–235	36	violett
(6p)	3,5-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ —NH—N	280–281	51	violett
(7)		130–132	39	violett
(8a)	(NC) ₂ C	279	16	rot-violett
(8b)	2,4,6-Trioxoperhydro-1,3-diazin-5-yldien	266–267	96	schwarz-rot
(8c)	C ₆ H ₅ —CO—NH—N	256–257	79	rot-gelb
(8d)	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ —NH—N	270–271	92	violett

Arbeitsvorschriften

Synthese von (3): 1 mol (2) wird in 3.5 Liter 90proz. Essigsäure gelöst und auf 75°C erwärmt. Man tropft 1 mol Br₂ in 2.4 Liter 90proz. Essigsäure hinzu, röhrt 30 min bei 75°C, gießt die abgekühlte Lösung in 15 Liter H₂O und kristallisiert den Niederschlag von (3) nach Trocknen aus Methanol um; Ausbeute 90 %, Fp=116–117°C.

Synthese von (4a): 0.653 mol (3) werden mit 640 ml SOCl₂ unter Rückfluß erhitzt (1 h). Man entfernt überschüssiges SOCl₂, löst den Rückstand in 4.18 Liter wasserfreiem CH₂Cl₂, kühlt auf –10°C, trägt portionsweise 0.848 mol AlCl₃ ein, röhrt die Mischung 3 h bei –5°C, gibt 60 g Na₂SO₄·10 H₂O zu, röhrt weitere 4 h bei –5°C, versetzt mit H₂O, wäscht dreimal mit NaHCO₃-Lösung, trocknet die CH₂Cl₂-Lösung über MgSO₄, entfernt das CH₂Cl₂ und kristallisiert den Rückstand (orange-gelbe Nadeln) aus Essigester um; Ausbeute 84 %, Fp=108–110°C. Man erhitzt 0.0754 mol der so gewonnenen Substanz mit 0.468 mol Chloranil in 1,5 Liter tert-Butanol 3 h unter Rückfluß, filtriert, entfernt das tert-Butanol, löst den Rückstand in CHCl₃, wäscht die Lösung viermal mit H₂O, viermal mit 5proz. NaOH und zweimal mit H₂O und trocknet über MgSO₄. Beim Entfernen des CHCl₃ hinterbleiben orangefarbene Kristalle, die man aus Essigester umkristallisiert; Ausbeute 75 %, Fp=163–164°C.

Synthese von (5a): 1.89 mmol (4a) werden in 5 ml wasserfreiem Dichlorethan bei 35 bis 40°C mit 1.89 mmol Triethyloxonium-tetrafluoroborat unter Röhren versetzt. Man röhrt die tief rubin-rote Lösung 20 min, kühlt auf 0°C, gibt wasserfreien Ether zu, wobei (5a) als schwarz-rotes, feinkristallines Salz ausfällt, das sofort zu Folgereaktionen eingesetzt wird. Ausbeute 70 bis 80 %.

Synthese von (5b): 1.91 mmol (4b)^[4] in 4 ml wasserfreiem Dichlorethan werden bei 35 bis 40°C mit 1.91 mmol Triethyloxonium-tetrafluoroborat unter Röhren versetzt. Nach 1 h fällt man mit wasserfreiem Ethanol das orange-rote Salz (5b) aus. Ausbeute 71 %, Fp=160–162°C.

Synthese von (6a): Zur Lösung von 1.89 mmol (5a) in 10 ml wasserfreiem CH₃CN werden bei Raumtemperatur unter Röhren 1.89 mmol CH₂(CN)₂ gegeben. Man fügt 3.78 mmol

Hünig-Base zu, röhrt 1 h und hält über Nacht bei –15°C. Es bilden sich rote Kristalle, Ausbeute 55 %.

Synthese von (8a): 1 mmol (5b) und 1 mmol Mononatrium-malonsäuredinitril werden in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran 24 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel und chromatographiert mit Benzol in einer mit Kieselgel 60 (Merck) gefüllten Säule. Aus dem Eluat erhält man beim Abdampfen des Benzols (8a) mit 16 % Ausbeute.

Eingegangen am 30. August 1976,
in veränderter Fassung am 4. Oktober 1976 [Z 569]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 3216-47-5 / (2): 26461-80-3 / (3): 10245-72-4 / (4a): 60788-83-2 / (4b): 10245-71-3 / (5a): 60788-85-4 / (5b): 60788-87-6 / (6a): 60788-88-7 / (6b): 60788-89-8 / (6c): 60788-90-1 / (6d): 60788-91-2 / (6e): 60788-92-3 / (6f): 60788-93-4 / (6g): 60788-94-5 / (6h): 60788-95-6 / (6i): 60788-96-7 / (6k): 60788-97-8 / (6l): 60788-98-9 / (6m): 60788-99-0 / (6n): 60789-00-6 / (6o): 60789-01-7 / (6p): 60789-02-8 / (7): 60789-03-9 / (8a): 60789-04-0 / (8b): 60789-05-1 / (8c): 60789-06-2 / (8d): 60789-07-3 / Triethyloxoniumtetrafluoroborat: 368-39-8.

[1] Nach Vorträgen von R. Neidlein in Haifa, Hamburg, Heidelberg, Jerusalem, Rehovot und Tel-Aviv.

[2] E. Campagne u. E. S. Neiss, J. Heterocycl. Chem. 2, 231 (1965); P. Cagniant, Bull. Soc. Chim. Fr. 1949, 382; F. F. Blieke u. G. Sheets, J. Am. Chem. Soc. 70, 3768 (1948); S. Avakian, J. Moss u. G. J. Martin, ibid. 70, 3075 (1948).

[3] S. Hünig u. E. Wolff, Justus Liebigs Ann. Chem. 732, 7 (1970).

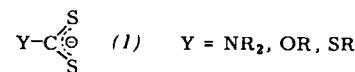
[4] D. G. Hawthorne u. Q. N. Porter, Aust. J. Chem. 19, 1909 (1966).

[5] Siehe z. B. S. Hünig u. E. Wolff, Justus Liebigs Ann. Chem. 732, 26 (1970).

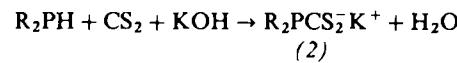
Bis(diorganylphosphinodithioformato-S,P)nickel(II)-Komplexe – neuartige Vierring-Chelate^[**]

Von Jürgen Kopf, Rudolf Lenck, Sigurjon N. Olafsson und Reinhard Kramolowsky^[+]

Substituierte Dithioformiat-Ionen des Typs (1) bilden mit vielen Elementen eingehend untersuchte^[11] Vierring-Chelate, in denen sie mit beiden S-Atomen koordinieren. Eine Chelatbildung mit dem Donoratom des Restes Y und einem S-Atom wurde diskutiert, aber nicht eindeutig nachgewiesen^[2].



Als neue Liganden des Typs (1) stellten wir aus sekundären Phosphanen und Kohlenstoffdisulfid in Gegenwart von wäßrigem Kaliumhydroxid^[3] die Phosphinodithioformate (2) dar^[4].



(a): R=C₆H₅^[4]

(b): R=cyclo-C₆H₁₁

(c): R=C₆H₅CH₃

Mit Nickel(II)-Salzen reagieren die Salze (2) zu unpolaren, diamagnetischen Bis(chelaten) (3) der Zusammensetzung [Ni(S₂CPR₂)₂]^[4, 5, 10].

[+] Dr. J. Kopf, Dr. R. Lenck, Dr. S. N. Olafsson, Dr. R. Kramolowsky^[+]
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Korrespondenzautor.

[**] Wir danken Professor Weiß und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung des Diffraktometers.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Komplexe (3).

Farbe	Fp (Zers.) [°C]	IR (KBr) νC=S [cm ⁻¹]
(3a)	orange	198-202 [a]
(3b)	rot	206-209 [b]
(3c)	rostrot	153-156 [c]

[a] In Dibrommethan gelöst und mit Ether gefüllt.

[b] Aus Benzol.

[c] Aus Dibrommethan/Aceton.

Wir fanden nun, daß in diesen Komplexen das Anion von (2) als P,S-gebundener Chelatligand auftritt, denn sie reagieren in organischen Solventien im Gegensatz zu (2)^[4] bei Raumtemperatur nicht mit Schwefel^[6], und auch die hochfrequente Lage einer näherungsweise als C=S-Valenzschwingung zu interpretierenden Bande in den IR-Spektren (vgl. Tabelle 1) weist auf diese Struktur hin.

Den Beweis lieferte die Röntgen-Strukturanalyse von (3b), die basierend auf 2121 signifikanten Reflexen nach üblichen Methoden gelöst und bis zu einem R-Wert von 0.072 verfeinert wurde. (3b) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P1 mit a=1073.9, b=1124.5, c=1448.3 pm; $\alpha=90.58^\circ$, $\beta=91.12^\circ$, $\gamma=116.94^\circ$; Z=2. Das Nickelatom bildet ein Inversionszentrum und ist planar von zwei jeweils trans-ständigen P- und S-Atomen umgeben (Abb. 1).

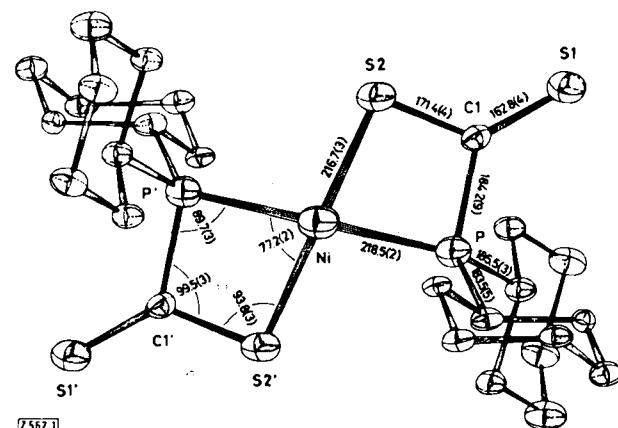
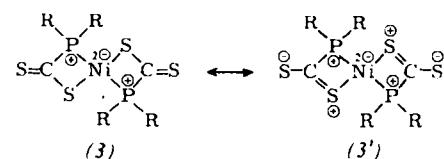


Abb. 1. Molekülstruktur des Bis(chelats) (3b) mit wichtigen Bindungslängen [pm] (rechte Seite) und wichtigen Bindungswinkeln [°] (linke Seite); in Klammern Standardabweichungen.

Die exocyclische C—S-Bindung ist signifikant länger als im Thioformaldehyd ($r_{C-S} = 161.1$ pm)^[7], der endocyclische C—S-Abstand ist kürzer als der für $C(sp^2)$ —S-Einfachbindungen abgeleitete Wert ($r_{C-S} = 176$ bis 178 pm)^[8], was zusammen für ein merkliches Gewicht auch der Grenzstruktur (3') spricht.



Die Ni—S- und die Ni—P-Bindungslängen sind deutlich kürzer als in allen bisher untersuchten Vierring-Chelaten mit NiS_4 -Gerüst ($r_{Ni-S} = 218$ bis 224 pm)^[1b] bzw. planaren Nickel(II)-Komplexen mit trans-NiP₂X₂-Koordination ($r_{Ni-P} = 225$ bis 238 pm; X=Cl, Br)^[9].

Arbeitsvorschriften:

Kalium-diorganylphosphinodithioformate (2): Alle Arbeiten werden unter N_2 -Atmosphäre ausgeführt. 30 mmol sekundäres

Phosphan und 30 mmol Kohlenstoffdisulfid in 25 ml Tetrahydrofuran (THF) werden mit der stöchiometrischen Menge gesättigter wäßriger Kaliumhydroxidlösung 15 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Nach Einengen der THF-Lösung und Zugabe von Ether [bei (2c) von n-Hexan] scheidet sich (2) in hellrosa bis roten, feinen Kristallen ab. Ausbeute 80 bis 85 %.

Bis(diorganylphosphinodithioformato-S,P)nickel(II)-Komplexe (3): Eine unter N_2 -Atmosphäre bereitete Lösung von 10 mmol (2) [bei (2a) in je 25 ml Aceton und Ether, bei (2b) in 25 ml Aceton, bei (2c) in 20 ml THF/75 ml Ether] tropft man zu 5 mmol $Ni(NO_3)_2(H_2O)_6$ in 50 ml Aceton [bei (2a) in je 40 ml Aceton und Ether]. Der abgeschiedene feinkristalline Komplex (3) wird abgesaugt, gründlich mit Wasser und Aceton gewaschen und wie in Tabelle 1 angegeben umkristallisiert. Ausbeute 75 bis 85 %.

Für alle Verbindungen (2) und (3) liegen korrekte Analysewerte vor.

Eingegangen am 23. September 1976 [Z 562]

CAS-Registry-Nummern:

(3a), Salzform: 21940-86-3 / (3a), Koordinationsform: 60746-38-5 /

(3b), Salzform: 60746-30-7 / (3b), Koordinationsform: 60746-37-4 /

(3c), Salzform: 60746-31-8 / (3c), Koordinationsform: 60746-39-6.

- [1] a) D. Coucouvanis, Progr. Inorg. Chem. 11, 233 (1970); b) R. Eisenberg, Progr. Inorg. Chem. 12, 295 (1970).
- [2] L. Cambi u. A. Cagnasso, Atti Accad. Naz. Lincei 13, 809 (1931); B. J. McCormick, R. I. Kaplan u. B. P. Stormer, Can. J. Chem. 49, 699 (1971), vermuten, daß die von ihnen aus Aziridinnickel-Komplexen mit CS_2 erhaltenen Verbindungen N,S-koordinierte Dithiocarbamate enthalten, ohne dies zwingend zu beweisen.
- [3] R. Lenck, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1968. Die Verwendung von Triethylamin oder Kaliumphenolat an Stelle von Kaliumhydroxid beschreiben O. Dahl, N. C. Gelting u. O. Larsen, Acta Chem. Scand. 23, 3369 (1969).
- [4] R. Kramolowsky, Angew. Chem. 81, 182 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 202 (1969).
- [5] Die von L. Malatesta, Gazz. Chim. Ital. 77, 518 (1947), beschriebene Reaktion von Diethylphosphan und CS_2 mit Ni(II)-Salzen liefert unter den angegebenen Bedingungen nicht den postulierten Komplex (3), R=Et, sondern ein Gemisch, aus dem bisher Bis(diethylthiophosphinodithioformato)nickel(II) isoliert wurde: R. Kramolowsky u. R. Lenck, noch unveröffentlicht.
- [6] (3b) und (3c) reagieren mit S_8 selbst nicht in siedendem Toluol bzw. CH_2Br_2 ; (3a) zerfällt beim Stehenlassen oder Erwärmen ohne oder mit S_8 in organischen Solventien.
- [7] D. R. Johnson, F. X. Powell u. W. H. Kirchhoff, J. Mol. Spectrosc. 39, 136 (1971).
- [8] G. F. Gasparri, M. Nardelli u. A. Villa, Acta Crystallogr. 23, 384 (1967).
- [9] P. L. Bellon, V. Albano, V. D. Bianco, F. Pompa u. V. Scatturin, Ric. Sci. 33, 1213 (1963); W. S. Sheldrick u. O. Stelzer, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 926.
- [10] Anmerkung bei der Korrektur (16. Oktober 1976): (3b) wurde inzwischen auch von F. G. Moers, D. H. Thewissen u. J. J. Steggerda, Universität Nijmegen, aus $NiCl_2(H_2O)_6$, Dicyclohexylphosphan und CS_2 in Gegenwart von Triethylamin dargestellt. F. G. Moers, persönliche Mitteilung.

Photoisomerisierung und Photospaltung von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen^[**]

Von Gerd Kaupp und Ernst Jostkleigrew^{*}

Weder durch einfache noch durch variationsfähige theoretische Betrachtungen gelingt es, die wenig übersichtlichen und

[*] Doz. Dr. G. Kaupp
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg
stud. ref. E. Jostkleigrew
Rottweilgymnasium
Lessingstraße 16, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. H. Fritz (Ciba-Geigy AG, Basel) danken wir für ¹³C-NMR-Spektren.