

Tabelle 1. Ligandeneinfluß auf Ausbeute und Molverhältnis der Dicarbonsäuren 4 und 8 bei Umsetzung von 1 mit CO₂.

L	Molverh. L/1	Ausb. [%]	Molverh. 4/8
PMe ₃	3/1	60	1/400
[Me ₂ P-CH ₂ -] ₂ (DMPE)	1/1	57	1/7
[(c-C ₆ H ₁₁) ₂ P-CH ₂ -] ₂ (DCPE)	2/1	49	10/1

Eingegangen am 17. Oktober,
veränderte Fassung am 17. November 1986 [Z 1954]

- [1] H. Hoberg, K. Jenni, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem.* 98 (1986) 819; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 810.
 [2] H. Hoberg, D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.* 251 (1983) C 51.
 [3] H. Hoberg, Y. Peres, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.* 307 (1986) C 41.
 [4] R. Alvarez, E. Carmona, D. J. Cole-Hamilton, A. Galindo, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. L. Poveda, C. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5529.
 [5] G. Hata, H. Kondo, A. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 2278.
 [6] Mit Mg* wird eine Suspension von Mg-Sand, Korngröße 50 mesh, in THF unter Zusatz von 0.5 mL Ethylbromid bezeichnet.
 [7] *Arbeitsvorschrift* für 1: 3.20 g (131.69 mmol) Mg* in 20 mL THF werden auf -78°C gekühlt und bei dieser Temperatur mit Ethen gesättigt. Hiermit wird eine ebenfalls bei -78°C mit Ethen gesättigte Suspension von 15.83 g (125 mmol) FeCl₂ und 29.5 g (36.4 mL, 250 mmol) PEt₃ in 240 mL THF vereinigt. Nach 36 h Rühren bei -40°C wird das THF bei -15°C/10⁻³ bar abdestilliert, der Rückstand in 1 L kaltem Pentan (-30°C) aufgenommen, filtriert, mehrmals nachgewaschen und das Filtrat auf -78°C gekühlt. Das dabei in großen Nadeln auskristallisierende 1 wird isoliert und getrocknet. Ausbeute: 31.45 g (90.36 mmol, 72%); Fp = 16°C (Zers.); IR (KBr, -55°C): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3040, 1194, 1178 (C₂H₄); 2961, 1458, 1417, 1373, 1039/1028, 763, 724 (PEt₃); korrekte Elementaranalyse.
 [8] Die Rechnungen wurden auf VAX-11/780-, VAX-11/730- und Micro-VAX-II-Rechnern durchgeführt. Zusätzlich zu einigen selbstgeschriebenen Programmen wurde die folgende Software benutzt: TRACER von S. L. Lawton und R. A. Jacobson, SHELX-76 von G. M. Sheldrick, FMLS, eine modifizierte Version des ORFLS von W. R. Busing und H. A. Levy, XANADU von P. Roberts und G. M. Sheldrick, DAESD von R. E. Davis und ORTEP von C. Johnson.
 [9] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52153, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] H. H. Karsch, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2213.

[11] *Typische Arbeitsvorschrift* für 4 und 8: 1.48 g (4.25 mmol) 1 und 0.97 g (1.29 mL, 12.76 mmol) PMe₃ werden in 70 mL THF (-78°C) gelöst; über eine Bürette werden zunächst 286 mL (12.76 mmol) Ethen und anschließend 286 mL (12.76 mmol) CO₂ eingeleitet. Unter Ausgleich des entstehenden Überdrucks wird langsam (6 h) auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein dunkelbrauner Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 1.12 g; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1580 (C=O). Der getrocknete Feststoff wird bei -30°C mit 4 mL 6 N methanolischer HCl versetzt. Nach 24 h Rühren wird die Lösung mit NaHCO₃ neutralisiert. Die flüchtigen Komponenten werden im Vakuum (2 · 10⁻⁴ bar) abdestilliert. Das Destillat enthält laut GC 0.93 mg (6.36 · 10⁻³ mmol, 0.15%) 4 und 370.84 mg (2.54 mmol, 59.76%) 8. Die Identifizierung gelang durch Vergleich der MS-Spektren aus der GC-MS-Kopplung mit Literaturdaten, die Quantifizierung durch Berechnung aus den GC-Flächen unter Berücksichtigung der Responsefaktoren gegenüber Essigsäure-isopentylester als internem Standard. - Die Umsetzungen von 1 in Gegenwart der Liganden DMPE und DCPE in den in Tabelle 1 angegebenen Mengenverhältnissen wurden analog durchgeführt.

[12] H. Hoberg, B. Apoteker, *J. Organomet. Chem.* 270 (1984) C 15.

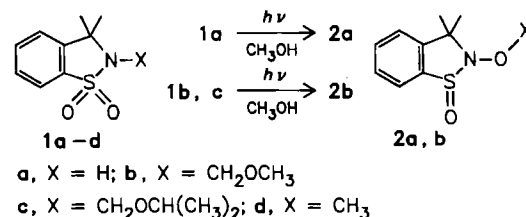
[13] Ringkontraktionen wurden auch schon an Platinacyclopentan- (vgl. G. B. Young, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5808), Tantalacyclopentan- (vgl. S. L. McLain, J. Sancho, R. R. Schrock, *ibid.* 101 (1979) 5451) und Oxanickelacyclohexanonkomplexen (vgl. K. Sano, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* 1982, 695) beobachtet.

Ungewöhnliche Photoisomerisierung eines cyclischen Sulfonamids**

Von Dietrich Döpp*, Carl Krüger*, Peter Lauterfeld und Eleonore Raabe*

Professor Howard E. Zimmerman
zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei offenkettigen Sulfonamiden R-SO₂-NH-R' können die R-S-, S-N- oder N-R'-Bindungen lichtinduziert gespalten werden; die Spaltstücke gehen radikaltypische Reaktionen ein^[1]. Wir fanden nun, daß 3,3-Dimethyl-2,3-dihydro-1,2-benzothiazol-1,1-dioxid 1a (in zwei Stufen leicht aus Saccharin darstellbar^[2]) bei Bestrahlung mit dem quarzglasgefilterten Licht eines Quecksilberdampf-Niederdruckbrenners ($\lambda = 254$ nm) in Methanol rasch und vollständig in sein Isomer 2-Hydroxy-3,3-dimethyl-2,3-dihydro-1,2-benzothiazol-1-oxid 2a überführt wird^[3]. 2a ist kristallin gut lagerfähig, isomerisiert jedoch in Lösung (besonders unter dem Einfluß von Säure) merklich zu 1a zurück.



a, X = H; b, X = CH₂OCH₃
c, X = CH₂OCH(CH₃)₂; d, X = CH₃

Die Kristallstrukturanalyse^[4] von 2a (Abb. 1) zeigt deutlich den verzerrten, gefalteten Fünfring mit trigonal-pyramidalem N- und S-Atom. Das Hydroxy-H-Atom (H2) ist durch eine fast lineare intermolekulare Wasserstoffbrücke an das Sulfoxid-O-Atom (O1') eines Nachbarmoleküls gebunden (Abb. 2).

[*] Prof. Dr. D. Döpp, Dipl.-Chem. P. Lauterfeld
Fachgebiet Organische Chemie der Universität - Gesamthochschule
Lotharstraße 1-21, D-4100 Duisburg 1
Prof. Dr. C. Krüger, Dr. E. Raabe
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim

[**] Den Herren Prof. R. S. Givens (Lawrence, KS) und Prof. J. P. Pete (Reims) sei für stimulierende Diskussionen gedankt. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

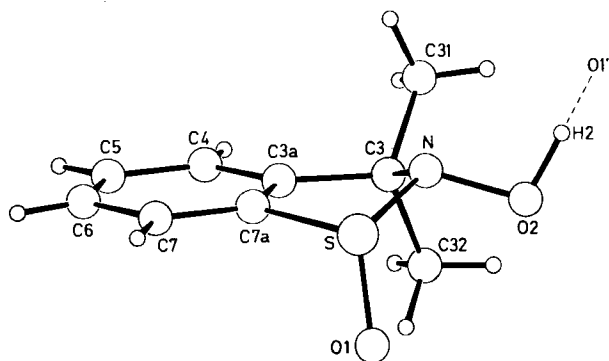


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S-N 1.695(1), N-C3 1.499(2), C3-C3a 1.504(2), C3a-C7a 1.386(2), C7a-S 1.786(2), S-O1 1.492(1), N-O2 1.418(2), O2-H2 1.03(3), H2...O1' 1.68(3); C7a-S-N 86.9(1), S-N-C3 115.5(1), N-C3-C3a 100.7(1), C3-C3a-C7a 114.4(1), C3a-C7a-S 112.3(1), C7a-S-O1 106.7(1), O1-S-N 113.5(1), S-N-O2 109.0(1), O2-N-C3 113.4(1), C31-C3-C32 111.4(2).

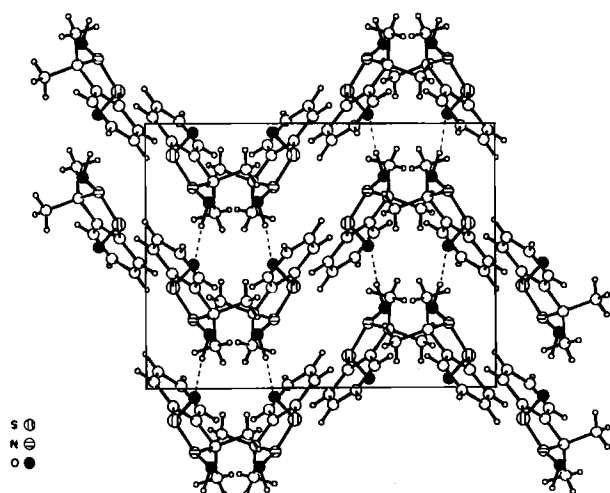
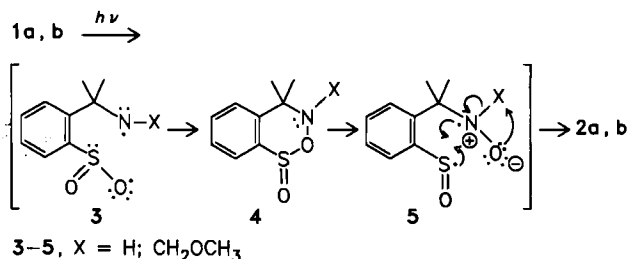


Abb. 2. Packung von racemischem **2a** im Kristall.

2a ist das erste uns bekannte Beispiel einer Sulfinohydroxamsäure^[5]. Eine Farbreaktion mit Eisen(III)-Ionen wie bei den Hydroxamsäuren wird nicht beobachtet. Die Reduktion von **2a** mit 0.2 N salzsaurer Kaliumiodidlösung lieferte etwa gleiche Mengen an erwartetem 3,3-Dimethyl-2,3-dihydro-1,2-benzothiazol-1-oxid und **1a**^[3]. Bei der Gasphasenpyrolyse (600°C, 10⁻³ Torr) lagert sich **2a** in bei dieser Temperatur stabiles **1a** um^[3].

Die Dihydrobenzothiazole **1b,c** werden unter den gleichen Bedingungen in **2b** überführt; dies beinhaltet im Fall von **1c** zusätzlich den Austausch der Isopropoxygruppe gegen eine Methoxygruppe. Somit läßt sich im Zuge der Isomerisierung nicht nur ein H-Atom, sondern auch eine Gruppe mit hinreichend elektrophilem C-Atom vom N-Atom auf das O2-Atom übertragen. 2,3,3-Trimethyl-2,3-dihydro-1,2-benzothiazol-1,1-dioxid **1d** wird dagegen nur langsam photolysiert und ergibt ein komplexes Produktgemisch.

Mit der Aufklärung des Reaktionsablaufs der photochemischen Hin- (**1** → **2**) und der thermischen oder säurekatalysierten Rückreaktion (**2** → **1**) sind wir beschäftigt. Es ist unwahrscheinlich, daß es sich um Reaktionen ohne Zwischenstufen handelt. Unsere Arbeitshypothese ist, daß die Photoisomerisierung von **1a,b** durch eine Spaltung der S-N-Bindung eingeleitet wird, und daß **3** über die denkbaren Zwischenstufen **4** und **5** zu **2a,b** reagiert.



Arbeitsvorschrift

2a: Eine Lösung von 1.00 g (5.08 mmol) **1a** in 140 mL wasserfreiem Methanol wurde mit einem Hanau-TNN-15-Brenner (15 W Leistungsaufnahme) durch einen wassergekühlten Tauchschaft unter N₂-Spülung 2.5 h belichtet. Der ölige Eindampfrückstand kristallisierte alsbald und ergab nach Waschen mit Aceton 710 mg (71%) farblose Kristalle, Fp = 112°C.

Eingegangen am 15. September,
ergänzte Fassung am 11. November 1986 [Z 1928]

- [1] H. Dürr in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band IV/5b*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1975, insbesondere S. 1047-1049, zit. Lit.; F. Golpasphin, B. Weiß, H. Dürr, *Arch. Pharm. (Weinheim Ger.)* 317 (1984) 906; siehe auch M. Z. A. Badr, M. M. Aly, A. M. Fahmy, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4784; J. A. Pincock, A. Jürgens, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1029.
- [2] A. Mustafa, M. K. Hilmy, *J. Chem. Soc.* 1952, 1339.
- [3] Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen, die spektroskopischen Befunde sind mit den vorgeschlagenen Strukturen in Einklang.
- [4] Kristallstrukturanalyse von **2a**: Raumgruppe *Pbcn* (Nr. 60), *a* = 14.801(1), *b* = 12.035(1), *c* = 11.048(2) Å, *V* = 1968 Å³, *Z* = 8, ρ_{calc} = 1.33 g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 2.82 cm⁻¹. Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELX84) aus 2010 Reflexen mit *I* > 2σ(*I*); *R* = 0.035, *R*_w = 0.043. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52094, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] Bei früheren Versuchen zur Darstellung von Sulfinohydroxamsäuren aus Sulfinaten und Hydroxylamin entstanden lediglich Sulfonamide: H. Metzger in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band X/4*, Thieme, Stuttgart 1968, insbesondere S. 217, zit. Lit. Auch eine rechnergestützte Substruktur-Recherche im CA-Registry-File brachte kein positives Ergebnis.

Chromatographische Trennung höherer Polythionate S_nO₆²⁻ (n = 3...22) und deren Nachweis in Kulturen von *Thiobacillus ferrooxidans*; molekulare Zusammensetzung bakterieller Schwefelausscheidungen**

Von Ralf Steudel*, Gabriele Holdt, Thomas Göbel und Willem Hazeu

Die genaue Charakterisierung von Polythionaten^[1] ist schwierig^[2], da sie sich vor allem in Lösung leicht zersetzen und ineinander umwandeln, daher auch bei vielen Reaktionen nebeneinander entstehen und im übrigen eine lange homologe Reihe S_nO₆²⁻ bilden, wobei *n* nach Weitz et al.^[3] Werte bis ca. 40 annehmen kann. In den hydrophilen Schwefelsolen nach Odén^[4] sollen sogar Polythionsäuren mit bis zu 140 S-Atomen vorliegen^[5], die dann wasserun-

[*] Prof. Dr. R. Steudel, G. Holdt, Dipl.-Chem. T. Göbel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Sekr. C 2
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
Ir. W. Hazeu
Laboratory of Microbiology, Delft University of Technology
Julianalaan 67a, NL-2826 BC Delft (Niederlande)

[**] Schwefelverbindungen, 106. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 105. Mitteilung: R. Steudel, D. Jensen, B. Plinke, *Z. Naturforsch.*, im Druck.