

Bildung neuer Fluororgano-mangan- und -rhenium-carbonyl-Komplexe aus Hexafluor-1,3-butadien und den Pentacarbonyl-metall-hydriden

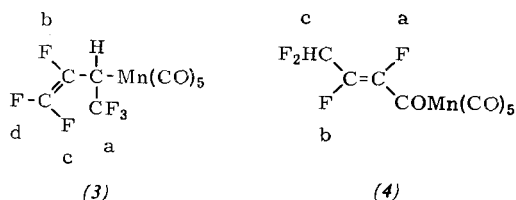
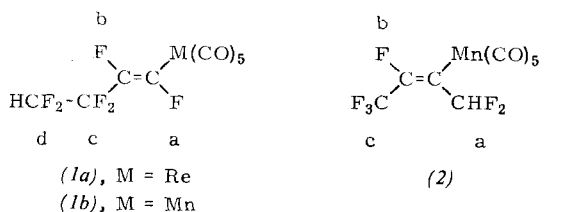
Von B. W. Tattershall, A. J. Rest, M. Green und F. G. A. Stone^[*]

Tetrafluoräthylen reagiert mit Carbonyl-Übergangsmetallhydriden unter Einschiebung der $F_2C=CF_2$ -Gruppe in die Metall-Wasserstoff-Bindung. So entstehen beispielsweise die Verbindungen $F_2HC-CF_2-Mn(CO)_5$ ^[1], $(F_2HC-CF_2)_2Fe(CO)_4$ ^[2] und $F_2HC-CH_2-Co(CO)_4$ ^[3].

Setzt man Hexafluor-1,3-butadien bei Raumtemperatur mit Pentacarbonyl-rhenium-hydrid um, so entsteht ein flüchtiger, weißer, kristalliner Komplex (1a) mit 45 % Ausbeute^[4]. Die Struktur stimmt mit folgenden Daten überein:

IR in Cyclohexan: $\nu(CO)$ bei 2142 (st), 2067 (m), 2038 (sst), 2008 cm^{-1} (sst); $\nu(C=C-Re)$ bei 1638 cm^{-1} (m); ^{19}F -NMR in $CDCl_3$ mit $CFCl_3 = 0$ ppm: Multipletts bei 102,6 (F_a), 118,7 (F_c), 138,2 (F_d) und 159 (F_b) ppm. Relative Intensitäten: 1:2:2:1; $J_{ab} = 129,5$ Hz, $J_{d-H} = 53,4$ Hz. 1H -NMR: $\tau = 4,05$; $J_{H-d} = 53,4$ Hz.

Pentacarbonylmangan-hydrid reagiert mit Hexafluor-1,3-butadien bereits bei 0 °C rasch zu mehreren Fluororgano-mangan-Komplexen (1b) und (2) bis (4) bisher unbekannter Art sowie zu einem Gemisch aus *cis*- und *trans*-1,1,2,3,4,4-Hexafluor-2-buten. Die Verbindungen (1b) bis (4) wurden durch Elementaranalyse sowie durch ihre Massen-, IR- und NMR-Spektren identifiziert:



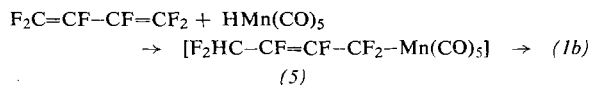
(1b), Ausbeute: 8 %; $\nu(C=C-Mn)$ bei 1637 cm^{-1} (m); ^{19}F -NMR: Multipletts bei 97,6 (F_a), 118,6 (F_c), 137,6 (F_d) und 160,2 (F_b) ppm, relative Intensitäten 1:2:2:1, $J_{ab} = 126,5$ Hz, $J_{d-H} = 53,5$ Hz; 1H -NMR: $\tau = 4,06$, $J_{H-d} = 53,5$ Hz.

(2), Ausbeute: 15 %; $\nu(C=C-Mn)$ bei 1648 (Schulter) und 1630 cm^{-1} (m); ^{19}F -NMR: Multipletts bei 63,1 (F_c), 81,4 (F_b) und 93,5 (F_a) ppm, relative Intensitäten 3:1:2, $J_{a-H} = 60,0$ Hz; 1H -NMR: $\tau = 3,2$, $J_{H-a} = 60,0$ Hz.

(3), Ausbeute: 9 %; $\nu(C=C-C-Mn)$ bei 1773 cm^{-1} (m); ^{19}F -NMR: Signale bei 57,0 (F_a), 107,1 (F_d), 119,3 (F_c) und 161,0 (F_b) ppm, relative Intensitäten 3:1:1:1; 1H -NMR: zu einem Dublett von Dubletts aufgespaltenes Quartett bei $\tau = 7,22$.

(4), Ausbeute: 13 %; $\nu(C=C)$ bei 1674 cm^{-1} (m), $\nu(COMn)$ bei 1597 cm^{-1} (m); ^{19}F -NMR: Multipletts bei 125,8 (F_c), 144,5 (F_a) und 170,9 (F_b) ppm, relative Intensitäten 2:1:1, $J_{ab} = 129,0$ Hz, $J_{cb} = 18,6$ Hz, $J_{c-H} = 51,8$ Hz, $J_{b-H} = 14,6$ Hz; 1H -NMR: ein Signal bei $\tau = 3,60$, $J_{H-c} = 51,8$ Hz, $J_{H-b} = 14,6$ Hz.

Die Komplexe (1a) und (1b) entstehen offenbar durch 1,4-Addition des Hydrids an Hexafluor-1,3-butadien und anschließende 1,3-Wanderung eines Fluoratoms:



Für das intermediäre Auftreten des Einschiebungsproduktes (5) spricht die Isolierung von 1,1,2,3,4,4-Hexafluor-2-buten, das aus (5) und $HMn(CO)_5$ entstehen kann^[3]. Da das 1,1,2,3,4,4-Hexafluor-2-buten als Isomergemisch auftritt, verläuft die zu (5) führende 1,4-Addition nicht stereospezifisch; damit wird ein cyclischer Simultanmechanismus für diese Addition unwahrscheinlich. Eher kommt ein zweistufiger Verlauf über ein resonanzstabilisiertes Allylderivat in Frage.

Verbindung (2) scheint durch eine 1,2-Addition mit anschließender 2,4-Wanderung eines Fluoratoms, Verbindung (3) durch 1,2-Addition und anschließende Hydrid-Wanderung zu entstehen. Wir vermuten, daß sich der Acylkomplex (4) durch Anlagerung von Wasser an ein bei der Umwandlung von (5) in (1b) auftretendes Allylderivat bildet.

Eingegangen am 15. Juni und 13. Juli 1967 [Z 578]

[*] Dr. B. W. Tattershall, A. J. Rest, Dr. M. Green und Prof. F. G. A. Stone
Department of Inorganic Chemistry, The University of Bristol, Bristol 8, England

[1] P. M. Treichel, E. Pitcher u. F. G. A. Stone, Inorg. Chem. 1, 511 (1962).

[2] P. M. Treichel u. F. G. A. Stone, Abstracts 2nd International Symposium on Fluorine Chemistry, Estes Park, Juli 1962, S. 201; M. R. Churchill, Inorg. Chem. 6, 185 (1967).

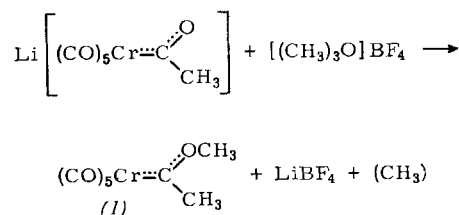
[3] J. B. Wilford, A. Forster u. F. G. A. Stone, J. chem. Soc. (London) 1965, 6519.

[4] Alle dargestellten Komplexe wurden durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule getrennt. Lösungsmittel: Pentan/ CH_2Cl_2 . Zur Reinigung wurden die Komplexe sublimiert (Subl.-Temp. 29 °C/0,001 Torr).

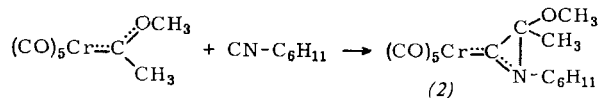
Addition von Isonitrilen an Übergangsmetall-Carben-Komplexe

Von R. Aumann und E. O. Fischer^[*]

Das durch Alkylierung^[1] von $Li[(CO)_5CrCOCH_3]$ ^[2] mit $[(CH_3)_3O]BF_4$ in über 90 % Ausbeute bequem zugängliche Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) (1) bildet bei 0 °C in Pentan mit Isonitrilen neuartige Carbenkomplexe



(2), bei denen der Carbenkohlenstoff in ein Aziridinsystem eingebaut ist. Die Reaktion verläuft unter Einschiebung des Isonitrilkohlenstoffs in die ursprüngliche Cr-Carbenbindung, z.B.:



Methyl-methoxy-carben-pentacarbonyl-chrom(0) (1)

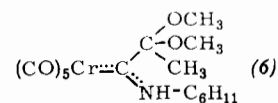
In einem 1 l-Rundkolben mit seitlichem Stickstoffansatz werden 10,0 g (0,045 mol) feingepulvertes, völlig trockenes $Cr(CO)_6$ in 500 ml wasserfreiem Äther suspendiert. Zu dieser Suspension läßt man in dünnem Strahl aus einer Meßpipette langsam 90 ml einer 0,5 M ätherischen $LiCH_3$ -Lösung zufließen. Dabei muß durch intensives Rühren mit einem Rührmagneten für eine rasche Durchmischung gesorgt werden.

Die Reaktionsmischung färbt sich intensiv gelb, während das $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Lösung geht. Ist alles LiCH_3 zugesetzt, so wird der Äther im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand in ca. 100 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man anschließend in kleinen Portionen insgesamt 6,71 g (0,045 mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$. Der Carbenkomplex scheidet sich dabei augenblicklich als Öl ab. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man daran, daß die wäßrige Lösung sauer reagiert. Solange dies nicht der Fall ist, wird noch Oxoniumsalz zugesetzt. Der Komplex muß sofort mit ca. 200 ml Pentan extrahiert werden, da er sich durch Säure zersetzt. Die Pentanlösung wird durch eine mit etwas frisch geglühtem Na_2SO_4 beschickte G_4 -Fritte filtriert und dann auf $1/3$ des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Beim Kühlen kristallisieren ca. 9,8 g (87 %) des Komplexes in Form langer, gelber Nadeln aus. Der Rest kann durch Einengen der Mutterlauge und Sublimation des Rückstandes gewonnen werden; $\text{Fp} = 34^\circ\text{C}$ nach einmaligem Umkristallisieren aus Pentan.

(2) bildet geruchlose, gelbe Kristalle ($\text{Fp} = 65,5\text{--}66,5^\circ\text{C}$, Zers.), die an Luft rasch grün werden und verharzen. Das Massenspektrum^[3] von (2) zeigt das Molekülion bei $m/e = 359$ und das für den $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Rest erwartete Fragmentierungsmuster $[(\text{CO})_n\text{CrLigand}]^+$, $n = 5, 4, \dots, 0$.

Zum Nachweis der Aziridinstruktur wurde (2) mit Benzoylperoxid bei 0°C in die Verbindung (3) [gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 99,5\text{--}100^\circ\text{C}$], diese mit 2 N Salzsäure in H_2O /Tetrahydrofu-

Als weiterer Hinweis auf das Vorliegen der Aziridinstruktur in (2) kann gewertet werden, daß aus (2) bei Einwirkung von CH_3OH bei 20°C der stabile Komplex (6) [gelbe Kristalle,



$\text{Fp} = 109,5\text{--}110^\circ\text{C}$] entsteht. Unter dem Einfluß wäßriger Säuren geht dieser Komplex in (4) über.

Eingegangen am 19. Juli 1967 [Z 581]

[*] Dr. R. Aumann und Prof. Dr. E. O. Fischer
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] R. Aumann, Dissertation, Technische Hochschule München, Mai 1967; E. O. Fischer, Vortrag, Universität Hamburg, am 2. Dezember 1966.

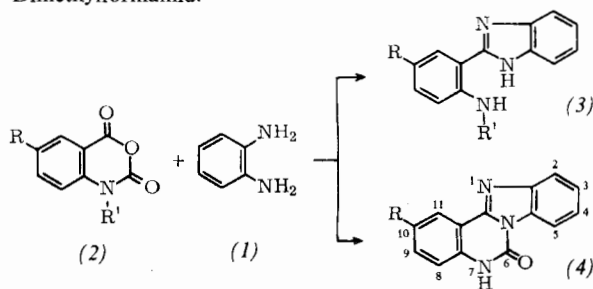
[2] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

[3] Untersuchungen von J. Müller, Atlas CH4, 50 eV.

Kondensierte Imidazole aus *o*-Diaminen und Isatosäure-anhydriden

Von E. C. Taylor und F. Yoneda [*]

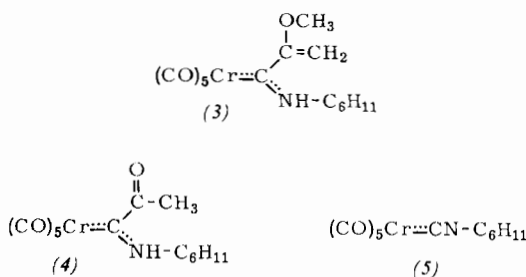
Kocht man *o*-Phenylendiamin (1) mit einem Isatosäureanhydrid (2) in Sulfolan 20 min leicht unter Rückfluß, so erhält man beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser ein 2-(*o*-Aminophenyl)benzimidazol (3) und ein 6,7-Dihydrobenzimidazo[1,2-*c*]chinazolin-6-on (4). Beim Verdünnen des Ansatzes mit Wasser fallen beide Produkte aus. (3) löst sich in siedendem Äthanol, wird daraus durch Verdünnen mit Wasser wieder gefällt und aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert. (4) reinigt man durch Umkristallisieren aus wäßrigem Dimethylformamid.



	R	R'	(3)		(4)	
			Fp ($^\circ\text{C}$)	Ausb. (%)	Fp ($^\circ\text{C}$)	Ausb. (%)
a	H	H	213 [1]	68	334 [3]	20
b	Cl	H	244 [2]	56	> 340	30
c	NO_2	H	295 (Zers.)	39	> 350	57
d	H	CH_3	213	95	—	0
e	Cl	CH_3	175	90	—	0
f	NO_2	CH_3	315 (Zers.)	85	—	0
g	H	C_2H_5	124	85	—	0
h	H	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	188	88	—	0

Bemerkenswerterweise ergeben (1) und (2a) bei leichtem Kochen (30 min Rückfluß) in Dimethylsulfoxid mit 69 % Ausbeute Benzimidazol und nur mit 17 % Ausbeute die Verbindung (4a).

Aus 1,3-Dimethyl-4,5-diaminouracil (5) und (1) in Sulfolan entsteht unter den oben genannten Bedingungen ein Gemisch aus 8-(*o*-Aminophenyl)theophyllin (6), $\text{Fp} > 320^\circ\text{C}$, und 1,3-Dimethyl-11*H*-pyrimido[4,5-*b*][1,4]benzodiazepin-2,4,6-(1*H*, 3*H*, 5*H*)-trion (7), $\text{Fp} = 260^\circ\text{C}$, das man durch fraktionierende Kristallisation aus Dimethylformamid trennt. Die Komponenten bilden sich mit 17 bzw. 16 % Ausbeute.



ran bei 20°C in die Verbindung (4) [gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 114^\circ\text{C}$, Zers.] und diese durch Erhitzen im Hochvakuum auf 80 bis 100°C in die Verbindung (5) [farblose Kristalle, $\text{Fp} = 72^\circ\text{C}$] übergeführt. Die Verbindungen (2), (3) und (4), die mit nahezu quantitativer Ausbeute gebildet werden und sich nach Entfernen des Lösungsmittels durch Umkristallisieren aus Pentan oder Hexan reinigen lassen, wurden durch Elementaranalyse, Massenspektrum, IR- und ^1H -NMR-Spektren (10-proz. Lösung in C_6D_6 , siehe Abbildung) charakterisiert.

