

sehr ähnliche Umgebungen. Der Abstand Ru...Ru beträgt 3,115 Å und ist damit wesentlich größer als im Metall (2,650 Å)^[4]. Interessanterweise bilden die Ru-Cl-Bindungen zwei Gruppen: sie sind beträchtlich kürzer, wenn sie in *trans*-Stellung zu anderen Ru-Cl-Bindungen stehen (2,340 bis 2,376 Å) als wenn sie sich in *trans*-Stellung zu Ru-P-Bindungen befinden (2,444 bis 2,505 Å).

Eingegangen am 7. November 1967 [Z 664]

[*] Dr. G. Chioccola, Dr. J. J. Daly und Dr. J. K. Nicholson
Monsanto Research S.A.
Binzstraße 39, CH-8045 Zürich (Schweiz)

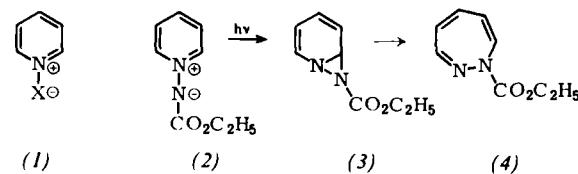
- [1] J. K. Nicholson, Angew. Chem. 79, 273 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 264 (1967).
[2] Bestimmt von Drs. G. und S. Olivé, Zürich.
[3] V. W. Arndt u. D. C. Phillips, Acta crystallogr. 14, 807 (1961).
[4] A. Hellawell u. W. Hume-Rothery, Philos. Mag. 45, 797 (1954).

Photochemische Synthese von Äthyl-1*H*-1,2-diazepin-1-carboxylat

Von J. Streith und Jean-Marie Cassal[*]

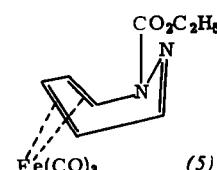
Mesoionische Pyridinium-Derivate des Typs (1), X = O, CR₂, NR, kann man als aromatische 1,3-Dipole betrachten^[1]. Während man mit Pyridin-N-oxiden und mit Pyridinium-dicyanmethyldiethyl durch UV-Bestrahlung zu Pyrrollderivaten gelangt^[2], haben wir mit dem von Hafner^[3] synthetisierten *N,N*-Betzin (2) eine photochemisch induzierte Ringerweiterung zum Äthyl-1*H*-1,2-diazepin-1-carboxylat (4) feststellen können.

UV-Bestrahlung einer 10⁻² M Lösung des *N*-Äthoxycarbonyl-pyridinium-Betains (2) mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe mit Pyrex-Filter führt nach einigen Stunden zum völligen Verschwinden des Ausgangsmaterials; dabei färbt sich die Lösung tiefrot. Durch Entfernen des Lösungsmittels, Chromatographie an Silicagel und Destillation des so erhaltenen roten Öls gelangt man zu einem homogenen roten Produkt [Ausbeute 95 %], K_p = 50 °C/0,5 Torr, n_D²⁵ = 1,5302, dessen Massenspektrum^[4], Mikroanalyse und spektroskopische Daten für die Struktur (4) sprechen.



Das UV-Spektrum in n-Hexan [$\lambda_{\text{max}} = 217$ ($\epsilon = 10000$), 362 nm ($\epsilon = 230$)] ist dem des Äthyl-azepin-N-carboxylats sehr ähnlich^[5]. Das IR-Spektrum (flüssig) weist Banden bei 2950, 1700 und 1600 cm⁻¹ auf. Neben den zu erwartenden Äthyl-Multiplets bei $\tau = 8,65$ (Triplet) und 5,68 (Quartett) enthält das NMR-Spektrum Signale für fünf olefinische Protonen bei $\tau = 2,6; 3,42; 3,75; 3,82$ und 4,25, deren chemische Verschiebung bicyclische Isomere ausschließt.

Setzt man eine Lösung von (4) in Petroläther bei Raumtemperatur mit Fe₂(CO)₉^[6] um, so erhält man den Carbonyl-eisen-Komplex (5), K_p = 115–116 °C nach Chromatographie an Silicagel und Sublimation. Wie zu erwarten weist das NMR-Spektrum von (5), neben Signalen für die Äthyl-Pro-



tonen, Signale bei höherem magnetischem Feld ($\tau = 6,68; 4,90; 5,43$ und 3,69) für die Protonen H-4, H-5, H-6 und H-7 auf, ein Resultat, das auch von E. O. Fischer mit dem Carbonyl-eisen-Komplex des Äthyl-azepin-N-carboxylats festgestellt wurde^[7].

Die Umlagerung von (2) zu (4) kann man sich als zweistufige Reaktion vorstellen: photoinduzierter 1,3-dipolarer Ringschluß zum Diaziridin (3), gefolgt von einer Valenztautomerisierung zu (4).

Eingegangen am 27. November 1967 [Z 661]

[*] Dr. J. Streith und Jean-Marie Cassal
Laboratoire de Photochimie Organique,
Collège Scientifique Universitaire
Rue des Frères Lumière
F-68 Mulhouse (Frankreich)

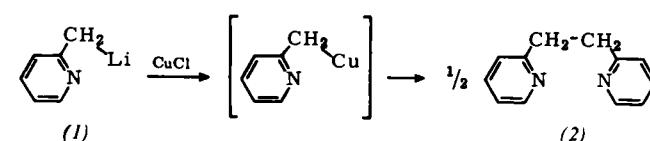
- [1] R. Huisgen, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 357.
[2] J. Streith u. C. Sigwalt, Tetrahedron Letters 1966, 1347; J. Streith u. J. M. Cassal, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 264 C, 1307 (1967); J. Streith, B. Danner u. C. Sigwalt, Chem. Commun. 1967, 979.
[3] K. Hafner, D. Zinser u. K. L. Moritz, Tetrahedron Letters 1964, 1733.
[4] Wir danken Dr. Vetter und Dr. Montavon, Hoffmann La-Roche, Basel, für die Aufnahme des Massenspektrums.
[5] K. Hafner u. C. König, Angew. Chem. 75, 89 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 96 (1963).
[6] E. Speyer u. H. Wolf, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1424 (1927).
[7] E. O. Fischer u. H. Rühle, Z. anorg. allg. Chem. 341, 137 (1965); H. Günther u. R. Wenzl, Tetrahedron Letters 1967, 4155.

Dimerisierung von Azallyl-, Diazallyl- und Oxazallyl-Gruppen über kupferhaltige Zwischenstufen^[1]

Von Th. Kauffmann, G. Beißner, E. Köppelmann, D. Kuhlmann, A. Schott und H. Schrecken[*]

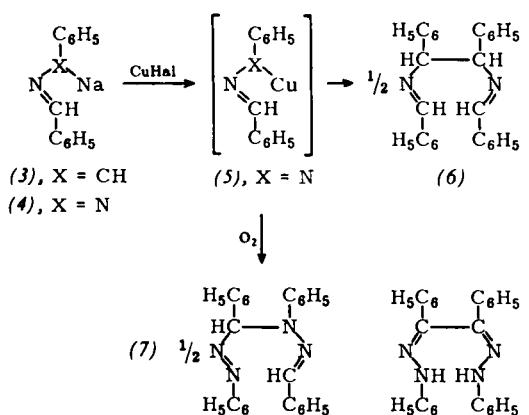
Die Dimerisierung organischer Gruppen über Organo-kupferverbindungen – eine Reaktion, deren ungewöhnlich große Anwendungsbreite^[2] bisher nicht voll erkannt wurde – wird von uns systematisch untersucht^[3,4]:

Die Dimerisierung der in (1) enthaltenen 3-Azallyl-Gruppe beobachteten wir bei der Umsetzung von (1)^[5] mit einem Moläquivalent CuCl oder CuBr₂ in Tetrahydrofuran/Äther (1:1) unter Stickstoff bei 60 °C. Unter Kupfer- bzw. CuBr-Abscheidung entstand (2) mit 72 bzw. 78 % Ausbeute^[6].

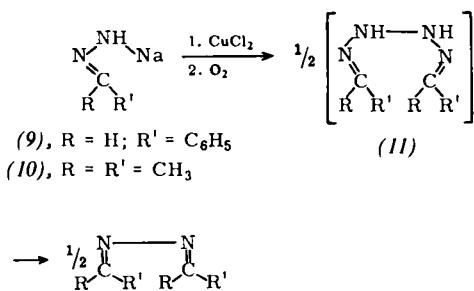


Analog wurde durch Umsetzen von CuJ in Dimethoxyäthan bei 85 °C mit 1 Moläquivalent der tiefroten Verbindung (3), die sich bei der Einwirkung von NaNH₂ auf *N*-Benzyliden-benzylamin bildet, die 2-Azallyl-Gruppe von (3) zu (6) dimerisiert (58 % Ausbeute), und zwar spezifisch zur *meso*-Form (Fp = 163 °C; Lit.^[7]: 164 °C).

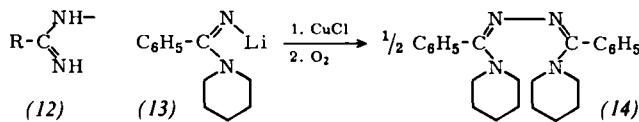
Die 1,2-Diazallyl-Gruppe von (4) konnte durch aufeinanderfolgende Einwirkung von 1 Moläquivalent CuCl und Sauerstoff in Dimethoxyäthan bei 60 °C zu einer bekannten^[8] Verbindung vom Fp = 191 °C (59 % Ausbeute) gekuppelt werden, der sehr wahrscheinlich die Konstitution (7) kommt^[8,9]. Verbindung (8), die sich bei der Oxidation von Benzaldehydphenylhydrazon mit Jod bildet^[10], entstand nicht. Die als Zwischenstufe auftretende Cu(i)-Verbindung (5), die thermisch stabil, aber sehr sauerstoffempfindlich ist, konnte als farblose kristalline Substanz isoliert^[11] und mit Sauerstoff über eine thermisch labile grüne Cu(II)-Verbindung in (7) übergeführt werden.



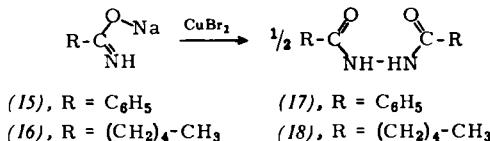
Analoge Umsetzungen von (9) und (10) mit CuCl₂/O₂ führten mit ca. 40 % Ausbeute zu den entsprechenden Azinen. Die als primäre Dimerisierungsprodukte anzunehmenden Verbindungen (11) oder Kupferverbindungen derselben erleiden offenbar sekundäre Veränderungen.



Hier liegen die Verhältnisse also ähnlich wie bei Dimerisierungen von 1,3-Diazallyl-Gruppen des Typs (12) mit CuCl/O₂, bei denen infolge von Sekundärreaktionen substituierte s-Triazole entstehen [3, 12]. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß aufeinanderfolgende Einwirkung von 1 Moläquivalent CuCl und Sauerstoff auf (13) in Dimethoxyäthan bei 65–75 °C mit 75 % Ausbeute (14) ergab.



Die 1,3-Oxazallyl-Gruppe von (15) ließ sich durch Umsetzung von (15) in Tetrahydrofuran mit CuCl oder CuCl/O₂ nicht zu (17) dimerisieren. Dagegen wurde (17) bei der Umsetzung von (15) mit 1 Moläquivalent CuBr₂ in Tetrahydrofuran bei 67 °C erhalten; die Ausbeute betrug allerdings nur 26 %, bezogen auf eingesetztes Benzamid (43 % bezogen auf umgesetztes Benzamid). Sauerstoffzufuhr erhöhte die Ausbeute praktisch nicht. Bei der analogen Dimerisierung der 1,3-Oxazallyl-Gruppe von (16) mit CuBr₂ entstand (18) mit 30 % Ausbeute bezogen auf eingesetztes Capronamid (49 % bezogen auf umgesetztes Capronamid).



Eingegangen am 25. November 1967 [Z 666]

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, cand. chem. G. Beißner, cand. chem. E. Köppelmann, Dipl.-Chem. D. Kuhlmann, Dipl.-Chem. A. Schott und H. Schrecken
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] Aktivierung organischer Verbindungen durch Einführung von Übergangsmetallatomen. 3. Mitteilung. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt. – Als 2. Mitteilung gilt [3]. Der dort angegebene weniger umfassende Serientitel wird aufgegeben.

[2] Einzelbeobachtungen [H. Gilman u. H. H. Parker, J. Amer. chem. Soc. 46, 2823 (1924); K. Issleib u. H.-O. Fröhlich, Chem. Ber. 95, 375 (1962)] zufolge sind auch S,S- und P,P-Verknüpfungen über Kupferverbindungen möglich.

[3] Th. Kauffmann, J. Albrecht, D. Berger u. J. Legler, Angew. Chem. 79, 620 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 633 (1967).

[4] Th. Kauffmann u. W. Sahn, Angew. Chem. 79, 101 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967).

[5] P. C. Campbell u. P. C. Teague, J. Amer. chem. Soc. 76, 1371 (1954).

[6] Alle Umsetzungen erfolgten in wasserfreien Lösungsmitteln; vor der Aufarbeitung wurde mit Wasser hydrolysiert. Sofern nicht anders vermerkt, sind die Ausbeuten, die sich z.T. steigern lassen dürften, auf die eingesetzte organische Verbindung bezogen. – Bei der Formulierung der Metallverbindungen wurde davon abgesehen, die Bindungsverhältnisse zwischen Metall und organischen Gruppen möglichst realistisch darzustellen.

[7] H. Grossmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 2298 (1889); vgl. auch W. Stürmer u. G. Messwarb, Arch. Pharmaz. 286, 221 (1953).

[8] P. Grammaticakis, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223, 1139 (1946); 224, 1509 (1947).

[9] Wegen der Schwerlöslichkeit und Zersetzung dieser Substanz gelang es uns nicht, ein auswertbares NMR-Spektrum zu erhalten. Das IR-Spektrum steht mit der Konstitution (7) in Übereinstimmung.

[10] E. Bamberger u. J. Grob, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 523 (1901).

[11] Eine Molekulargewichtsbestimmung steht noch aus.

[12] J. Albrecht, Diplomarbeit, Universität Münster 1967.

Darstellung von Wolframpentfluorid

Von J. Schröder und F. J. Grawe [*]

Bei chemischen Transportreaktionen mit Fluor zur Homogenisierung von Wolframdrähten in Glühlampen [1] spielen neben Wolframhexafluorid niedere Wolframfluoride eine wesentliche Rolle. An Wolframdrähten, deren Temperatur oberhalb 2000 °C liegt, dissoziieren die Fluoride zu Wolfram und Fluor, und es wird Wolfram von den kälteren zu den heißen Glühköperteilen transportiert, bis die Temperatur des heißen Glühdrahtes vollkommen homogen ist. Bei tieferen Temperaturen bilden sich niedere Wolframfluoride, die im Gasraum oder an der Gefäßwand zu Wolfram und Wolframhexafluorid disproportionieren. Wird die Gefäßwand jedoch gekühlt, so können die niederen Fluoride aus dem heißen Gasraum abgeschreckt und isoliert werden.

Zur Synthese des Wolframpentfluorids wird die sorgfältig ausgeheizte Quarzapparatur (Abb.) mit 500 Torr WF₆ gefüllt und in ein Kältebad von –50 bis –60 °C getaucht. Das WF₆ kondensiert in der Quarzampulle, und im Gasraum stellt sich ein WF₆-Dampfdruck von ca. 10 Torr ein. Heizt man die vier Wolframdrähte auf 500 bis 700 °C, so scheidet sich an der kalten Quarzwand WF₅ als gelbe, kristalline Substanz ab, die nach Abpumpen des überschüssigen WF₆ mit dem Magnetstäbchen in die Ampulle gebracht wird.

Im geschlossenen Quarzgefäß kann WF₅ unzerstetzt aufbewahrt werden. Bei Raumtemperatur beträgt der Dampfdruck ca. 1 Torr, und die Substanz kann von 20 nach –30 °C unzerstetzt umsublimiert werden.

WF₅ ist äußerst hygrokopisch und zersetzt sich an der Luft sofort. Mit verdünnter NaOH + H₂O₂ setzt es sich zur klaren Lösung von Wolframat und Fluorid um. Die Fluor- und Wolframanalyse ergibt ein Verhältnis F:W = 5. Die Bestimmung der Oxidationsstufe ergibt die für WF₅ geforderte Oxidationszahl W⁵⁺. Die gleichen Ergebnisse zeigen die Ana-