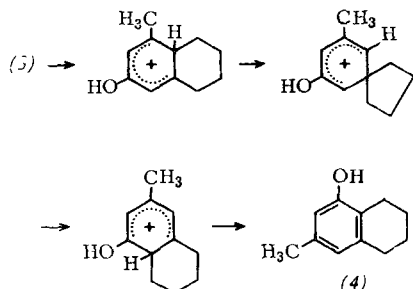


Im Verlauf dieser Untersuchungen haben wir eine neue, thermodynamisch kontrollierte Umlagerung gefunden: Mit 70-proz. Perchlorsäure entsteht aus dem Dienon (1) nur ein Umlagerungsprodukt, nämlich das 7-Methyltetral-5-ol (4), das mit einem authentischen Präparat [6] identisch ist. Sollte sich das Dienon (1) mit 70-proz. Perchlorsäure zuerst in das Phenol (3) umlagern, (wie mit verdünnten wäßrigen Mineralsäuren), dann müßte die thermodynamische Kontrolle der Umlagerung (3) → (4) zuzuschreiben sein. Tatsächlich entsteht bei der Behandlung von (3) mit 70-proz. Perchlorsäure bei 80 °C in 2 Std. das Phenol (4) in 80-proz. Ausbeute. Für diese neue „Phenol-Phenol-Umlagerung“ ziehen wir einen Mechanismus nach Schema 2 in Betracht:



Schema 2

Die Umlagerung tritt auch mit α - und β -Tetralol ein, wobei von beiden Seiten her etwa ein 1:1-Gleichgewicht erreicht wird, während das Gleichgewicht im System (3) \rightleftharpoons (4) fast ganz auf der rechten Seite liegt.

Eingegangen am 26. Mai 1965 [Z 999]

[1] A. S. Dreiding, Chemical Society London, Anniversary Meeting, Birmingham 1964. — Wir danken der Firma Sandoz SA, Basel, für großzügige Unterstützung.

[2] R. B. Woodward u. T. Singh, J. Amer. Chem. Soc. 72, 494 (1950).

[3] A. S. Dreiding, W. J. Pummer u. A. J. Tomasewski, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3159 (1953).

[4] An diesen analytischen Arbeiten war G. Sassu beteiligt.

[5] Für Bedingung b hat P. J. Kropp, Tetrahedron Letters 1963, 1671, mit ähnlichen Verbindungen dieselben Resultate erhalten.

[6] R. G. Cooke u. H. Dowd, Austral. J. Chem. 6, 53 (1952).

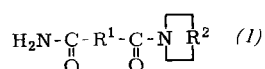
Gemischte Dicarbonsäureamide aus cyclischen sekundären Aminen und cyclischen Dicarbonsäureimiden.

Reaktionsprodukte aus Aziridin und Maleinimid

Von Dr. J. Sambeth und Dr. F. Grundschober

Chemie-Abteilung des Institut Battelle, Genève (Schweiz)

Die Herstellung gemischter Amide vom Typ (1) aus Dicarbonsäuren einerseits und Ammoniak und cyclischen sekundären Aminen andererseits ist allgemein durch Aminolyse der Dicarbonsäureester-chloride $\text{RO}_2\text{C}-\text{R}^1-\text{COCl}$ (2) mit sekundärem Amin und folgender Ammonolyse der Estergruppe mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak möglich (Methode A).



Arbeitsbedingungen [1]:

Zu 1 Mol Methyl-3-chlorcarbonyl-propionat [2] in ätherischer Lösung werden 2,2 Mol cyclisches sekundäres Amin unter Eiskühlung langsam zugegeben. Das gebildete Hydro-

chlorid wird abfiltriert, das Filtrat vom Äther befreit und im Vakuum destilliert. Das Dicarbonsäureester-amid wird mit überschüssigem 25-proz. wässrigem Ammoniak 4 Tage stehengelassen, dann eingedampft und aus Aceton umkristallisiert. — Zur Herstellung des Aziridinderivats (1a) muß zur Ammonolyse wasserfreies Ammoniak in methanolischer Lösung verwendet werden.

Die höheren Homologen der cyclischen sekundären Amine ($C > 3$) setzt man einfacher mit cyclischen Dicarbonsäureimiden zu den gemischten Dicarbonsäureamiden (1) um (Methode B).

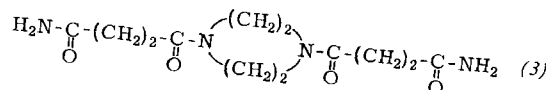
Hierbei werden die Dicarbonsäureimide ohne Lösungsmittel mit geringem Überschuß (ca. 10%) an cyclischen sekundären Aminen zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen die ausgefallenen Produkte filtriert und aus Aceton umkristallisiert.

Tabelle 1. Hergestellte gemischte Dicarbonsäureamide (1).

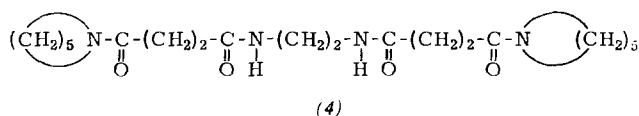
	R_1	R_2	Methode A		Methode B	
			Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb [%]
(1a)	$(\text{CH}_2)_2$	$(\text{CH}_2)_2$	85–87	39	—	0
(1b)	$(\text{CH}_2)_2$	$(\text{CH}_2)_4$	105–108	23	105–107	96
(1c)	$(\text{CH}_2)_2$	$(\text{CH}_2)_5$	104–105 [1]	44	103–105	94
(1d)	$(\text{CH}_2)_2$	$(\text{CH}_2)_6$	74–76	49	74–78	92
(1e)	$(\text{CH}_2)_2$	$(\text{CH}_2)_{12}$	—	—	136–139	85
(1f)	$(\text{CH}_2)_2$	$(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2$	—	—	115–116	95
(1g)	$(\text{CH}_2)_3$	$(\text{CH}_2)_5$	—	—	85	90
(1h)	α -Phenyl	$(\text{CH}_2)_5$	—	—	120	82

Alle in Tabelle 1 angeführten Verbindungen sind in organischen Lösungsmitteln und in Wasser löslich; Verbindung (1e) löst sich nur in heißem Wasser.

Ein gemischtes Amid (3) [Fp = 200–203 °C] entsteht in 50% Ausbeute durch Reaktion von 2 Mol Succinimid mit 1 Mol

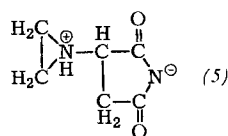


Piperazin in Triäthylenglykol-dimethylester bei 150 °C. Auch N-substituierte Dicarbonsäureimide lassen sich nach Methode B umsetzen. Beim Erhitzen von N,N'-Äthylen-bissuccinimid im Bombenrohr bei 160 °C mit einem dreifachen Piperidin-Überschuß bildet sich in 85-proz. Ausbeute ein gemischtes Amid (4) [Fp = 143–144 °C].



Bei etwa 80 °C ohne Lösungsmittel bilden cyclische Dicarbonsäureimide mit Aziridin (Äthylenimin) unter Ringöffnung beider Partner Polymere [3]; mit Maleinimid dagegen entstehen in stark exothermer Reaktion undefinierte dunkle Addukte. Wenn jedoch mit Äthyläther verdünntes Aziridin zu einer äquimolekularen Menge Maleinimid in Äthyläther bei 25 °C unter starkem Rühren zugetropft wird, fällt ein weißes Kristallpulver, dessen Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Aceton 123 bis 125 °C beträgt. Analyse und Molekulargewicht entsprechen einem 3-(1-Aziridinyl)-succinimid [4]. Das IR-Spektrum zeigt die für die Gruppierung $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ in cyclischen Imiden charakteristischen Banden bei 1775 und 1680 cm^{-1} . Die Verseifung mit verdünnter Säure oder Lauge gibt ein Mol Ammoniak. Der Aziridinring im Molekül ist durch acidimetrische Titration unter Zugabe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erfaßbar [5]. Die Verbindung ist sehr leicht in Wasser löslich und verbraucht bei der potentiometrischen Titration mit 0,1 N NaOH ein Mol Lauge zur Neutralisation des sauren Imid-Wasserstoffs. Da die wässrige Lösung neutral reagiert, dürfte ein inneres Salz (5) vorliegen.

Beim Schmelzen bildet sich unter exothermer Reaktion ein stark vernetztes Polymeres, das unschmelzbar und in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, leicht in Wasser quillt, durch längeres Erhitzen mit Säuren und Laugen hydrolysiert wird und sich bei 300 °C zersetzt.



N,N'-Polymethylen-bismaleinimide mit den Brückengruppen $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_{12}-$ und $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ lagern in gleicher Weise zwei Moleküle Aziridin an, zu zwei sirupösen bzw. einer bei 123–126 °C schmelzenden Verbindung. Bei längerem Erhitzen tritt Polymerisation ein.

Eingegangen am 3. Juni 1965 [Z 10]

- [1] M. Semonsky u. A. Cerny, Chem. Listy 47, 281 (1953).
 [2] J. Cason, Org. Syntheses Coll. Vol. 3, 169 (1955).
 [3] J. Sambeth u. F. Grundschober, Schweizer Patentanmeldung 1508/64 (10. Dez. 1964).
 [4] Die analoge Reaktion mit Maleinsäureestern wurde bereits von H. Bestian et al., DBP 849407 (8. Aug. 1944), festgestellt. Nach P. O. Tawney, R. H. Snyder, P. P. Conger, K. A. Leibbrand, C. H. Stiteler u. A. R. Williams, J. org. Chemistry 26, 21 (1961), lagert sich auch Piperidin an die C=C-Doppelbindung des Maleinimids an.
 [5] E. Allen u. W. Seaman, Analytic. Chem. 27, 540 (1955).

Bindungswinkel in Metallcarbonyl- und -nitrosyl-Verbindungen [1]

Von Priv.-Doz. Dr. W. Beck, Dr. A. Melnikoff [2] und cand. chem. R. Stahl

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Aus dem Verhältnis der absoluten IR-Intensitäten I

$$I = \lim_{c \cdot d \rightarrow 0} \frac{1}{c \cdot d} \int \log(I_0/I)_{\nu} d\nu$$

von symmetrischer (I_s) und asymmetrischer (I_{as}) CO- und NO-Valenzschwingung läßt sich der Winkel zwischen äquivalenten Metall-CO- bzw. Metall-NO-Bindungen ermitteln. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Intensität einer Bande dem Quadrat der Dipolmomentänderung während der Schwingung proportional ist. Dieses Übergangsmoment ergibt sich aus dem Schwingungsbild durch Vektoraddition der äquivalenten Dipolmomentänderungen der CO- oder NO-Bindungen [3]. Für eine Reihe von Metallcarbonyl-Komplexen errechnet sich der Winkel α zwischen den CO-Gruppen und der n-zähligen Achse nach der in der Tabelle in Spalte 3 angegebenen Beziehung; β ist der berechnete

Winkel zwischen zwei benachbarten CO-Gruppen, β_{gef} der aus röntgenographischen und Elektronenbeugungs-Untersuchungen bekannte Wert. Auch für die Pentacarbonylmangan-Verbindungen und $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ resultieren plausible Werte. Für Metallcarbonyl- und -nitrosyl erscheint diese Methode brauchbar, da es sich hier um streng lokalisierte CO- bzw. NO-Valenzschwingungen handelt. Da die errechneten Winkelwerte relativ unempfindlich sind gegenüber kleinen Änderungen von I_{as}/I_s , machen sich Meßfehler bei der Bestimmung von I nur wenig bemerkbar. In grober Näherung läßt sich der Bindungswinkel auch aus dem Verhältnis der Maximalintensitäten abschätzen; so werden z.B. für das tetraedrisch gebaute [7] gasförmige $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ die Winkel OC-Fe-CO und ON-Fe-NO zu 108 ° gefunden.

Eingegangen am 2. Juni 1965 [Z 3]

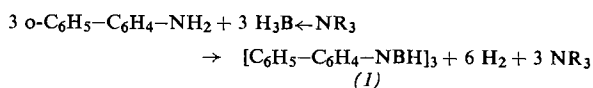
- [1] 8. Mitteilung über spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen. 7. Mitteilung: W. Beck u. K. Lottes, Chem. Ber., im Druck.
 [2] Wir danken der Salters' Company, London, für ein Stipendium (A. M.).
 [3] Vor kurzem wurde von D. Steele nach dieser Methode der Winkel NC-N-CN im Dicyanamid-Ion bestimmt (Quart. Rev. 18, 21 (1964)).
 [4] W. Beck u. R. E. Nitzschmann, Z. Naturforsch. 17b, 577 (1962).
 [5] R. D. Fischer, Spectrochim. Acta 19, 842 (1963).
 [6] K. Noack, Helv. chim. Acta 45, 1847 (1962).
 [7] L. O. Brockway u. J. S. Anderson, Trans. Faraday Soc. 33, 1233 (1937).
 [8] P. Corradini u. G. Allegra, J. Amer. chem. Soc. 81, 2271 (1959).
 [9] A. F. Berndt u. R. E. Marsh, Acta crystallogr. 16, 118 (1963).
 [10] O. S. Mills u. G. Robinson, Acta crystallogr. 16, 758 (1963).

1,2:3,4:5,6-Tris(2,2'-biphenylyl)borazol, trimeres 9,10-Azaboraphenanthen

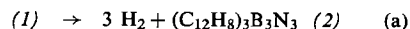
Von Dr. R. Köster, Dr. S. Hattori und Y. Morita

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Aus 2-Aminobiphenyl und Triäthylamin-boran bildet sich oberhalb 60 °C unter H_2 - und Amin-Abspaltung in ca. 90-proz. Ausbeute N,N',N''-Tris(2-biphenylyl)borazol (1).



Erhitzt man die farblosen Kristalle von (1) [$\text{Fp} = 179\text{--}180^\circ\text{C}$; $\nu_{\text{BH}} = 2485$ u. 2540 (Schulter) u. 2250 cm^{-1} ; $\nu_{\text{BN}} = 1400$ u. 1425 cm^{-1} [1]] auf 400 bis 410 °C, so entwickeln sich etwa 80 % der nach Gl. (a) zu erwartenden Menge Wasserstoff.



Verbindung	Symmetrie der $\text{M}(\text{CO})_x$ -Gruppe	$\left(\frac{I_{as}}{I_s}\right)_{\text{ber.}}$	$I_s \cdot 10^{-4}$ [l·Mol ⁻¹ cm ⁻²]	$I_{as} \cdot 10^{-4}$	α [°]	β [°]	β_{gef} [°]
$\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$	C _{3v}	$\frac{\sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha}$	1,39 (A ₁)	11,2 (E) [4]	70	109	109,5 [7]
$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\oplus$			1,52 (A ₁)	14,3 (E) [4]	72	111	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$			4,83 (A ₁)	8,70 (E) [5]	53	88	89 [8]
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$			3,17 (A ₁)	8,88 (E) [5]	60	96	91; 94 [9]
Butadien $\text{Fe}(\text{CO})_3$	„C _{3v} “	$\frac{\sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha}$	2,62	8,69 [6]	61	98	93; 102 [10]
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$			2,18 (A ₁)	7,47 (E) [5]	62	77	
$\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ [a]	C _{4v}	$\frac{\sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha}$	0,28 (A ₁) [c]	10,6 (E)	81	88	
$\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ [a]			0,15 (A ₁) [c]	11,4 (E)	83	89	
$\text{JMn}(\text{CO})_5$ [a]	C _{2v}	$\frac{\sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha}$	0,66 (A ₁) [c]	9,45 (E)	75	86	
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ [b]			2,5 (A')	4,4 (A'')	53	106	

[a] Lösung in n-Heptan; [b] Lösung in CCl₄; [c] Totalsymmetrische radiale CO-Valenzschwingung.