

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]  $\alpha$ -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. Manschreck, Heidelberg, ausgeführt.

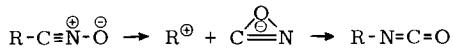
## Zur Nitriloxid-Isocyanat-Umlagerung [1][\*\*]

Von Christoph Grundmann und Peter Kochs[\*]

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



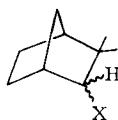
Für die analoge Umlagerung der Fulminate in Cyanate [2] wies eine INDO-Berechnung auf ein Oxazirinyl-Anion als Übergangszustand (oder Zwischenstufe) hin. Falls die Nitriloxid-Isocyanat-Umlagerung über getrennte Ionen verläuft



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-

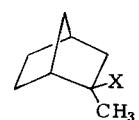
hitzen in Xylool auf 110 °C zu einem kleinen Teil in das Isocyanat (1c), überwiegend aber unter Dimerisierung in das Furoxan überging.



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

(1b), X = CNO

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

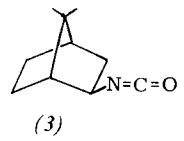


(2a), X = CH=N~OH

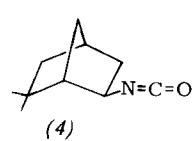
(2b), X = CNO

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

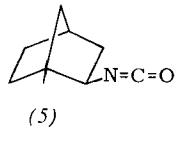
(2d), X = CO2H



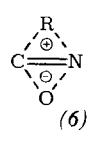
(3)



(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 [ $\alpha$ -<sup>13</sup>C]-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).

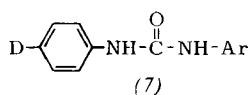
[7] N. J. Toivonen, E. Siltanen u. K. Ojala, Ann. Acad. Sci. fenn., Ser. A, II, Nr. 64 (1955); Chem. Abstr. 51, 7329 (1957).

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

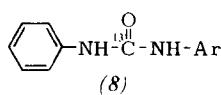
[9] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse sowie spektroskopisch (IR, NMR, Massenspektrum) identifiziert.

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

lagern; bei einer intermolekularen Reaktion müßte auch *p*-Deutero-[ $\alpha$ -<sup>13</sup>C]-phenylisocyanat entstehen. Wir isolierten das Reaktionsprodukt durch Umsetzung mit *o*-Tolidin als unsymmetrisches Harnstoffderivat. Massenspektrometrisch ließen sich nur die einfach markierten Derivate (7) und (8) nachweisen.<sup>[9]</sup>



(7)



(8)

$\text{Ar} = o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$

Diese intramolekulare Umlagerung<sup>[10]</sup>, bei der sich die Bindungen nahezu gleichzeitig öffnen und schließen, könnte über einen aktivierten Übergangszustand (6) verlaufen. Als Konsequenz sollte die Gruppe R unter Retention der Konfiguration am verknüpfenden C-Atom vom Kohlenstoff zum Stickstoff wandern.

Eingegangen am 4. Mai 1970 [Z 224]

### Anomale Spinzustände von Eisen(II) in $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[\*\*]</sup>

Von J. Ensling, B. W. Fitzsimmons, Philipp Gütlich und  
K. M. Hasselbach<sup>[\*]</sup>

Das Mößbauer-Spektrum des Komplexes  $^{57}\text{Co}^{\text{II}}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[1, 2]</sup> (Symmetrie  $D_3$ ; als Quelle) erweist sich als temperaturabhängig (Absorber:  $^{57}\text{Fe}$ -angereichertes  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur); im Bereich  $4.2 - 296^\circ\text{K}$  beobachteten wir nur Eisen(II) im Umwandlungsprodukt der markierten Kobaltverbindung.

Das bei  $296^\circ\text{K}$  registrierte Spektrum ergibt die gleichen Werte für die Isomerieverschiebung ( $\delta = 0.40 \pm 0.02 \text{ mm/s}$ ) und die Quadrupolaufspaltung ( $\Delta E_Q = 0.30 \pm 0.04 \text{ mm/s}$ ) der Resonanzlinien wie Mößbauer-Messungen am synthetischen

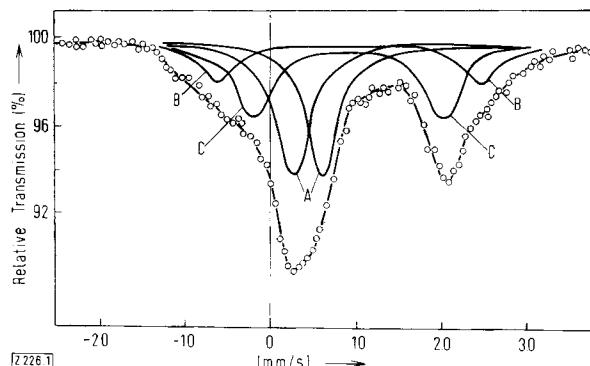


Abb. Mößbauer-Spektrum von  $^{57}\text{Co}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  bei  $4.2^\circ\text{K}$  relativ gegen  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  ( $296^\circ\text{K}$ ).

Zerfall stammenden Eisens in jedem Fall gleich ist, muß die unterschiedliche Größe der Quadrupolaufspaltung für A, B und C hauptsächlich einer unterschiedlichen Valenzelektronenanordnung zugeschrieben werden. Daraus resultieren verschiedene große Beiträge zum elektrischen Feldgradienten am Kernort von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  in den A, B und C entsprechenden Spezies. Für die ls-Form A ist der Valenzelektronenbeitrag zum Feldgradienten bekanntlich Null, da die d-Elektronen „kubisch“ um den Kern angeordnet sind. (Die geringfügige Quadrupolaufspaltung geht auf die trigonale Verzerrung des Oktaeders zurück, die gleichermaßen für die Spezies B und C gilt.) Aufgrund der Ligandenfeldtheorie (Aufspaltung der d-Orbitale<sup>[6]</sup> und Aufsuchen der drei stabilsten 3d<sup>6</sup>-Elektronenkonfigurationen im Ligandenfeld von  $D_3$ -Symmetrie nach der Näherung des starken Feldes) schließen wir auf die angeregten Elektronenkonfigurationen  $a_1^2 e_{g1}^3 e_{g1}^1$  mit  $S = 1$  für das Dublett C und  $a_1^2 e_{g1}^2 e_{g1}^2$  mit  $S = 2$  für das Dublett B neben der Konfiguration  $a_1^2 e_{g1}^4$  mit  $S = 0$  für die stabile ls-Form (A). Damit ist der beobachtete Wert der Isomerieverschiebung von  $\delta = 1.08 \pm 0.06 \text{ mm/s}$  für die Spezies B und C in Einklang; er ist charakteristisch für hs- $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Verbindungen.

Tabelle: Isomerieverschiebung ( $\delta$ ), Quadrupolaufspaltung ( $\Delta E_Q$ ), Intensität (I) und Halbwertsbreite ( $\Gamma_{\text{exp}}$ ) der Resonanzlinien von  $^{57}\text{Co}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  als Funktion der Temperatur (A, B und C beziehen sich auf verschiedene Spinzustände von  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ).

T (°K)	$\delta(A)$ (mm/s)	$\Delta E_Q(A)$ (mm/s)	$\delta(B) = \delta(C)$ [a] (mm/s)	$\Delta E_Q(B)$ (mm/s)	$\Delta E_Q(C)$ (mm/s)	I(A)	I(B)	I(C)	$\Gamma_{\text{exp}}$ (mm/s)
296	$0.40 \pm 0.02$	$0.30 \pm 0.04$	—	—	—	$1.00 \pm 0.05$	0	0	$0.56 \pm 0.04$
223	$0.44 \pm 0.02$	$0.28 \pm 0.04$	$1.05 \pm 0.06$	$3.0 \pm 0.1$	$1.70 \pm 0.08$	$0.86 \pm 0.05$	$0.08 \pm 0.05$	$0.06 \pm 0.05$	$0.53 \pm 0.04$
78	$0.46 \pm 0.02$	$0.27 \pm 0.04$	$1.10 \pm 0.06$	$3.0 \pm 0.1$	$1.68 \pm 0.08$	$0.65 \pm 0.05$	$0.15 \pm 0.05$	$0.20 \pm 0.05$	$0.56 \pm 0.04$
4.2	$0.44 \pm 0.02$	$0.26 \pm 0.04$	$1.08 \pm 0.06$	$3.0 \pm 0.1$	$1.86 \pm 0.08$	$0.49 \pm 0.05$	$0.16 \pm 0.05$	$0.35 \pm 0.05$	$0.56 \pm 0.04$

[a] Die Isomerieverschiebungen der Spezies B und C sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß.

sierten Komplex  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  als Absorber ( $\delta = 0.38 \text{ mm/s}$  relativ zu  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $\Delta E_Q = 0.27 \text{ mm/s}$ )<sup>[3-5]</sup>. Demnach werden die magnetischen Eigenschaften des durch Kernzerfall (K-Einfang) im Gitter der stark paramagnetischen Kobaltverbindung ( $\mu_{\text{eff}} = 4.70 \mu_B$  bei  $300^\circ\text{K}$ )<sup>[2]</sup> entstehenden Eisens durch den „high-spin“ (hs)-Charakter der umgebenden  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ionen ( $S = 3/2$ ) nicht beeinflußt; das Eisen zeigt das gleiche magnetische Verhalten, nämlich „low-spin“ (ls)-Charakter, wie im entsprechenden synthetisierten  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex ( $S = 0$ ).

Die bei oder unterhalb  $223^\circ\text{K}$  aufgenommenen Spektren lassen jedoch neben dem Quadrupol-Dublett der ls-Form von  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  neue Resonanzlinien erkennen, deren Intensität mit abnehmender Temperatur zunimmt. Die Abbildung zeigt z.B. das Spektrum bei  $4.2^\circ\text{K}$ , dessen Auswertung mit einem Rechenprogramm eine Überlagerung dreier Quadrupol-Dubletts (A, B und C) ergibt. In der Tabelle sind die Werte für die Parameter aller gemessenen Spektren enthalten.

Die bei tiefer Temperatur auftretenden Dubletts B und C unterscheiden sich in der Größe der Aufspaltung annähernd um den Faktor 2 und sind beide diesbezüglich sehr stark verschieden von A. Da die Gitterumgebung des aus dem  $^{57}\text{Co}$ -

[\*] Doz. Dr. P. Gütlich, Dipl.-Ing. J. Ensling und Dipl.-Ing. K. M. Hasselbach  
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4  
Dr. B. W. Fitzsimmons  
Birkbeck College, Chemistry Department  
University of London (England)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] phen = 1,10-Phenanthrolin.

[2] B. N. Figgis u. R. S. Nyholm, J. chem. Soc. (London) 1959, 338.

[3] R. Jagannathan u. H. B. Mathur, Inorg. nuclear Chem. Letters 5, 89 (1969).

[4] R. L. Collins, R. Pettit u. W. A. Baker, J. inorg. nuclear Chem. 28, 1001 (1966).

[5] P. Gütlich, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Darmstadt 1968.

[6] L. E. Orgel: An Introduction to Transition-Metal Chemistry, Ligand-Field Theory. Methuen, London 1966.

[7] R. Ingalls, Physic. Rev. 133, A 787 (1964).