

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 [*]

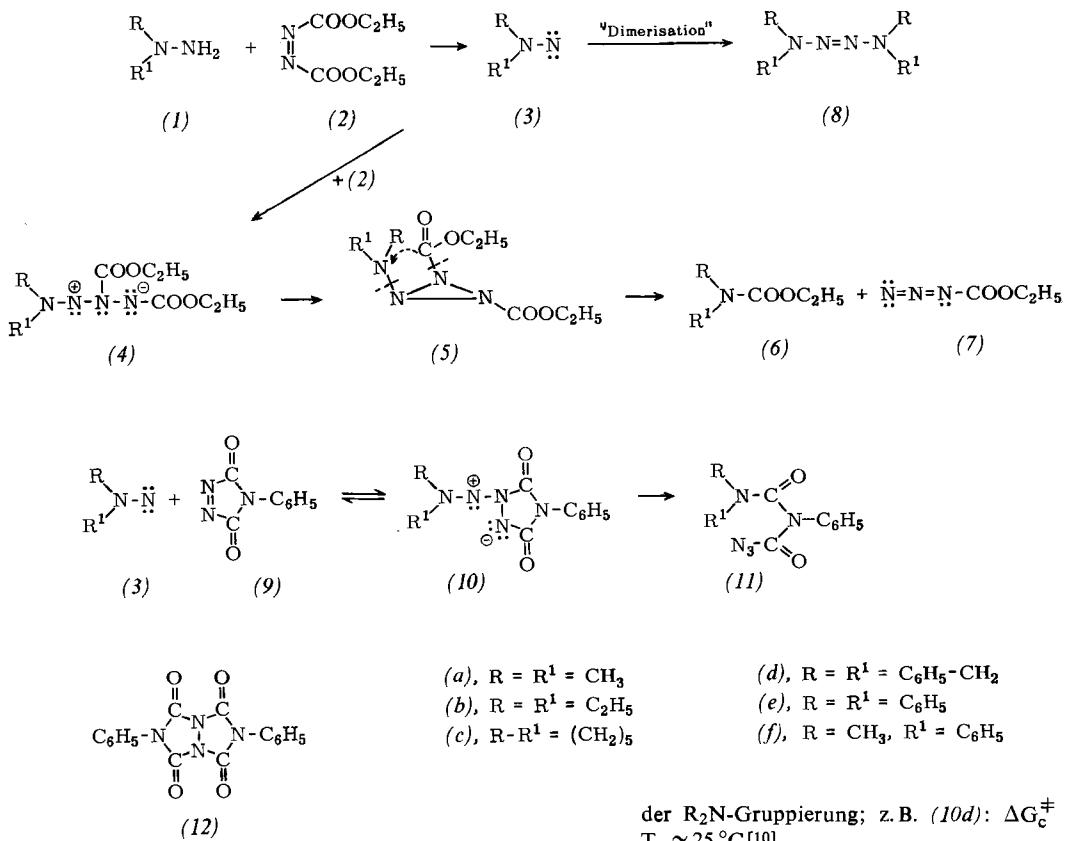
Bei der Umsetzung der unsymmetrisch substituierten Hydrazine (1a)–(1c)^[3] mit Azodicarbonylsäure-diäthylester (2) entstehen die Amino-nitrene (3) und Hydrazodicarbonylsäure-ester. Die Amino-nitrene (3) addieren sich an ein zweites Moleköl (2) zu den Amino-aziminen (4)^[4], die nun – vermutlich über (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



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 eingedampft, bei (10a) und (10e) zur Trockne eingedampft. Aus

[a] Die Substanzen schmelzen unter Zersetzung.

[b] Bereich 380–450 nm, Toluol.

den filtrierten Lösungen von (10b)–(10d) scheiden sich beim Stehenlassen unter Eiskühlung die Amino-azimine aus. (10a), (10d) und (10e) lassen sich aus alkoholfreiem Essigester, (10b) und (10c) aus Toluol umkristallisieren (Vorsicht wegen der Zersetzunglichkeit).

Eingegangen am 3. April 1970,
in veränderter Form am 21. Mai 1970 [Z 218]

[*] Dr. K. H. Koch und Prof. Dr. E. Fahr

Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

[1] α -Carbonyl-azo-Verbindungen, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: J. Markert u. E. Fahr, Tetrahedron Letters 1970, 769.

[2] Teil der Dissertation von K. H. Koch, Universität Würzburg 1969.

[3] Die Umsetzungen von (1d)–(1f) mit (2) verlaufen komplexer. Hier überlagern sich die Amino-nitren-Addition an (2), die Tetrazen-Bildung und der Zerfall von (3) unter N_2 -Entwicklung.

[4] Die Bezeichnung „Azimine“ für das zum Triaziridin-Ring isomere System wurde von R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963), vorgeschlagen.

[5] Siehe z. B. C. G. Overberger u. L. P. Herin, J. org. Chemistry 27, 417 (1962).

[6] Angegeben wurden die Ausbeuten für die Umsetzung von (1) mit (2) (mol. Verhältnis 1 : 2) bei Raumtemperatur in CCl_4 . Da die Ausbeuten [(6) und (8)] gaschromatographisch, (7) IR-spektroskopisch bestimmt etwas von den absoluten Konzentrationen sowie von der Geschwindigkeit des Vermengens der Reaktionspartner abhängen, wurden sie abgerundet.

[7] Zur Struktur s. T. J. Kealy, J. Amer. chem. Soc. 84, 966 (1962).

[8] Erstellt von Dr. K. Habfast durch Auswertung des Massenspektrums (Gerät SM 1-B der Firma Varian-MAT) mit einer elektronischen Rechenanlage (Abweichung der gefundenen Massen von den berechneten zwischen 0.1 und 1.7 mMassen).

[9] N. P. Marullo, C. B. Mayfield u. E. H. Wagener, J. Amer. chem. Soc. 90, 510 (1968).

[10] In Dimethylformamid. Wegen der Zersetzunglichkeit der Substanzen macht die genaue Bestimmung Schwierigkeiten. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Doz. Dr. A. Mannschreck, Heidelberg, ausgeführt.

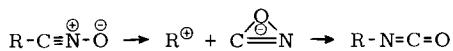
Zur Nitriloxid-Isocyanat-Umlagerung [1][**]

Von Christoph Grundmann und Peter Kochs[*]

Die thermische Isomerisierung von Nitriloxiden zu Isocyanaten [1a] ist bislang wenig untersucht worden.



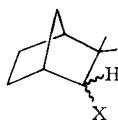
Für die analoge Umlagerung der Fulminate in Cyanate [2] wies eine INDO-Berechnung auf ein Oxazirinyl-Anion als Übergangszustand (oder Zwischenstufe) hin. Falls die Nitriloxid-Isocyanat-Umlagerung über getrennte Ionen verläuft



und falls R zu Skelett-Umlagerungen unter Beteiligung von Carboniumionen neigt, sollte sich der ionische Mechanismus durch eine Skelett-Umlagerung zu erkennen geben. Solche Systeme R sind z. B. die Camphenyl-Gruppe wie in (1) und die endo-2-Methyl-2-norbornyl-Gruppe wie in (2), die ausgewählt wurden, weil die Ausgangsstoffe für die Nitriloxide leicht zugänglich sind.

Die Dehydrierung einer Mischung von endo- und exo-(1a) [3,4] ergab das instabile Nitriloxid (1b), das beim Er-

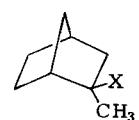
hitzen in Xylool auf 110 °C zu einem kleinen Teil in das Isocyanat (1c), überwiegend aber unter Dimerisierung in das Furoxan überging.



(1a), X = CH=N~OH

(1b), X = CNO

(1c), X = N=C=O

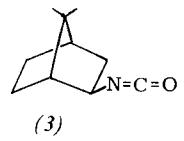


(2a), X = CH=N~OH

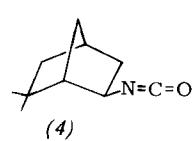
(2b), X = CNO

(2c), X = N=C=O

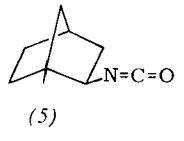
(2d), X = CO2H



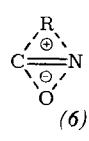
(3)



(4)



(5)



(6)

Das Isocyanat wurde als symmetrisches Harnstoffderivat isoliert. Sein Massenspektrum ist nur mit dem Kohlenstoffskellet von (1c) vereinbar; (3) und (4) scheiden aus [5]. Eine Umlagerung von endo-(1b) in exo-(1b) ließ sich nicht nachweisen.

Bei (2b), das leicht aus (2a) [6] zugänglich ist, fanden wir bei der analogen Reaktion ebenfalls keine Produkte einer Wagner-Meerwein-Umlagerung, z. B. (5), die bei Carboniumionen-Reaktionen entstehen [7]. Das Isocyanat (2c), auf unabhängigem Weg durch Curtius-Abbau der Säure (2d) [8] gewonnen, war identisch mit dem durch Umlagerung erhaltenen Isocyanat (als symmetrische Harnstoffderivate verglichen).

Um unsere Vorstellungen einer intramolekularen Umlagerung zu stützen, erhitzten wir eine äquimolare Mischung von *p*-Deuteriobenzonitriloxid und [α -¹³C]-Benzonitriloxid. Diese beiden Verbindungen sollten sich praktisch gleich schnell um-

[*] Prof. Dr. Ch. Grundmann und Dr. P. Kochs
Mellon Institute of Carnegie-Mellon University
4400 Fifth Avenue
Pittsburgh, Pennsylvania 15213 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil durch Grant CA 10747-04 des National Cancer Institute, National Institutes of Health, US Department of Health, Education and Welfare, unterstützt.

[1] Nitriloxide, 14. Mitteilung. – 13. Mitteilung: C. Grundmann u. S. K. Datta, J. org. Chemistry 34, 2016 (1969).

[1a] H. Wieland, Chem. Ber. 42, 803 (1909).

[2] F. J. Holboer u. W. Beck, Chem. Commun. 1970, 262.

[3] P. Lipp, Liebigs Ann. Chem. 399, 241 (1913).

[4] C. Grundmann u. R. Richter, J. org. Chemistry 33, 476 (1968).

[5] S. Winstein, Abstracts of the 15th National Organic Chemistry Symposium, Rochester, New York, 1957, zitiert nach P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Interscience, New York 1963, S. 174.

[6] S. Beckmann u. R. Bamberger, Liebigs Ann. Chem. 580, 198 (1953).

[7] N. J. Toivonen, E. Siltanen u. K. Ojala, Ann. Acad. Sci. fenn., Ser. A, II, Nr. 64 (1955); Chem. Abstr. 51, 7329 (1957).

[8] S. Beckmann et al., Chem. Ber. 87, 997 (1954).

[9] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse sowie spektroskopisch (IR, NMR, Massenspektrum) identifiziert.

[10] T. J. Prosser u. E. L. Eliel, J. Amer. chem. Soc. 79, 2544 (1957).