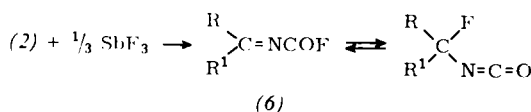


Die α -Halogenalkyl-isocyanate (2) sind sehr reaktionsfähig. Als Reaktionspartner haben wir bis jetzt Wasser, Alkohole, Ammoniak, prim. und sek. Amine, Alkoholate, Silbercyanat und Natriumazid verwendet. Mit Antimontrifluorid erhält man bei 120–140 °C *N*-Fluorcarbonyl-ketimine (6).



	R	R ¹	Ausb. (%)	K _p (°C/Torr)	F _p (°C)
(6a)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	40	115/0,1	57–59
(6b)	C ₆ H ₅	n-CH ₃ C ₆ H ₄	30	120/0,01	44–46

Die IR-Spektren der Verbindungen (2) und (6) enthalten ausgeprägte Banden bei 2260, 1640 und 1770 cm⁻¹, die auf das Vorhandensein von N=C=O, C=N und einer Halogencarbonylgruppe hinweist. Die Verbindung (2a) liegt, wie die Spektren zeigen, quantitativ in der Isocyanatform vor, dagegen (2d) fast vollständig in der *N*-Chlorcarbonylform. Bei anderen Verbindungen steht die Isocyanatform mit der *N*-Halogencarbonylform im Gleichgewicht. Durch Triäthylamin wird dieses Gleichgewicht zur Isocyanatform verschoben.

Eingegangen am 6. Mai 1968 [Z 783]

[*] L. I. Samaraj, O. W. Wischnewskij u. Prof. Dr. G. I. Derkatsch
Institut für Organische Chemie der Ukrainischen Akademie
der Wissenschaften
Kiew – 30 (UdSSR), Str. Vladimirska 55

[1] L. I. Samaraj, W. A. Bondar u. G. I. Derkatsch, *Angew. Chem.* 79, 897 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 864 (1967).

[2] H. Holtschmidt, *Angew. Chem.* 74, 848 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 632 (1962).

Ein Generatorsystem für *N*-(2-Chloräthyl)aziridin

Von H. M. Rauen, K. Norpoth und H. Schriewer^[*]

Während Aziridin in beliebigen Mengen für Synthesezwecke zugänglich ist, konnte *N*-(2-Chloräthyl)aziridin präparativ bis jetzt noch nicht dargestellt werden. Wir beschreiben hier ein Generatorsystem zur Gewinnung einer Lösung dieser aktiven Verbindung.

In gepufferter wäßriger Lösung geht *N,N*-Bis(2-chloräthyl)-amin in der ersten Reaktionsstufe durch Cl⁻-Heterolyse in *N*-(2-Chloräthyl)aziridin über ($k = 5,0 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; 10^{-3} M , 37 °C, pH = 7,2; $k = 12,3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; 10^{-3} M , 43 °C, pH = 7,2, jeweils 0,2 M Phosphatpuffer^{[1])}. Die Reaktion läuft jedoch weiter: der hydrolytischen Ringöffnung zu *N*-2-Chloräthyl-*N*-2-hydroxyäthyl-amin folgen erneuter Cl⁻-heterolytischer Ringschluß zu *N*-(2-Hydroxyäthyl)aziridin ($k = 1,0 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; 10^{-3} M , 37 °C, pH = 7,2; $k = 2,7 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; 10^{-3} M , 43 °C, pH = 7,2, jeweils 0,2 M Phosphatpuffer^{[1])} und hydrolytische Ringöffnung zu Diäthanolamin.

Die Geschwindigkeitskonstanten der hydrolytischen Ringöffnungsreaktionen liegen wahrscheinlich niedriger als diejenigen der Cl⁻-heterolytischen Ringschlußreaktionen. Da die Ringöffnungsreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind, häufen sich die Aziridinderivate in einem „statischen“ Reaktionssystem an. Die Ausbeute an *N*-(2-Chloräthyl)-aziridin nimmt unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen stark zu, bleibt zwischen 60 und 120 min (37 °C) konstant und fällt dann weniger steil wieder ab^{[2])}. Stört man das statische Reaktionssystem durch einen konstanten Inertgasstrom, dann geht gasförmiges *N*-(2-Chloräthyl)aziridin mit dem Inertgas über. Man leitet es in eine eisgekühlte Doppel-falle (Normag Nr. 9213), in der sich gleiche Volumina Chloroform und Wasser befinden. Der Einführstutzen endet kurz

oberhalb der Grenzfläche beider Lösungsmittel. Das Wasser verhindert weitgehend das Abtreiben des flüchtigen Chloroforms durch den Gasstrom. Das übergehende gasförmige *N*-(2-Chloräthyl)aziridin löst sich zunächst in Wasser, tritt aber sogleich ins Chloroform über, weil es darin löslicher ist (Verteilungskoeffizient H₂O/CHCl₃ = 0,13). Läßt man das Chloroform ab, so hat man eine Lösung von *N*-(2-Chloräthyl)aziridin für präparative Zwecke.

Identifizierung (Vorschlag von H. Arnold): Zugabe von HBr-Eisessig, 12 Std. Aufbewahren bei Raumtemperatur, Abtreiben der Lösungsmittel. *N*-2-Bromäthyl-*N*-2-chloräthyl-amin kristallisiert aus (Analyse und Vergleich mit Syntheseprodukt).

Erhöht man die Konzentration an *N,N*-Bis(2-chloräthyl)-amin zur Ausbeute Steigerung an Aziridinderivat, dann empfiehlt sich trotz des Phosphatpuffers die Verwendung eines pH-Stats. Die wäßrige Inkubationslösung unter Umgehung der gasförmigen Überführung direkt mit Chloroform auszusütteln, empfiehlt sich nicht, da noch nicht umgesetzte Ausgangssubstanz ebenfalls chloroformlöslich ist (Verteilungskoeffizient H₂O/CHCl₃ = 0,09).

Eingegangen am 22. Mai 1968 [Z 800]

[*] Prof. Dr. H. M. Rauen, Dr. K. Norpoth und
Dr. H. Schriewer
Physiologisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster/Westfalen, Waldeyerstraße 15

[1] H. M. Rauen u. A. Reisch, *Arzneimittel-Forsch.* 14, 752 (1964).

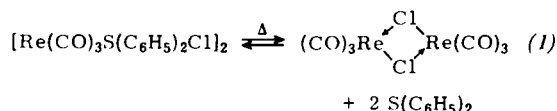
[2] H. M. Rauen, A. Reisch u. H. Schriewer, *Arzneimittel-Forsch.* 14, 176 (1964); H. M. Rauen, *ibid.* 14, 855 (1964).

Ein neuartiges Chlorotricarbonyl des Rheniums(I) und substituierte Rhenium(I)-chlorocarbonyle mit Wasser und anderen sauerstoffhaltigen Liganden

Von W. Hieber und W. Rohm^[*]

In Fortführung unserer Arbeiten über Substitutionsreaktionen der Rheniumcarbonylhalogenide Re(CO)₅X und [Re(CO)₄X]₂ mit Organylchalkogeniden^[1] wurde das thermische Verhalten des zweikernigen Komplexes mit Diphenylsulfid [Re(CO)₃S(C₆H₅)₂Cl]₂^[1] untersucht.

Im Hochvakuum spaltet diese Verbindung oberhalb 90 °C S(C₆H₅)₂ ab, und es hinterbleibt ein Rückstand, welcher das Chlor, aber keinen Schwefel enthält und im IR-Spektrum lediglich die ν(CO)-Schwingungen von drei Carbonylgruppen zeigt. Es handelt sich um ein Chlorotricarbonyl [Re(CO)₃Cl]_x. Thermisch liegt ein Gleichgewicht vor; mit Diphenylsulfid erhält man die Ausgangsverbindung quantitativ zurück:



Das Thermolyseprodukt ist in der Kälte nur in Aceton löslich, reagiert jedoch beim Erhitzen ohne Gasentwicklung mit polaren Lösungsmitteln, d.h. Agentien, die ein Donoratom enthalten. Hieraus sowie aus dem IR-Spektrum, der Elementaranalyse und vor allem aus dem reaktiven Verhalten schließen wir auf einen zweikernigen Aufbau der Verbindung mit einer freien Koordinationsstelle pro Rheniumatom; eine höher polymere Struktur ist aber nicht auszuschließen.

Die stark hydrophobe, auch in siedendem Benzol völlig unlösliche Substanz (1) löst sich bei länger dauerndem Erhitzen in Äthern, Alkoholen und sogar in Wasser unter Bildung von Substitutionskomplexen des zwei- und einkernigen Typs^[1] [Re(CO)₃LCI]₂ bzw. Re(CO)₃L₂Cl. Insbesondere konnten die reinen, kristallisierten Verbindungen [Re(CO)₃LCI]₂ mit den Liganden (L) Tetrahydrofuran (2)^[1], Äthanol (3) und Methanol (4) dargestellt werden. Mit Wasser erhält man

einen Aquokomplex, bei dem es sich nach ersten Untersuchungen um $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}$ (5) handelt.

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) von (5) zeigt zwei scharfe $\nu(\text{OH})$ -Streckschwingungen und die $\delta(\text{HOH})$ -Bande, während bei (3) und (4) lediglich eine scharfe $\nu(\text{OH})$ -Absorption beobachtet wird:

	$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{OH}) (\text{cm}^{-1})$	$\delta(\text{HOH}) (\text{cm}^{-1})$
(5)	2018 sst, 1930 sst (Sch)	3607 m, 3541 m	1603 m
(3)	2045 sst, 1931 sst. 1903 sst	3546 m	
(1)	2064 sst, 1946 sst (Sch)		

In allen Komplexen fungiert „ätherartig“ gebundener (sp^3 -hybridisierter) Sauerstoff als Donoratom. Bisher kennt man vom Rhenium lediglich Halogenocarbonylverbindungen mit Sauerstoff-Donorliganden, die diesen „ylidartig“ gebunden (sp -hybridisiert) enthalten^[2], wie Pyridin-*N*-oxid, Triphenylphosphinoxid und entsprechende zweizählige Derivate.

Während (zum Teil instabile) Carbonylkomplexe mit cyclischen Äthern von mehreren Metallen bekannt sind^[3], ist es bei den Verbindungen (3)–(5) erstmalig gelungen, auch Alkohole und sogar Wasser als Donorliganden in ein Carbonyl-derivat einzuführen. (In ionischen Produkten aus Reaktionen von Metallcarbonylen mit Alkoholen, z.B. $[\text{V}(\text{CH}_3\text{OH})_6][\text{V}(\text{CO})_6]_2$ ^[4], ist ja Alkohol und Kohlenoxid nicht an ein und dasselbe Metallatom gebunden.)

Ausgehend von (1) wurden inzwischen auch Chlorocarbonylkomplexe des Rheniums mit Dioxan, Diisopropyläther und Aceton (mit welchem (1) schon in der Kälte reagiert) isoliert und IR-spektroskopisch untersucht. Weiterhin wurden Reaktionen mit 2-Butanol und Isobutanol, Äthylenglykol, Benzophenon, Benzil und Acetylaceton beobachtet. Auch schwach basische stickstoffhaltige Verbindungen wie Diphenyl- und Triphenylamin(!) reagieren mit (1); jedoch wurden die hierbei entstehenden Substanzen noch nicht näher untersucht.

Arbeitsvorschriften:

Di- μ -chloro-hexacarbonyl-dirhenium(I) (1):

$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ wird in einer Sublimationsapparatur einen Tag im Hochvakuum auf ca. 120–130 °C erhitzt. Dabei scheidet sich Diphenylsulfid am Kühlfinger in Tröpfchen ab. Der schwach gelbliche Rückstand wird mehrmals mit heißem Benzol digeriert, um noch unzersetzte Ausgangsverbindung zu entfernen, und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Er enthält einen geringen Anteil (ca. 4%) unlöslicher undefinierter Zersetzungsprodukte.

Darstellung der Komplexe (2)–(5):

Man erhitzt (1) auf einer Fritte (G 4) mit Tetrahydrofuran^[1], Äthanol, Methanol bzw. Wasser, bis Lösung eintritt, filtriert von wenig Rückstand ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die meistens zuerst als Öle anfallenden Verbindungen kristallisieren im Laufe einiger Stunden beim Trocknen im Hochvakuum und können aus Chloroform umkristallisiert werden.

Eingegangen am 27. Mai 1968 [Z 799]

[*] Prof. Dr. W. Hieber und Dipl.-Chem. W. Rohm
Anorganisch-Chemisches Institut der
Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] W. Hieber, W. Opavsky u. W. Rohm, Chem. Ber. 101, 2244 (1968).

[2] U. Sartorelli, F. Canziani u. F. Zingales, Inorg. Chem. 5, 2233 (1966).

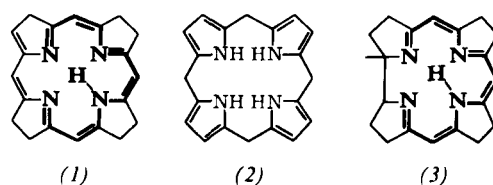
[3] Siehe z.B.: W. Strohmeier, Angew. Chem. 76, 873 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 730 (1964); W. Strohmeier, C. Barbeau u. D. v. Hobe, Chem. Ber. 96, 3254 (1963); C. Barbeau, Dissertation, Universität Würzburg, 1963; E. O. Fischer u. M. Herberhold, Experientia, Suppl. 9, 259 (1964); M. I. Bruce u. F. G. A. Stone, J. chem. Soc. (London) A 1967, 1238.

[4] W. Hieber, E. Winter u. E. Schubert, Chem. Ber. 95, 3070 (1962); s. auch die dort zitierte Lit.

Corphin, ein corrinoid-porphinoides Ligandsystem

Von A. P. Johnson, P. Wehrli, R. Fletcher und
A. Eschenmoser[*](**)

Im Zusammenhang mit dem bislang ungelösten Problem der natürlichen Entstehungsweise^[1] des Corrinkerns des Vitamins B₁₂ läßt sich von der rein chemischen Blickrichtung her die Frage nach den Eigenschaften von Verbindungen des Strukturtyps (1) aufwerfen. Dieses bisher unbekannte Ligandsystem^[2] besitzt die Oxidationsstufe eines Hexahydroporphins, ist also isomer zum bekannten Strukturtyp des Porphingens (2) und formal von der Corrin-Struktur (3) durch eine reduktive Ringkontraktion verschieden. Um die Chemie des Ligandsystems (1) kennenlernen zu können, haben wir uns um die Entwicklung von Methoden zu dessen Synthese bemüht; wir beschreiben hier die Darstellung des Palladiumkomplexes (9) und einen in diesem Zusammenhang angetroffenen, präparativ bemerkenswerten Fall unterschiedlicher topologischer Reaktionskontrolle durch Nickel(II)- und Palladium(II)-Ionen.



Die Komplexierung des Natriumsalzes des früher beschriebenen bicyclischen Lactams (4)^[3] z.B. mit wasserfreiem Palladium(II)-nitrat (oder Acetat^[4]) in Acetonitril (RT/ca. 15 min) führt zu den diastereomeren und diamagnetischen, also offenbar *planoid* gebauten Komplexen (5) und (6), die sich dünnschichtchromatographisch unterscheiden und durch fraktionierende Kristallisation trennen lassen (Ausb. 26 und 24%). Die *cis*-Konfiguration des Isomers (5) äußert sich darin, daß die Verbindung selbst unter dem Einfluß von Essigsäure bei Raumtemperatur in ein Kondensationsprodukt der Struktur (7) übergeht; im Gegensatz dazu bleibt das zentrosymmetrische *trans*-Isomer (6) unter diesen Bedingungen unverändert (1,0 Äquiv. CH_3COOH in CH_2Cl_2 /RT/24 h). Aus Umsetzungen des *trans*-Isomers (6) mit Triäthylloxonium-tetrafluorborat-Diisopropyläthylamin^[5] in Methylenchlorid bei Raumtemperatur lassen sich die Komplexe (8) und (9) als kristallisierte Perchlorate in Ausbeuten von ca. 20% bzw. 40–45% gewinnen. Der einfach kondensierte Komplex (8) kann mit Triäthylloxonium-tetrafluorborat sehr leicht zu (9) cyclisiert werden; dabei zeigt es sich, daß eine vorgängige Deprotonierung des positiv geladenen Lactam-Komplex-Ions erforderlich ist^[8].

Bei den Umwandlungen (6) → (8) und (8) → (9) handelt es sich um basenkatalysierte Iminoester-Kondensationen der früher bei der Synthese von Corrin-Komplexen^[3,9] beschriebenen Art; die intramolekularen Kondensationsschritte laufen offenbar sehr rasch ab, intermediäre Iminoesterderivate konnten nicht beobachtet werden.

Alle Versuche, die zielgerechte Verknüpfung zweier Molekeln des bicyclischen Lactams (4) durch Behandlung der entsprechenden freien *O*-Alkyliminoester-Derivate^[3,9,10] mit Basen oder Säuren zu erreichen, blieben erfolglos. Desgleichen mißlingen eingehende Versuche, das schließlich mit Hilfe von Palladium(II) erreichte Ziel über entsprechende Nickel(II)- oder Cobalt(II)-Komplexe präparativ zu realisieren. Die Umsetzung des Kaliumsalzes von (4) mit je 1 Äquiv. wasserfreiem Nickel(II)- oder Cobalt(II)-perchlorat in Acetonitril führt in beiden Fällen zu dünnschichtchromatographisch einheitlichen, in CHCl_3 -Lösung paramagnetischen und vermutlich *tetraedroid* gebauten Komplexen der Struktur (11)^[11], die sich in Ausbeuten von 80–90% kristallisiert isolieren lassen. Die entsprechenden *O*-Methyliminoester-diperchlorate (12)^[12] sind hier kristallisiert isolierbare, in CDCl_3 -