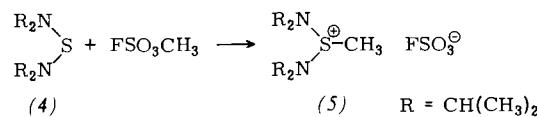


$(2g)^{[7]}$ ist die relative chemische Verschiebung des AB-Teils so klein, daß sie im Spektrum nicht zu erkennen ist.

Die farblosen Salze (2) sind luft- und wasserbeständig. Gegen Nucleophile wie Natronlauge, Triethylamin oder Anilin wirken sie als Alkylierungsmittel unter Rückbildung der Sulfin-säurederivate. Erste Versuche zur nucleophilen Substitution der Ethoxygruppe von (2) sind erfolgversprechend.

Zur Darstellung der Sulfoniumsalze vom Typ (C) fanden wir, daß das Salz (5) durch Alkylierung des Schwefelamids (4) mit Fluorsulfonsäuremethylester erhältlich ist.



Eine Alkylierung von (4) an einem der beiden Stickstoffatome kann aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von (5)^[9] ausgeschlossen werden. Das Auftreten von nur einem Heptett-Signal für die CH-Fragmente und von zwei Dublett-Signalen für die diastereotopen CH_3 -Gruppen weist auf die Alkylierung von (4) am Schwefel zum symmetrischen Sulfoniumion in (5) hin.

Arbeitsvorschrift

Man löst 15 mmol Sulfinsäurederivat (1) in wasserfreiem CH₂Cl₂, kühlt auf -20°C, gibt 10 mmol Et₃O[⊕]BF₄[⊖] zu und hält das Gemisch 3 d bei -20°C (für (2a) und (2b)) oder +20°C (für (2c)). Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der ölige Rückstand mehrmals mit wasserfreiem Ether gewaschen. Die festen Sulfoniumsalze (2) (Tabelle 1) kristallisieren beim Aufbewahren im Kühlschrank; sie können durch Abpressen auf einer Tonplatte gereinigt werden.

(5) entsteht durch langsames Zutropfen von 10 mmol (4) zu 10 mmol FSO_3CH_3 bei 0°C. Nach 1 d bei 0°C wird das Reaktionsgemisch in CH_2Cl_2 gelöst, mit Aktivkohle digeriert und schließlich das Salz (5) mit Ether gefällt. Nach dreimaligem Wiederholen dieser Reinigung erhält man (5) in ca. 70% Ausbeute als farbloses Pulver ($\text{Fp} = 196\text{--}198^\circ\text{C}$).

Eingegangen am 29. März 1978 [Z 975]

- [1] Übersicht: J. P. Marino in A. Senning: Topics in Sulfur Chemistry, Vol. 1. Thieme, Stuttgart 1976.
 - [2] M. Hooke, H. Benack, Synthesis 1976, 308; zit. Lit.
 - [3] G. W. Astrologes, J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc. 99, 4400 (1977).
 - [4] G. Kresse, M. Rössert, Angew. Chem. 90, 61 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 64 (1978).
 - [5] Die Struktur der neuen Salze (2) wurde anhand von Elementaranalysen und ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gesichert.
 - [6] ^1H -NMR-Daten von (2b) in CDCl_3 : $\delta = 7.83$ (4H) m, 2.57 (3H) s und ein $(\text{ABX})_2$ -System mit $\delta = 3.93$ (2H_A), 3.76 (2H_B), 1.63 (6H_x), $J_{\text{AB}} = -10$, $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 7.3$ Hz.
 - [7] ^1H -NMR-Daten von (2g) in CDCl_3 : $\delta = 7.92$ (5H) m, 4.73 (2H) q, 3.50 (4H) q, 1.63 (3H) t, 1.35 (6H) t, $J = 7.4$ Hz.
 - [8] Herstellung durch Ethylierung von Phenyl(ethyl)sulfoximid mit $\text{Et}_3\text{O}^\oplus \text{BF}_4^\ominus$ [vgl. C. R. Johnson, E. R. Janiga, J. Am. Chem. Soc. 95, 7692 (1973)]; ^1H -NMR-Daten von (3b) in CDCl_3 : $\delta = 8.01$ (5H) m, 4.38 (1H) q, 4.30 (1H) q, 3.60 (4H) q, 1.37 (9H) t, $J = 7$ Hz.
 - [9] ^1H -NMR-Daten von (5) in CDCl_3 : $\delta = 4.02$ (4H) h, 3.40 (3H) s, 1.43 (12H) d, 1.30 (12H) d, $J = 7$ Hz.

Ungewöhnliche Reaktion von Nickelocen mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid

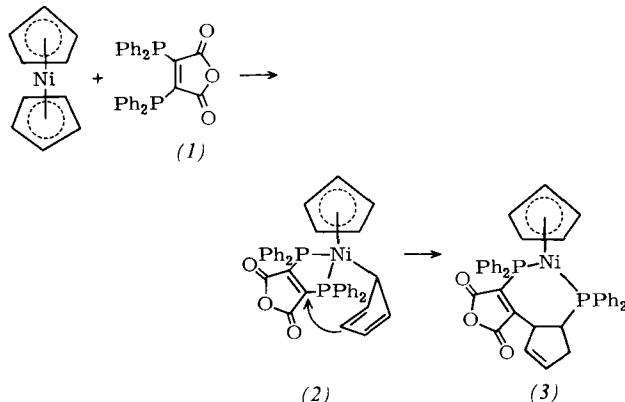
Von Walter Bensmann und Dieter Fenske^[*]

Nickelocen [Bis(η^5 -cyclopentadienyl)nickel, NiCp_2] reagiert mit potentiellen ein- und zweizähnigen Phosphanliganden

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Fenske, Dr. W. Bensmann
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

unter Bildung von Komplexen, die der Edelgasregel folgen. Organylgruppen am Phosphor können die Reaktion verschiedenartig lenken. So erhält man mit Triphenyl- und Tri-*n*-butylphosphan Komplexe vom Typ Ni(PR₃)₄^[1], mit Di-*n*-butyl(phenyl)phosphan hingegen $\eta^3\text{-CpNi(PPhBu}_2)_2$ ^[2]. Mit Halogenonickelkomplexen von Ethylenbis(diphenylphosphan) [diphos] ergibt NiCp₂ ionische Verbindungen [CpNi(diphos)]₂NiX₄ (X = Cl, Br) oder verbrückte Komplexe XCpNi(diphos)NiCpX (X = I, CN)^[3].

Wir haben jetzt bei der Umsetzung von NiCp₂ mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid (1)^[4] eine neuartige Einschiebung des C₅H₅-Liganden in eine P—C-Bindung des Bisphosphanliganden gefunden:



Die hohe Ausbeute (70 %) an (3) spricht dafür, daß die Einschiebungsreaktion innerhalb der Koordinationshülle des Nickels abläuft. ESR-spektroskopisch beobachtet man sofort nach Zugabe von (1) zu NiCp_2 ein Triplett-Radikal – vermutlich (2) –, das nach 24 h nicht mehr nachweisbar ist. Inzwischen ändert die Lösung ihre Farbe von rot nach grün, und es fallen Kristalle der diamagnetischen Verbindung (3) aus.

Die Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall von (3) zeigte, daß ein 1:1-Addukt mit Benzol vorliegt: Raumgruppe P₂1/c, $a = 1294.7(6)$, $b = 1983.9(16)$, $c = 1474.1(12)$ pm, $\beta = 94.42(3)^\circ$, $d_{\text{exp}} = 1.28$, $d_{\text{ber}} = 1.31$ g/cm³, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 6.4$ cm⁻¹. Datensammlung: Diffraktometer Syntex-P₂1, bis $2\theta = 40^\circ$, 3539 Reflexe, davon 2160 mit $I > 1.96 \sigma(I)$. Strukturlösung: Schweratommethode, isotrope Verfeinerung aller Ortsparameter und isotropen Temperatursfaktoren;

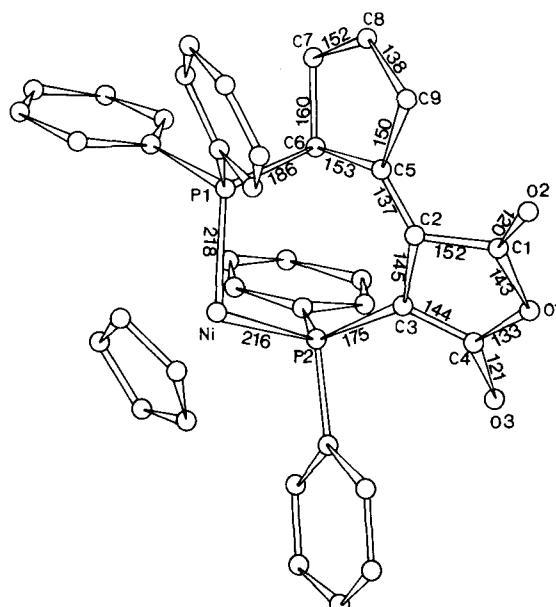


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (2) im Kristall (Atomabstände in pm).

$R_1 = 0.082$, $R_2 = 0.081$. Wasserstofflagen konnten nicht bestimmt werden. Wie Abbildung 1 veranschaulicht, hat sich eine Cyclopentadienylgruppe in einer der beiden P—C-Bindungen des koordinierten Bisphosphans (1) eingeschoben. Dieser Ring weist nur noch eine Doppelbindung zwischen C8 und C9 auf, C6 und C7 sind sp^3 -hybridisiert. Die Atome C5 und C2 sind planar von je drei Kohlenstoffatomen umgeben; an ihnen kann daher kein Wasserstoffatom gebunden sein. Der Abstand C5—C2 spricht für eine Bindungsverstärkung. Im Säureanhydridring ist die Doppelbindung C2—C3 mit 145(2) pm außergewöhnlich lang. Dieser Ring wird als Folge der C_5H_5 -Einschiebung unsymmetrisch (vgl. Abb. 1).

Auch die beiden C=O-Bindungslängen (120 und 121 pm) sind gegenüber den Werten für diamagnetische Metallkomplexe von (1) vergrößert^[4]; eine ähnliche Zunahme fanden wir beim paramagnetischen Komplex (1)·Co(CO)₃^[5]. Noch deutlicher machen sich die besonderen Bindungsverhältnisse in einer starken Absenkung der ν(C=O)-Schwingungsfrequenz von (3) gegenüber freiem (1) oder dessen Komplexen mit normaler Elektronenkonfiguration bemerkbar^[4, 5]. Wir führen sie auf einen Elektronenübergang vom Nickel in ein energetisch tief liegendes π^* -MO des Liganden (1) zurück.

Die Ni—Cp-Abstände sind mit 210–216(2) pm im gleichen Bereich wie bei anderen η^5 -Cyclopentadienylkomplexen^[6].

Ordnet man dem Nickel in NiCp₂ die Oxidationsstufe 0 zu, so wird bei der Bildung von (3) eine C_5H_5 -Gruppe mit einem ungepaarten Elektron in den Liganden (1) eingeschoben. Der dabei entstandene Bisphosphanligand von (3) müßte ebenfalls ein Einzelelektron enthalten. Andererseits ergeben dieser Ligand als Donor von zwei Elektronenpaaren und der verbliebene Cp-Ligand als Fünfelektronendonator formal 37 Elektronen am Ni. Offenbar wird wie im Falle des Komplexes (1)·Co(CO)₃ mit entsprechender Elektronenbilanz ein Elektron vom Metall in ein antibindendes π^* -MO der phosphansubstituierten Anhydridgruppe übertragen [$\nu(C=O)$ in (3): 1748 und 1692 cm⁻¹], welches sich bis in den eingeschobenen Cyclopentadienylring erstreckt, so daß es zur Spinpaarung mit dem dort formal zunächst vorhandenen Einzelelektron kommt.

Arbeitsvorschrift

1.0 g (2.14 mmol) (1) in 60 ml Benzol werden zu 0.38 g (2.01 mmol) Nickelocen in 30 ml Benzol getropft. Nach 24 h gibt man 30 ml Cyclohexan zu. In mehreren Tagen fällt (2) als kristalliner grüner Niederschlag aus.

Eingegangen am 28. März 1978 [Z 972]

- [1] G. R. von Hecke, W. D. Horrocks, Inorg. Chem. 5, 1968 (1966); H. Behrens, K. Meyer, Z. Naturforsch. B 21, 489 (1966); H. Werner, V. Harder, E. Deckermann, Helv. Chim. Acta 52, 108 (1969); E. Uhlig, H. Walther, Z. Chem. 11, 23 (1971).
- [2] E. Uhlig, H. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem. 409, 89 (1974).
- [3] L. A. Kaempfe, K. W. Barnett, Inorg. Chem. 12, 2578 (1973).
- [4] Vgl. H. J. Becher, W. Bensmann, D. Fenske, Chem. Ber. 110, 315 (1977); D. Fenske, ibid., im Druck; zit. Lit.
- [5] D. Fenske, Angew. Chem. 88, 415 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 381 (1976).
- [6] L. Hedberg, K. Hedberg, J. Chem. Phys. 53, 1228 (1970); K. W. Barnett, J. Organomet. Chem. 78, 139 (1974).

¹⁵N-NMR-Untersuchung von Lösungsmittelleffekten bei Sulfonamiden^[1]

Von Hans R. Kricheldorf^[*]

In ¹⁵N-NMR-Spektren von Poly(tauryl- ϵ -aminocaproyl) zeigten sich zwei überraschende Effekte^[1]: Erstens erschien

[*] Dr. H. R. Kricheldorf
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
Stefan-Meier-Straße 31, D-7800 Freiburg

das Sulfonamid-Signal in Natronlauge (pH = 13.5) bei um 13 ppm tieferem Feld als in Trifluoressigsäure, während das Carboxamid-Signal eine Hochfeldverschiebung erfuhr, und zweitens war die Signalintensität auf ca. 1/4 reduziert. Zur genaueren Untersuchung dieser Lösungsmittelleffekte wählten wir Methansulfonamid, das neben guter Löslichkeit in vielen Solventien den Vorteil hat, daß eine einfache Deprotonierung an der NH₂-Gruppe die Relaxationszeit T_1 und damit die Signalintensität nur wenig beeinflussen kann. Allerdings ließ sich nun bei pH ≥ 10 kein ¹⁵N-NMR-Signal beobachten, wohl aber im pH-Bereich 1.0–8.5. Nach Zusatz von 3 Mol-% EDTA trat auch bei pH ≥ 10 ein Signal von gleicher Intensität auf wie bei pH < 8.5. Daraus folgt eindeutig, daß die Verringerung der Signalintensität in alkalischem Milieu vorwiegend von paramagnetischen Kationen verursacht wird. Die im Leitungswasser vorhandenen Spuren reichen zwar nicht aus, um die neutrale Sulfonamidgruppe zu beeinflussen, sie können aber bei Sulfonamidionen, die bessere Liganden sind, zu „signal nulling“ führen^[2].

Die chemischen Verschiebungen von Methansulfonamid in Wasser bei verschiedenen pH-Werten zeigen den Verlauf einer Titrationskurve mit dem anionischen Ast bei tieferem Feld. Der Wendepunkt liegt bei pH = 10.4–10.6 und δ = -279, wenn man den Maximalwert der chemischen Verschiebung im alkalischen Bereich zu -273.5 annimmt (vgl. Tabelle 1). Die größere Tieffeldverschiebung in 8 N Natronlauge kann von der sehr hohen Elektrolytkonzentration herrühren. In organischen Solventien ist die Richtung der chemischen Verschiebung analog zum wäßrigen Milieu. So findet man die Signale verschiedener Sulfonamide in Dimethylsulfoxid, das nur als Acceptor für Wasserstoffbrücken fungieren kann, stets bei tieferem Feld als in sauren, protonischen Lösungsmitteln. Die Lösungsmittelleffekte bei Sulfonamiden stehen damit in direktem Gegensatz zu einer einfachen Elektronendichte/Verschiebungs-Korrelation und auch im Gegensatz zum Verhalten von Carboxamiden, die mit zunehmender Lösungsmittelacidität Tieffeldverschiebungen bis zu 30 ppm aufweisen^[3].

Tabelle 1. ¹⁵N-NMR-Verschiebung δ (rel. NO₃⁰ ext.) von Methansulfonsäureamid in verschiedenen Lösungsmitteln.

Wasser bei pH	δ	Lösungsmittel	δ
1.0–1.1	-284.4	Dimethylsulfoxid	-281.3
4.0–4.1	-284.4	Aceton	-285.6
6.4–6.5	-284.6	Methanol	-287.1
8.5–8.6	-284.5	Ameisensäure	-286.3
10.0–10.1	-283.2 [a]	Trifluoressigsäure	-289.0
11.1–11.2	-273.5	Dimethylsulfoxid [b]	-281.7
11.7–11.8	-273.6	Trifluoressigsäure [b]	-289.3
12.3–12.4	-273.5	Dimethylsulfoxid [c]	-293.2
8 N Natronlauge	-271.8	Trifluoressigsäure [c]	-297.3

[a] Breites Signal; bei allen anderen Messungen scharfe Signale.

[b] Methansulfonsäure-tert-butylamid.

[c] Methansulfonsäure-anilid.

Bei der qualitativen Interpretation dieser Befunde ist zu berücksichtigen, daß beim ¹⁵N- wie beim ¹³C-Kern der paramagnetische Term der Abschirmungskonstante (σ_p) dominiert. Das bedeutet zwar, daß die Elektronendichte Einfluß auf die chemische Verschiebung hat, doch sind auch andere Faktoren wichtig, z. B. das Ausmaß der Delokalisierung von n- und π-Elektronen und im Zusammenhang damit deren Anregungsenergie sowie die Anisotropie der ElektronendichteVerteilung. Aus ¹H-NMR-Untersuchungen ist bekannt^[4], daß Carboxamide bei Wasserstoffbrückebildung und Protonierung am O-Atom angegriffen werden. Dadurch wird die Delokalisierung der N-Elektronen verstärkt, die Anisotropie vergrößert und die absolute Elektronendichte verringert. Bei Sulfonamiden greifen jedoch die Wasserstoffbrücken am Stickstoff an^[3].