

Zusammensetzung und Struktur der Komplexe wurden durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren sowie eine Röntgen-Strukturanalyse an (3c) [5] gesichert (vgl. Abb. 1). Sowohl ^1H - als auch ^{11}B -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen die Äquivalenz aller in den Molekülen enthaltenen Me_2PCH_2 -Gruppen und damit die symmetrische Bindung der Liganden an das Metall. ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -, ^{31}P -NMR-Spektren bestätigen z. B. für (3b) die starken M-CH₂-Wechselwirkungen. Die gegenüber (1) nur wenig veränderten BH₂-Schwingungen (IR) und BH-/BP-Kopplungen (NMR) deuten an, daß sich die Geometrie des CPBPC-Gerüsts bei der Komplexbildung nur wenig ändert, so daß für die Produkte weitgehend spannungsfreie Sechsringe, vermutlich in Sesselkonformation, anzunehmen sind.

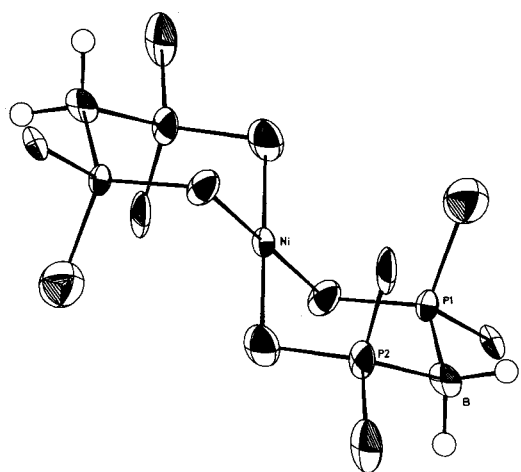


Abb. 1. Struktur des Nickelkomplexes (3c) im Kristall (die H-Atome der Methyl- und Methylengruppen sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet). Gemittelte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]:

Ni—C	199.4(9)
P—B	190 (1)
P—C (CH ₂)	174.8(8)
P—C (CH ₃)	181 (1)
C—Ni—C	90.0(3)
P—B—P	110.3(5)
B—P—C (CH ₂)	112.3(4)
B—P—C (CH ₃)	108.9(4)

Die Eigenschaften der neuen metallorganischen Verbindungen (3) und (4) sind denen der analogen Derivate von (D) und (E) ähnlich. Erstere sind jedoch thermisch weniger stabil, wenn sie leicht reduzierbare Metalle enthalten [z. B. (3b) und (3c), nicht aber (4)]. Hierin zeigt sich die noch vorhandene reduzierende Wirkung der Boranfunktion.

Arbeitsvorschrift

Zu 2.45 g (10 mmol) (1), suspendiert in 50 ml Tetrahydrofuran, tropft man bei -25°C unter Rühren 20 mmol Butyllithium in Pentan oder Hexan. Nach 30 min werden 5 mmol Metallhalogenid (X=Cl, Br) zugegeben. Bei 20°C wird 12 h weitergerührt, dann das Solvens abgezogen, der Rückstand in Benzol aufgenommen, filtriert und aus Pentan/Toluol kristallisiert. (3a) und (3b) sind auch sublimierbar. Aus 0.68 g ZnCl_2 erhält man so 2.7 g (69%) (3a) [$\text{Fp}=77^\circ\text{C}$], aus 0.92 g CdCl_2 2.84 g (65%) (3b) [$\text{Fp}=94^\circ\text{C}$] und aus 1.41 g $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ 3.0 g (78%) (3c) [$\text{Fp}=90^\circ\text{C}$

(Zers.)]. — Spektroskopische Daten am Beispiel von $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{CdP}_4$ (3b): IR (Nujol): ν_{BH_2} 2390 und 2350 cm^{-1} . ^1H -NMR (C_6H_6 , TMS): $\delta_{\text{CH}_3}=1.29$, „d“, 6H, $J(\text{HCP})=9.75 \text{ Hz}$; $\delta_{\text{CH}_2}=0.05$, „d“, 2H, $J(\text{HCP})=13.5$, $J(\text{HCCd})=33.8 \text{ Hz}$ [6]. ^{11}B -NMR (C_6H_6 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$): $\delta=-31.8$, $J(\text{PB})=J(\text{BH})=92 \text{ Hz}$ [7]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta_{\text{CH}_3}=20.1$, AXX' , $J(\text{PC})=43.9 \text{ Hz}$; $\delta_{\text{CH}_2}=1.18$, breites Signal mit Satelliten, $J(\text{CCd})=280.8 \text{ Hz}$. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6H_6 , 85% H_3PO_4): $\delta=-2.34$, q, $J(\text{PB})=100.7 \text{ Hz}$.

2.1 g (8.6 mmol) (1) werden mit 0.8 g (8.5 mmol) LiAlMe_4 vermischt und bei einem Druck von 10^{-1} Torr vorsichtig erwärmt. Unter Gasentwicklung läßt sich bei 115°C eine farblose Flüssigkeit abdestillieren, die rasch kristallisiert. $\text{Fp}=70-71^\circ\text{C}$; Zers. $>200^\circ\text{C}$. $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{BAIP}_2$ (4): IR (Nujol): ν_{BH_2} 2410 und 2360 cm^{-1} . ^1H -NMR (C_6H_6 , TMS): $\delta_{\text{CH}_3}=1.35$, „d“, 6H, $J(\text{HCP})=10.5 \text{ Hz}$; $\delta_{\text{CH}_2}=0.31$, „d“, 2H, $J(\text{HCP})=18.0 \text{ Hz}$; $\delta(\text{AlCH}_3)=-0.29$, s, 3H. ^{11}B -NMR (C_6H_6 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$): $\delta=-32.5$, $J(\text{PB})=J(\text{BH})=97.5 \text{ Hz}$ [7]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS): $\delta_{\text{CH}_3}=72.5$, AXX' , $J(\text{PC})=21.3 \text{ Hz}$; $\delta_{\text{CH}_2}=67.7$, s (br). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6H_6 , 85% H_3PO_4): $\delta=-4.65$, q, $J(\text{PB})=94.6 \text{ Hz}$.

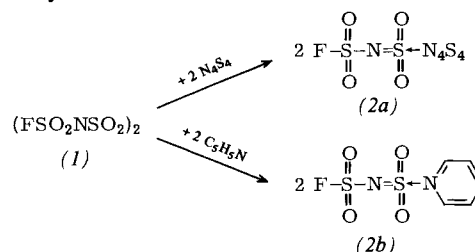
Eingegangen am 23. November, ergänzt am 13. Dezember 1977 [Z 885b]

- [1] G. W. Parshall in E. L. Muetterties: The Chemistry of Boron and Its Compounds, Kap. 9. Wiley, New York 1967.
- [2] S. G. Shore, G. E. Ryschkewitsch in E. L. Muetterties: Boron Hydride Chemistry. Academic Press, New York 1975, Kap. 3, 6.
- [3] H. Schmidbaur, O. Gasser, Angew. Chem. 88, 542 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 502 (1976); H. Schmidbaur, H.-J. Füller, ibid. 88, 541 (1976) bzw. 15, 501 (1976).
- [4] G. Müller, Diplomarbeit, Technische Universität München 1977.
- [5] 1227 Strukturfaktoren ($I \geq 3.3 \sigma$, Syntex P2₁/XTL, ω -Scan, $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, $\lambda=71.069 \text{ pm}$, $R_1=0.05$; monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, $Z=2$, $a=629.5(1)$, $b=2036.7(2)$, $c=960.5(2) \text{ pm}$, $\beta=119.21(8)^\circ$, $V=1075 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$).
- [6] $\text{A}_6\text{XX}'\text{A}'_6$ - bzw. $\text{A}_2\text{XX}'\text{A}'_2$ -Aufspaltung.
- [7] Vgl. N. E. Miller, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 86, 1033 (1964). Wir danken Dr. B. Wrackmayer und L. Waldmann, Universität München, für diese Spektren.

N-Fluorsulfonylsulfimid (-schwefelimiddioxid) [**]

Von Herbert W. Roesky und Minoru Aramaki [**]

N-Fluorsulfonylsulfimid konnte bisher nur als cyclisches Dimer (1) isoliert werden [1]. Organische Derivate des Sulfimids wurden als Zwischenprodukte bei der Dehydrohalogenierung der entsprechenden Sulfamoylchloride postuliert [2]. Wir haben jetzt gefunden, daß 1:1-Addukte von N-Fluorsulfonylsulfimid leicht durch Umsetzung von (1) mit Tetraschwefeltetranitrid oder Pyridin erhältlich sind.



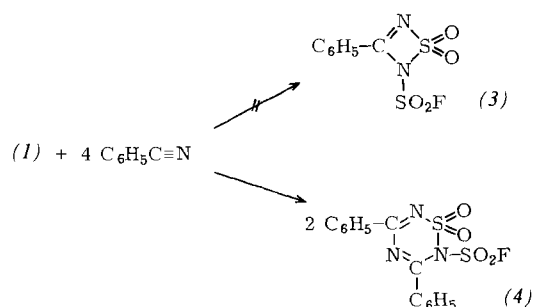
Die Lewis-Basen stabilisieren das monomere N-Fluorsulfonylsulfimid. Die Addukte (2) sind interessante Beispiele zum

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, M. Aramaki [+]
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[+] Ständige Adresse: Central Glass Co., Ltd., Tokio (Japan).

[**] Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG unterstützt.

Studium der SN-Bindungslänge in Abhängigkeit von der Koordinationszahl. (2a) ist ein ziegelroter, (2b) ein weißer kristalliner Festkörper; sie lassen sich aus CH₂Cl₂ umkristallisieren und an trockener Luft ohne Zersetzung aufbewahren.



Bei der Reaktion des dimeren Sulfimids mit Benzonitril isoliert man überraschenderweise kein 1:1-Addukt, sondern das 1:2-Cycloaddukt (4). Der vermutlich zunächst entstehende gespannte Vierring (3) reagiert mit Benzonitril weiter zu (4), einem 1λ⁶,2,4,6-Thiatriazin. Analoge Umsetzungen von (1) sollten zu einer Vielfalt neuer Verbindungen führen.

Arbeitsvorschrift

Zu 4.3 g (23.4 mmol) N₄S₄ in 450 ml CH₂Cl₂ läßt man 3.7 g (11.6 mmol) (1)^[1], verdünnt mit 20 ml CH₂Cl₂, tropfen. Dabei fällt bereits dunkelrotes (2a) aus. Das Addukt wird aus CH₃CN umkristallisiert; Ausbeute 4.45 g (56%). Zp = 105 bis 110°C; MS: m/e = 283 (M⁺ - NSO); ¹⁹F-NMR (in CH₃CN): δ = -55.8 (s), rel. CCl₃ ext.

Für auf analoge Weise dargestelltes (2b) findet man: Fp = 100°C; MS: m/e = 240 (M⁺); ¹⁹F-NMR (in CH₃CN): δ = -53.5 (s).

Zu 5.1 g (49.6 mmol) Benzonitril und 20 ml CH₂Cl₂ werden 40 g (12.4 mmol) (1), verdünnt mit 10 ml CH₂Cl₂, getropft. Das kristalline weiße Reaktionsprodukt (4) läßt sich aus CH₃CN oder C₆H₆ umkristallisieren; Ausbeute 5.5 g (60%). Fp = 145°C; MS: m/e = 367 (M⁺, 100%), 348 (M⁺ - F, 2%); ¹⁹F-NMR (in C₆H₆): δ = -59.9 (s).

Eingegangen am 25. November 1977 [Z 888]

[1] K. D. Schmidt, R. Mews, O. Glemser, Angew. Chem. 88, 646 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 614 (1976).

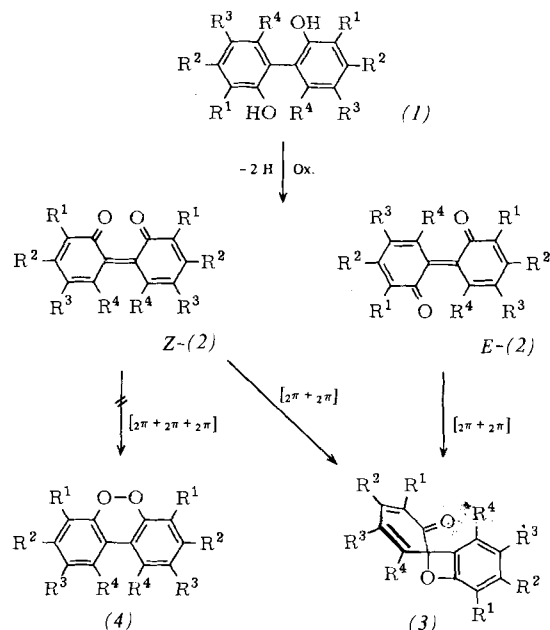
[2] G. M. Atkins Jr., E. M. Burgess, J. Am. Chem. Soc. 94, 6135 (1972).

Sterisch behinderte „Benzoxete“: früh isolierte, spät erkannte Oxepine^[**]

Von Herbert Meier, Hans-Peter Schneider, Anton Rieker und Peter B. Hitchcock^[*]

E. Müller et al. beobachteten 1961, daß Dehydrierung von 2,4-Di-*tert*-butylphenol, 2,4-Di-*tert*-butyl-6-iodphenol oder des Biphenols (1a) in Benzol eine tiefviolette Lösung ergibt, in der das entsprechende *o,o'*-Diphenochinon (2a) (Z- und/

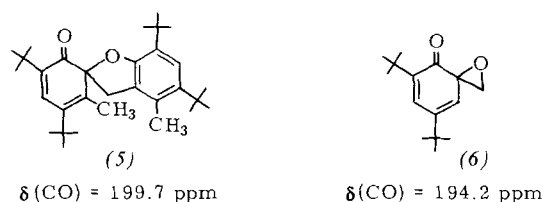
oder *E*-Konfiguration) vermutet wurde; isolieren läßt sich in guter Ausbeute eine schwachgelbe Verbindung, der die Struktur eines Benzoxets (3a) zugeschrieben wurde^[1].



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(a)	<i>t</i> Bu	H	<i>t</i> Bu	H
(b)	<i>t</i> Bu	H	OMe	H
(c)	<i>t</i> Pent	H	<i>t</i> Pent	H
(d)	<i>t</i> Bu	H	Trityl	H
(e)	<i>t</i> Bu	Me	<i>t</i> Bu	H
(f)	<i>t</i> Bu	Cl	<i>t</i> Bu	H
(g)	<i>t</i> Bu	Cl	OMe	Cl

Der Strukturbeweis stützte sich auf die formale Analogie zur Bildung von homologen Spirochinolethern, die Reduktion zum Biphenol (1a) und das ¹H-NMR-Spektrum^[1]. Später wurde die von Baltes und Volbert bereits 1955 erhaltene Verbindung (4b), die sich im Gleichgewicht mit dem Diphenochinon (2b) befindet^[2a], dem gleichen Strukturtyp (3b) zugeordnet^[2b,c]. Auch die Oxidationsprodukte der Biphenole (1c-g) wurden als Benzoxete (3c-g) angesehen^[3]. Bis in die neueste Zeit wurde über weitere Synthesewege zu und Reaktionen mit diesen „Benzoxeten“ berichtet^[4].

Nach EHT-Rechnung^[5] sollte die Valenzisomerisierung *o*-Methylencyclohexadienon → Benzoxet ein stark endothermer Prozeß sein. Damit ist die niedrige Aktivierungsbarriere der spontan bei Raumtemperatur ablaufenden Isomerisierung der Verbindungen (2) kaum vereinbar. Auch widerspricht das thermische und photochemische Verhalten der Produkte den Befunden an in situ gebildeten Benzoxet-Systemen^[6]. Wir haben deshalb die Valenzisomere der Diphenochinone (2a), (2b), (2f) und (2g) erneut studiert und jetzt gefunden, daß die im Bereich von 1645 cm⁻¹ beobachtete IR-Absorption aufgrund ihrer Lage und Intensität nicht der C=O-Valenzschwingung eines *o*-Chinoleters zugeordnet werden kann. In den ¹³C-NMR-Spektren läßt sich die Anwesenheit eines Carbonylkohlenstoffatoms einer Chinoletherstruktur ebenfalls strikt



[*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. H.-P. Schneider, Prof. Dr. A. Rieker [*]
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1
Dr. P. B. Hitchcock
The School of Molecular Sciences, University of Sussex
Falmer Brighton BN1 9QJ (England)

[*] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.