

$R_1=0.082$, $R_2=0.081$. Wasserstofflagen konnten nicht bestimmt werden. Wie Abbildung 1 veranschaulicht, hat sich eine Cyclopentadienylgruppe in eine 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 $\nu(C=O)$ -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. Deckelmann, 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 Sulfonamidationen, 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 $\delta = -279$, 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. NO₃[–] 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

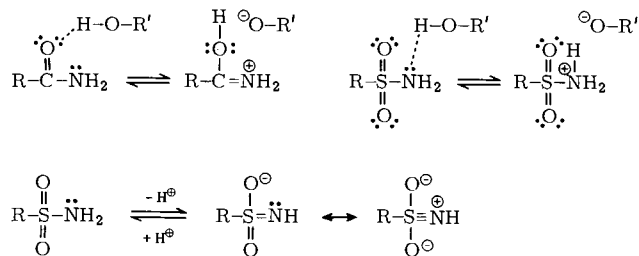
[a] Breites Signal; bei allen anderen Messungen scharfe Signale.

[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 Wasserstoffbrückenbildung 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]

und wirken so einer Delokalisierung des Elektronenpaares entgegen, bis im Grenzfall der Protonierung ein sp^3 -hybridisiertes N-Atom mit weitgehend isotroper Elektronendichteverteilung vorliegt. Da die Sulfonylgruppe im Gegensatz zur Carbonylgruppe zwei Elektronenpaare delokalisieren kann, führt die Deprotonierung bei Sulfonamiden zu verstärkter Anisotropie, ähnlich wie die Protonierung bei Carboxamiden. Die absolute Elektronendichte scheint also hier wie auch in manch anderen Fällen nur einen zweitrangigen Einfluß auf die chemische Verschiebung zu haben^[5].



Unabhängig von der theoretischen Deutung können die Lösungsmittelleffekte bei Amiden analytisch nützlich sein, denn sie ermöglichen eine einfache Identifizierung von Sulfonamid-Signalen neben den Signalen von Carbonsäureamiden, Urethanen und Harnstoffderivaten, die meist im gleichen Spektralbereich auftreten.

Experimentelles

Alle ^{15}N -NMR-Spektren wurden mit einem FT-Gerät (Bruker WH-90) bei 21 kG (≈ 9.12 MHz) aufgenommen [1 K Datenpunkte auf 200 Hz Spektrenbreite, Pulsintervall 2.54 s, Pulsbreite 30 μs (ca. 30–40° je nach Lösungsmittel), 3500–4000 Pulse]. Es wurden 2.8 g (≈ 30 mmol) Methansulfonamid in 10 ml Lösungsmittel gelöst und bei alkalischen Lösungen 300 mg EDTA zugegeben. Die Messungen wurden in 20 mm-Probieröhrchen mit einer koaxialen 5 mm-Kapillare, die D_2O als „lock“ enthielt, durchgeführt. Als Standard diente isotonenangereichertes NH_4NO_3 in D_2O (5 mm-Kapillare). Alle Amide wurden bei natürlichem Isotopengehalt gemessen.

Eingegangen am 3. Februar,
in veränderter Form am 22. Februar 1978 [Z 951]

- [1] 6. Mitteilung über ^{15}N -NMR-Spektroskopie. – 5. Mitteilung: H. R. Kricheldorf, W. E. Hull, J. Macromol. Chem. A12, 51 (1978).
[2] G. E. Hawkes, W. M. Litchman, E. W. Randall, J. Magn. Reson. 19, 255 (1975); C. S. Irving, A. Lapidot, J. Am. Chem. Soc. 97, 5954 (1975).
[3] H. R. Kricheldorf, Makromol. Chem., im Druck (9. Mitteilung).
[4] T. Birchall, R. J. Gillespie, Can. J. Chem. 41, 2642 (1963); 43, 1045 (1965); G. A. Olah, D. L. Brydon, R. D. Porter, J. Org. Chem. 35, 317 (1970).
[5] M. Witanowski, G. A. Webb: Nitrogen NMR. Plenum Press, London 1973.

σ -(Dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen)-Derivate von Cyclopropenen und Cyclopropenylumsalzen^[**]

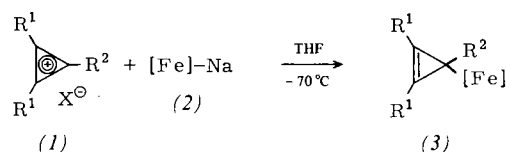
Von Rudolf Gompper und Ekkehard Bartmann^[*]

Als potentiell maskiertes Cyclopropenyl-Anion hatten wir Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2,3-triphenylcyclopropenyl)-eisen (3a) aus Triphenylcyclopropenylumsalzen (1a) und Natrium-dicarbonyl(cyclopentadienyl)ferrat (2) syntheti-

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. E. Bartmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

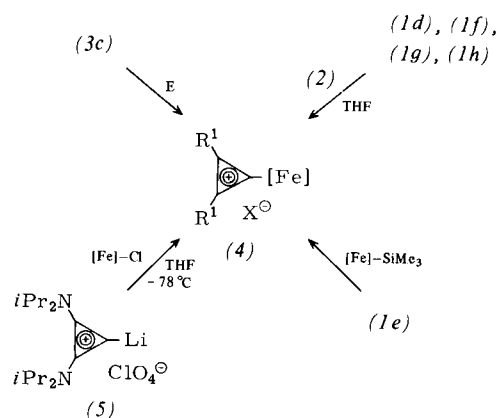
[**] Donor/Acceptor-substituierte aromatische Systeme, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [1].

siert^[1]. (3a) reagiert allerdings mit Elektrophilen nicht wie ein Cyclopropenyl-Anion^[1]. Um zu prüfen, ob andere Cyclopropenyl-[Fe]-Derivate als Synthesäquivalente von Cyclopropenyl-Anionen wirken, haben wir nun aus (1b) und (2) das Derivat (3b) dargestellt [gelbe Kristalle; ^1H -NMR (CS_2): $\delta = 1.18$ (s, 18H), 1.49 (s, 3H), 4.67 (s, 5H)]. (3b) ist äußerst zersetzlich; mit Iod in Dichlormethan bei -70°C setzt es sich analog (3a) zu Di-tert-butyl(methyl)-cyclopropenylumpentaoidid (67 %) und $[\text{Fe}]\text{-I}$ (ca. 60 %) um. – Green et al.^[3] hatten aus (1b) und (2) nur Dimere erhalten.



- (1a), $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{BF}_4, \text{Br}$
(1b), $\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{X} = \text{ClO}_4$
(1c), $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{X} = \text{ClO}_4$
(1d), $\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{OCH}_3$, $\text{X} = \text{FSO}_3$ [2]
(1e), $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$, $\text{X} = \text{BF}_4$
(1f), $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{OCH}_3$, $\text{X} = \text{FSO}_3$
(1g), $\text{R}^1 = \text{Et}_2\text{N}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$, $\text{X} = \text{ClO}_4$
(1h), $\text{R}^1 = i\text{Pr}_2\text{N}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$, $\text{X} = \text{ClO}_4$
(3a), $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}$
(3b), $\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$
(3c), $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$
- [Fe] = $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$

Aus (1c) und (2) entsteht in 45 % Ausbeute Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(2,3-diphenylcyclopropenyl)-eisen (3c) [IR (CS_2): 3063, 3055, 2840 (CH), 1995, 1937 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1782 cm^{-1} (Cyclopropen); ^1H -NMR (CS_2): $\delta = 2.63$ (s, 1H), 4.59 (s, 5H), 7.15–7.5 (m, 6H), 7.55–7.8 (m, 4H)]. Es ist sehr viel stabiler als (3b), jedoch weniger stabil als (3a). Die Reaktionen von (3c) unterscheiden sich wesentlich von denen von (3a): Mit allen von uns geprüften Elektrophilen E (Trityltetrafluoroborat, $\text{HOEt}_2^+\text{BF}_4^-$, HCl , Br_2 , I_2 , SbCl_5 , $(\text{MeO})_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$) entstehen nahezu ausschließlich Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(σ -2,3-diphenyl-cyclopropenyl)-eisen-salze (4c) in Form fahlgelber Kristalle [(4c), $\text{X} = \text{BF}_4$: Fp = 185°C (Zers.); IR (KBr): 2045, 2005 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1368, 1330, 1310, 1288 cm^{-1} (Dreiring); ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 5.55$ (s, 5H), 7.9 (mc, 6H), 8.3 (mc, 4H). (4c), $\text{X} = \text{ClO}_4$: Fp = 183°C (Zers.). (4c), $\text{X} = \text{Br}$: Fp = $175\text{--}180^\circ\text{C}$ (Zers.). (4c), $\text{X} = \text{SbCl}_6$: Fp = 188°C (Zers.)]. Die Verbindungen (4c) sind strukturell verwandt mit den Pentacarbonylchrom^[4a, 5], Pentacarbonylmolybdän^[5] und Palladiumdichlorid-Komplexen^[4b] des Diphenylcyclopropylidens; der PdCl_2 -Komplex des Bis(diisopropylamino)cyclopropylidens läßt sich z. B. mit Antimonpentachlorid in ein Metallo-cyclopropenylumsalz umwandeln^[4c].



- (4c), $\text{R}^1 = \text{Ph}$; (4d), $\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{X} = \text{BF}_4$
(4g), $\text{R}^1 = \text{Et}_2\text{N}$, $\text{X} = \text{ClO}_4$; (4h), $\text{R}^1 = i\text{Pr}_2\text{N}$, $\text{X} = \text{ClO}_4$