

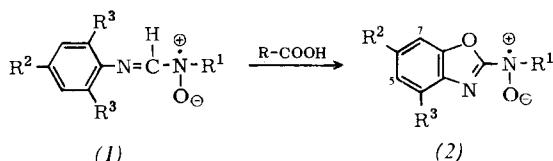
Eine ungewöhnliche Umwandlung von Azomethin-nitroxid-Radikalen durch Carbonsäuren^[**]

Von Hans Günter Aurich und Klaus Kabs^[*]

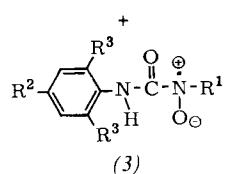
Herrn Professor K. Dimroth zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir fanden, daß sich *N*-Alkyl-*N*-aryliminomethyl-nitroxide (1) mit Carbonsäuren unter Erhaltung der Nitroxidgruppe in *N*-Alkyl-*N*-benzoxazolyl-nitroxide (2) und *N*-Alkyl-*N*-carbamoyl-nitroxide (3) umwandeln lassen.

Versetzt man die violetten Lösungen der Radikale (1a) bis (1f)^[1] in Benzol unter Sauerstoffausschluß mit wenig Eisessig und friert sie kurz ein, so entstehen momentan die schwach roten Radikale (2), deren ESR-Spektren sich signifikant von denen der Ausgangsradikale (1) unterscheiden. Die Analyse der ESR-Spektren zeigte zunächst, daß bei der Reaktion das H-Atom am mittleren C-Atom und eines der beiden *o*-H-Atome des Phenylkerns substituiert worden waren. Umsetzung von 2-Chlorbenzoxazol mit *N*-tert.-Butylhydroxylamin bzw. *N*-Isopropylhydroxylamin und folgende Oxidation der Reaktionslösung ergab schließlich Radikale, deren ESR-Spektren völlig identisch mit den Spektren der Umwandlungsprodukte von (1a) und (1b) sind.



	R ¹	R ²	R ³
(a)	C(CH ₃) ₃	H	H
(b)	CH(CH ₃) ₂	H	H
(c)	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H
(d)	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃	H
(e)	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	D
(f)	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃	D



Kopplungskonstanten der Radikale (1) und (2) (in Gauss).

	^a N(NO)	^a N(-N=C)	^a H(H-C)	^a H(R ¹)	^a H(R ²)	^a H(R ³)	^a H(meta)
(1a)	8.3	3.5	1.4	—	0.9	0.9.	0.45
(1b)	7.85	3.8	nicht zugeordnet	—	—	—	—
(1c)	8.3	3.6	1.5	—	—	1.0	0.45
(1d)	7.8	3.9	nicht zugeordnet	—	—	—	—
(1e)	8.3	3.6	1.5	—	—	—	<0.5
(1f)	8.1	3.9	1.9	2.5	—	—	<0.5

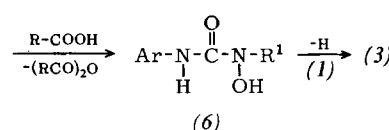
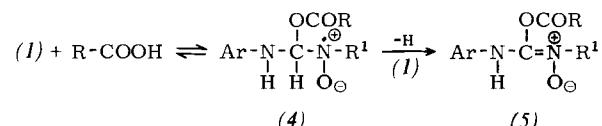
	^a N(NO)	^a N(-N=C)	^a H(R ¹)	^a H(R ²)	^a H(R ³)	^a H(5 u. 7)
(2a)	8.85	2.55	—	0.95	0.95	<0.5
(2b)	8.3	2.7	2.5	1.1	1.1	<0.5
(2c)	8.75	2.6	—	—	0.9	0.3 (1 H) <0.3 (1 H)
(2d)	8.4	2.75	2.75	—	1.2	<0.5
(2e)	8.75	2.6	—	—	—	<0.5
(2f)	8.3	2.75	2.6	—	—	<0.5

Überraschenderweise wandeln sich die Radikale (1) mit Essigsäure bei Raumtemperatur (ohne Einfrieren der Lösung) sehr viel langsamer um. Die Folgeradikale von (1a) und (1b) lassen sich unter diesen Bedingungen nicht mehr nachweisen; aus (1c)–(1f) entstehen erst nach mehreren Stunden (2c) bis (2f) und (3c)–(3f) [überlagerte ESR-Spektren; (3c) und (3e): Triplet $\delta_{\text{N}}(\text{NO}) = 10.25 \text{ G}$; (3d) und (3f): Sechslinienspektren $\delta_{\text{N}}(\text{NO}) = 9.9 \text{ G}$, $\delta_{\text{H}}(\text{R}^1) = 3.3 \text{ G}$. In solchen Carbamoylnitroxiden^[2] wirkt die C=O-Gruppe als Barriere für die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons, so daß die

Ar–NH-Gruppierung das Spektrum praktisch nicht beeinflußt].

Durch Oxidation der *N*-Hydroxy-*N*-tert.-butyl-*N*'-aryl-harnstoffe bzw. *N*-Hydroxy-*N*-isopropyl-*N*'-aryl-harnstoffe (6) stellen wir auf unabhängigem Wege die Radikale (3) dar. Mischungen der Lösungen dieser Radikale mit Lösungen von (2) ergeben die gleichen überlagerten ESR-Spektren, wie wir sie bei der langsamen Radikalumwandlung bei Raumtemperatur erhalten haben.

Am Beispiel von substituierten Phenylessigsäuren und substituierten Benzoësäuren haben wir festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Radikalumwandlung bei 25 °C mit steigender Acidität der Carbonsäuren zunimmt. Wir nehmen daher an, daß sich im ersten Schritt einer sehr komplexen Reaktion die Carbonsäure an die C=N-Doppelbindung addiert. Da Zwischenstufen der Radikalumwandlung durch noch nicht umgesetztes (1) dehydriert werden, erscheint für die Bildung von (3) der folgende Reaktionsweg plausibel:



Die Entstehung der Benzoxazolylnitroxide (2) ist noch unklar. (6) geht unter den Reaktionsbedingungen nicht in (2) über, so daß die Bildung von (2) aus den Zwischenstufen (4) oder (5) in mehreren Reaktionsschritten am wahrscheinlichsten ist.

Verfolgt man die Umwandlung von (1c) mit Essigsäure anhand der Konzentrationsabnahme, so beobachtet man beim

[*] Doz. Dr. H. G. Aurich und Dipl.-Chem. K. Kabs
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[**] Nitroxide, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: H. G. Aurich u.
F. Baer, Chem. Ber. 101, 1770 (1968).

[1] H. G. Aurich, Chem. Ber. 101, 1761 (1968). Die Radikale (1b)–(1f) werden analog dargestellt.

[2] V. S. Griffiths u. G. R. Parlett, J. chem. Soc. (London) B 1969, 997

[3] R. E. Pincock, Accounts chem. Res. 2, 97 (1969).

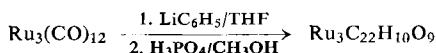
Einfrieren der benzolischen Lösung im Vergleich zur Reaktion bei 25 °C eine Reaktionsbeschleunigung um etwa den Faktor 300 bis 1700 je nach der Essigsäurekonzentration. Versuche mit anderen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen weisen darauf hin, daß diese Beschleunigung durch Ausfrieren des Lösungsmittels und Konzentrierung der Reaktionspartner in den flüssigen Zwischenräumen hervorgerufen wird^[3].

Eingegangen am 19. Mai 1970, in veränderter Form am 2. Juni 1970
[Z 223]

Ru₃(CO)₉H(C₆H₅CC₆H₄), ein μ -Hydrido-carbonylmetallcluster-Derivat des Diphenylcarbens^[1]

Von A. W. Parkins, E. O. Fischer, Gottfried Huttner und Dieter Regler^[*]

Bei Untersuchungen zur Carbenkomplexbildung dreikerniger Carbonylmetallverbindungen setzten wir Dodekacarbonyl-triangulo-triruthenium mit Phenyllithium im Molverhältnis 1 : 1 in Tetrahydrofuran bei tiefen Temperaturen um. Chromatographisch ließen sich aus den Reaktionsprodukten rote Kristalle, $F_p = 139\text{--}142\text{ }^\circ\text{C}$, in sehr geringer Ausbeute isolieren, deren Totalanalyse die Zusammensetzung Ru₃C₂₂H₁₀O₉ ergab.



Damit übereinstimmend tritt im Massenspektrum (50 eV; Atlas CH4) das Molekülion bei $m/e = 730$ (bez. auf ¹⁰⁴Ru) auf^[2]; osmometrisch in Benzol fanden wir das Molekulargewicht zu 726. Das massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten der Verbindung beweist das Vorliegen von neun CO-Liganden. Im IR-Spektrum (Cyclohexan) erscheinen hierfür sieben ν_{CO}-Absorptionen bei 2097 m, 2071 st, 2041 sst, 2032 sst, 2018 st, 2006 st und 1990 m cm⁻¹, die Endständigkeit anzeigen; ferner sind vier starke C—H-Deformationsschwingungen aromatischer Ringe bei 767, 757, 723 und 703 cm⁻¹ zu beobachten (KBr-Preßling), was zwei verschieden gebundene Phenylreste nahelegt. Das ¹H-NMR-Spektrum (CS₂) enthält eine stark aufgespaltene Signalgruppe für Phenylprotonen bei $\tau = 2.5\text{--}3.0$ sowie ein sehr scharfes Signal bei $\tau = 30.2$ im Verhältnis $\approx 10 : 1$; dies spricht zusammen mit dem Diamagnetismus der Verbindung für ein an Metall gebundenes Brücken-H-Atom.

Die Aufklärung der anhand dieser Befunde noch nicht befriedigend zu deutenden Struktur gelang schließlich röntgenographisch (vgl. Abb.).

Die Verbindung kristallisiert triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, mit den Zellkonstanten: $a = 9.38 \pm 0.01$, $b = 13.51 \pm 0.02$, $c = 9.75 \pm 0.01$ Å; $\alpha = 95.50 \pm 0.08$, $\beta = 90.02 \pm 0.08$, $\gamma = 110.70 \pm 0.06$ °; $V = 1150 \pm 6$ Å³; $d_{\text{ber}} = 2.08 \pm 0.01$, $d_{\text{exp}} = 2.06 \pm 0.02$ g · cm⁻³; $Z = 2$.

Auf einem Weissenberg-Diffraktometer (Fa. Stoë) wurden von zwei Kristallen insgesamt 4962 unabhängige, von Null verschiedene Beugungsintensitäten im Bereich $0 < \sin \theta / \lambda \leqslant 0.845$ gemessen (λ : MoK α = 0.71069 Å). Die Strukturbestimmung mit Patterson-, Fourier- und Anpassungsrechnungen erreicht derzeit den Übereinstimmungsfaktor $R_1 = 0.071$ ^[3].

Die Rutheniumatome bilden einen dreigliedrigen Ring: Die Bindungsabstände Ru¹—Ru² und Ru²—Ru³ sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang und wesentlich kürzer als der Abstand zwischen Ru¹ und Ru³, die über eine H-Brücke miteinander verknüpft sind. An jedes Rutheniumatom sind drei Carbonylgruppen gebunden, von denen zwei jeweils eine annähernd äquatoriale Lage bezüglich der Ebene der Metallatome einnehmen; die restlichen drei CO-Gruppen sind annähernd axial angeordnet und weisen nach einer Seite des Ru-Ringes.

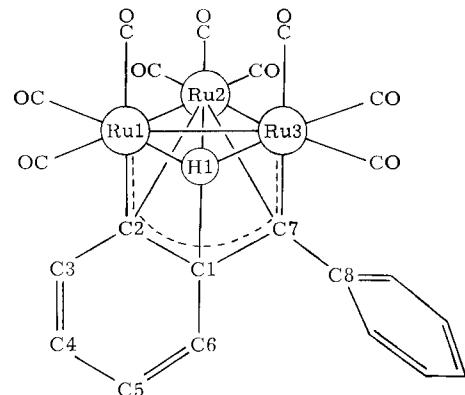


Abb. Schematische Darstellung der Struktur von Ru₃(CO)₉H(C₆H₅CC₆H₄).

Bindungsabstände (in Å).

Ru ¹ —Ru ²	2.776 ± 0.004	C1—C2	1.46 ± 0.01
Ru ¹ —Ru ³	2.914 ± 0.004	C2—C3	1.42 ± 0.01
Ru ² —Ru ³	2.773 ± 0.004	C3—C4	1.36 ± 0.02
Ru ¹ —C ²	2.10 ± 0.01	C4—C5	1.42 ± 0.01
Ru ³ —C ⁷	2.08 ± 0.01	C5—C ⁶	1.36 ± 0.02
Ru ² —C ¹	2.36 ± 0.01	C ⁶ —C ¹	1.43 ± 0.01
Ru ² —C ²	2.32 ± 0.01	C ¹ —C ⁷	1.43 ± 0.01
Ru ² —C ⁷	2.26 ± 0.01		

In trans-Stellung zu den axialen CO-Gruppen werden die Bindungen zum übrigen Ligandsystem ausgebildet. Dieses läßt sich formal vom Diphenylcarben ableiten, ist jedoch in ungewöhnlicher Koordination mit allen drei Metallatomen des Clusters verknüpft. Die beiden Bindungen Ru¹—C² und Ru³—C⁷ sind im Mittel (2.09 ± 0.01) Å um nur 0.18 Å länger als die Ru—CCO-Bindungen (Mittelwert 1.91 ± 0.01 Å) und dürfen daher merklichen Doppelbindungscharakter haben. Für die Annahme eines Doppelbindungsanteils in diesen Bindungen spricht auch die Coplanarität der Atome Ru¹, Ru³, C¹...6 und C⁷, die das Gerüst eines ausgedehnten mesomeren heterocyclischen Systems ergeben, das durch π-Bindung des Allylfragments C²—C¹—C⁷ an das Rutheniumatom Ru² stabilisiert wird. Die C—C-Bindungen im Phenylring C¹...6, der in das mesomere System einbezogen ist, zeigen deutliche Längenalternanz im Sinne des in der Abbildung angegebenen Valenzstrichschemas (vgl. Tabelle). Das Atom C⁸ des zweiten Phenylrings liegt in der Ebene des heterocyclischen Systems, der Ring selbst ist an der komplexen Bindung nicht beteiligt und steht senkrecht auf dieser Ebene.

Arbeitsvorschrift:

Zur Suspension von 500 mg (0.78 mmol) Ru₃(CO)₁₂ in 100 ml Tetrahydrofuran gibt man bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ rasch 0.85 mmol LiC₆H₅. Das tiefrote Reaktionsgemisch wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum zur Trockne eingeengt und der rote Rückstand mit 25 ml auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühltem 20-proz. wäßrigem Methanol aufgenommen. Die mit 0.7 ml 85-proz. H₃PO₄ angesäuerte rote Lösung extrahiert man sofort mit Pentan, filtriert den über Na₂SO₄ getrockneten Extrakt und engt ihn auf 20 ml ein. Auf einer mit Pentan vorbereiteten, auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ gehaltenen

[*] Dr. A. W. Parkins, Prof. Dr. E. O. Fischer, Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. D. Regler
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] 24. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. – 23. Mitteilung: E. O. Fischer, H. J. Kollmeier, C. G. Kreiter, J. Müller u. R. D. Fischer, J. organometallic Chem. 22, C 39 (1970).

[2] Messungen von Dr. J. Müller, München.

[3] Wir danken dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für Rechenzeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Royal Society, London, (A.W.P.) für die Förderung dieser Untersuchung.