

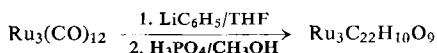
Einfrieren der benzolischen Lösung im Vergleich zur Reaktion bei 25 °C eine Reaktionsbeschleunigung um etwa den Faktor 300 bis 1700 je nach der Essigsäurekonzentration. Versuche mit anderen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen weisen darauf hin, daß diese Beschleunigung durch Ausfrieren des Lösungsmittels 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.

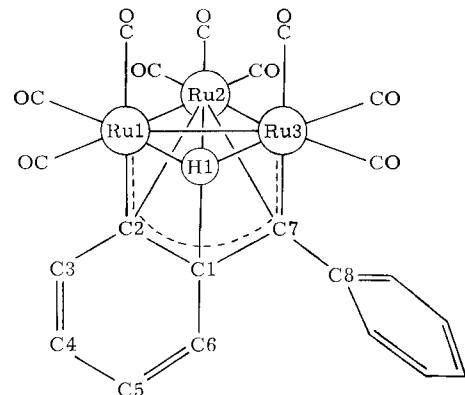


Abb. Schematische Darstellung der Struktur von Ru₃(CO)₉H(C₆H₅CC₆H₄).

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.

Chromatographiersäule ($\varnothing 2 \times 55$ cm; Silicagel Fa. Merck) ergibt Elution mit 2.5–5-proz. Benzol/Pentan unumgesetztes $Ru_3(CO)_{12}$, mit 7.5–10-proz. Benzol/Pentan ein gelbes, vorerst nicht weiter untersuchtes Öl. Die dritte Fraktion mit 12.5–15-proz. Benzol/Pentan enthält den neuartigen Komplex. Wir sammelten das Produkt aus vier Ansätzen und chromatographierten nochmals unter denselben Bedingungen. Nach Umkristallisation aus Pentan erhält man so 25 mg (Ausbeute 1%).

Eingegangen am 15. April 1970 [Z 215]

Amino-azimine durch Addition von Amino-nitrenen an α -Carbonyl-azo-Verbindungen [1,2]

Von Karl-Heinz Koch und Egon Fahr [*]

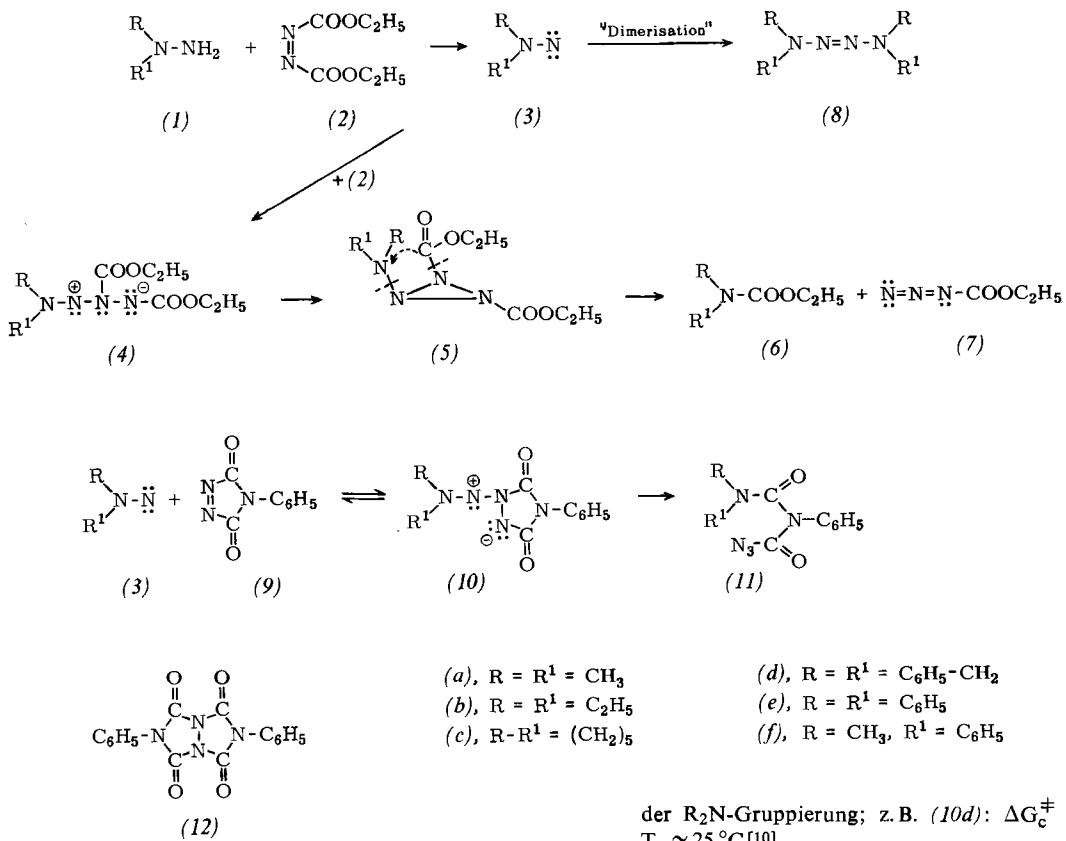
Bei der Umsetzung der unsymmetrisch substituierten Hydrazine (1a)–(1c)^[3] mit Azodicarbonylsäure-diäthylester (2) entstehen die Amino-nitrene (3) und Hydrazodicarbonylsäure-ester. Die Amino-nitrene (3) addieren sich an ein zweites Moleköl (2) zu den Amino-aziminen (4)^[4], die nun – vermutlich über (5) – in die Urethane (6) und Azidoameisensäure-äthylester (7) zerfallen. Die intermediäre Bildung der Amino-nitrene (3) wird durch folgende Befunde belegt:

- Bei der Umsetzung entsteht wie bei anderen Reaktionen von Amino-nitrenen^[5] etwas Tetrazen (8).
- Gibt man (1) zum vorgelegten (2), so wird das Amino-nitren (3) durch (2) weitgehend unter Bildung von (6) und

(7) abgefangen, die Ausbeute an Tetrazen (8) ist gering [(1a): (6a) 80%, (7) 80%, (8a) 5%; (1b): (6b) 70%, (7) 70%, (8b) < 2%; (1c): (6c) 75%, (7) 80%, (8c) < 2%^[6]]. Gibt man unter den gleichen Bedingungen (2) jedoch zu (1), so steigt die Tetrazen-Ausbeute bei abnehmenden Ausbeuten an (6) und (7) beträchtlich an [(1a): (6a) 30%, (7) 30%, (8a) 20%; (1c): (6c) 30%, (7) 30%, (8c) 50%^[6]].

Verwendet man anstelle von (2) die cyclische α -Carbonyl-azo-Verbindung (9), so werden die Folge-Reaktionen (4) \rightarrow (5) \rightarrow (6)/(7) durch die starre Anordnung der C=O-Gruppen in (9) so weit erschwert, daß die Amino-azimine isoliert werden können. Ihre Struktur wird außer durch Elementar-Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung durch folgende Befunde belegt:

- Ihr Absorptions-Maximum zwischen 387 und 435 nm (Tabelle) schließt eindeutig eine Triaziridin-Struktur [entsprechend der Formulierung (5)] aus.
- Bei der Reduktion mit Dithionit werden vier H-Atome pro Moleköl unter Bildung von (1) und Phenyl-urazol aufgenommen.
- Beim Erwärmen im unpolaren Lösungsmittel erfolgt neben der Umlagerung zu (11) Spaltung in die Azoverbindung (9) [identifiziert als Produkt der thermischen Zersetzung (12)^[7]] und das Amino-nitren (3) [mit (2) abgefangen als (6)/(7)].
- Die massenspektrometrisch für das Moleköl-Ion und zwölf Fragmente bestimmte „element-list“ [ausgeführt für (10a)^[8]] beweist ebenfalls die vorgeschlagene Formulierung.
- Die Amino-azimine (10) zeigen wie Triazene^[9] eine NMR-spektroskopisch untersuchbare behinderte Rotation



(10)	Ausb. (%)	Fp (°C) [a]	λ_{\max} (nm) [b]	E_{mol} [b]
(a)	60	133–134	387	14450
(b)	66	123–124	388	11700
(c)	54	131–133	387	11900
(d)	44	144–145	389	13200
(e)	86	140–141	435	18600

[a] Die Substanzen schmelzen unter Zersetzung.

[b] Bereich 380–450 nm, Toluol.

der R_2N -Gruppierung; z. B. (10d): $\Delta G_c^\ddagger \approx 14.5$ kcal/mol, $T_c \approx 25$ °C^[10].

f) Beim vorsichtigen Erwärmen in Äthanol erfolgt Umlagerung zu (11), die der Bildung von (6)/(7) aus (2) und (1) entspricht [(11a): Fp = 58–60 °C, Ausb. 40%].

Allgemeine Darstellung der Amino-azimine (10)

10 mmol (9) in 250 ml wasserfreiem Toluol werden bei Raumtemperatur zu 5 mmol (1) in 20 ml wasserfreiem Toluol gegeben. Nach 12 Std. Stehen wird vom Phenylurazol abgesaugt und das Gemisch bei (10b)–(10d) auf 10–15 ml eingengeengt, bei (10a) und (10e) zur Trockne eingedampft. Aus