

Die Molekülstruktur von Bis(hexamethylbenzol)ruthenium(0)^[**]

Von Gottfried Huttner, Siegfried Lange und E. O. Fischer^[1]

Aufgrund von ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen schlugen *Fischer* und *Elschenbroich* für das diamagnetische Bis(hexamethylbenzol)ruthenium(0) eine Struktur mit einem nicht mehr planaren C_6 -Gerüst vor^[11]. Diese Vorstellung konnte durch die nun vorliegende Röntgenstrukturanalyse im wesentlichen bestätigt werden.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c(C5_{2h}^5$, Nr. 14) mit den Zellkonstanten: $a = 15.51$, $b = 8.07$, $c = 16.73 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ$; $V = 2094 \text{ \AA}^3$; $d_{\text{ber}} = 1.305$, $d_{\text{rem}} = 1.339 \text{ g/cm}^3$; $Z = 4$.

Die Analyse basiert auf insgesamt 2696 unabhängigen, von Null verschiedenen Beugungsintensitäten im Bereich von $0 < \sin \theta/\lambda \leq 0.65$, die mit monochromatisierter Strahlung ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $\lambda = 0.71069$) auf einem Weissenberg-Diffraktometer von zwei Kristallen gewonnen wurden. Es wurde neben der üblichen Lorentz- und Polarisationsfaktor- auch eine empirische Absorptionskorrektur^[2] verwendet. Die Strukturbestimmung wurde nach konventionellen Patterson- und Fouriermethoden durchgeführt. Die Verfeinerung in einem bis auf die H-Atome vollständig anisotropen Modell (diese wurden nach Lokalisierung nur als feste Beiträge zu den Strukturfaktoren eingegeben) führte zu einem Übereinstimmungsfaktor von $R_1 = 0.043$.

Wollte man dem Molekül Symmetrie zuschreiben, so wäre dies am ehesten als Spiegelsymmetrie möglich [$C_{s\bar{s}}$; Spiegelebene durch Ru und die Bindungsmitten von C(11)–C(16) und C(21)–C(26)]. Die Abweichungen einzelner Abstände und Winkel von dieser idealisierten Symmetrie sind jedoch teilweise signifikant (Abb. 1).

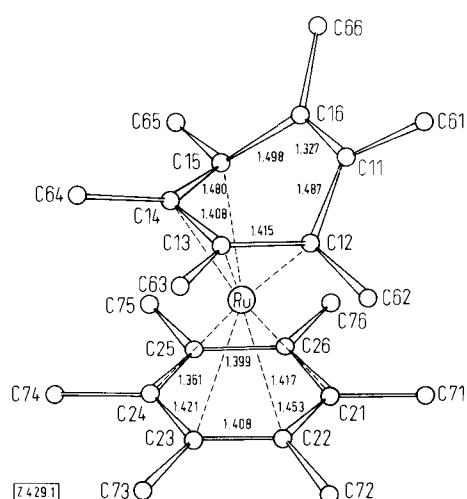


Abb. 1. Molekülstruktur von Bis(hexamethylbenzol)ruthenium(0). Die Standardabweichungen der C—C-Bindungen in den Ringen betragen maximal 0,012 Å.

Der eine Ring des Moleküls ist eben ($\sigma = 0.009 \text{ \AA}$) mit einem mittleren C—C-Abstand von $1.410(4) \text{ \AA}$. Der Vergleich mit dem C—C-Abstand im Hexamethylbenzol (1.39 \AA)^[3]

[*] Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. S. Lange und Prof. Dr. E. O. Fischer
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der
Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Wir danken dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für Rechenzeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchung.

lässt eine starke Beteiligung der antibindenden Orbitale des Benzolrings an der komplexen Bindung vermuten. Der Abstand des Ru-Atoms von der besten Ebene der Atome dieses Rings beträgt 1.75 Å, die Projektion des Ru auf diese Ebene liegt etwa im Mittelpunkt des Rings.

Der zweite Ring ist an der Achse C(12)–C(15) geknickt. Der Abstand des Ru von der besten Ebene, die von den Atomen C(12), C(13), C(14) und C(15) gebildet wird ($\sigma = 0.009 \text{ \AA}$), beträgt 1.73 Å. Diese Ebene bildet mit der des ebenen Ringes einen Winkel von 5.2°, mit der Ebene aus C(12), C(11), C(16) und C(15) ($\sigma = 0.001 \text{ \AA}$) einen Winkel von 42.8°. Ähnliche Verhältnisse wurden für den Sechsring im π -Cyclopentadienyl[hexakis(trifluormethyl)benzol]rhodium gefunden^[4]. Während man aber bei dieser Verbindung den Trifluormethylgruppen entscheidenden Einfluß auf die Abwinkelung des Benzolgerüsts zuschreiben konnte^[5], ist mit der vorliegenden Struktur nachgewiesen, daß allein die Überschreitung der Edelgaskonfiguration des Zentralmetalls um zwei Elektronen die Abknickung hervorrufen kann. Die cyclische Konjugation im Ring wird dadurch empfindlich gestört (siehe Abb. 1). Der Bindungsabstand C(16)–C(11) ist mit 1.327(10) Å der einer reinen Doppelbindung.

Eingegangen am 30. April 1971 [Z 429]

- [1] E. O. Fischer u. C. Elschenbroich, Chem. Ber. 103, 162 (1970).
 - [2] A. C. T. North u. D. C. Phillips, Acta Crystallogr. A 24, 351 (1968).
 - [3] L. O. Brockway u. J. M. Robertson, J. Chem. Soc. 1939, 1324.
 - [4] M. R. Churchill u. R. Mason, Proc. Roy. Soc. (London) 279, 61 (1965).
 - [5] M. R. Churchill u. R. Mason, Proc. Chem. Soc. (London) 1963, 365.

***N*-Alkyliminosäureanhydride als Zwischenprodukte der anodischen Oxidation aliphatischer Carbonsäuren in Acetonitril**

Von Hans Günter Thomas^[1]

Bei der anodischen Oxidation aliphatischer Carbonsäuren in Acetonitril^[1] erhält man Produkte, die auf den Angriff eines Carboniumions auf das Acetonitril zurückzuführen sind.

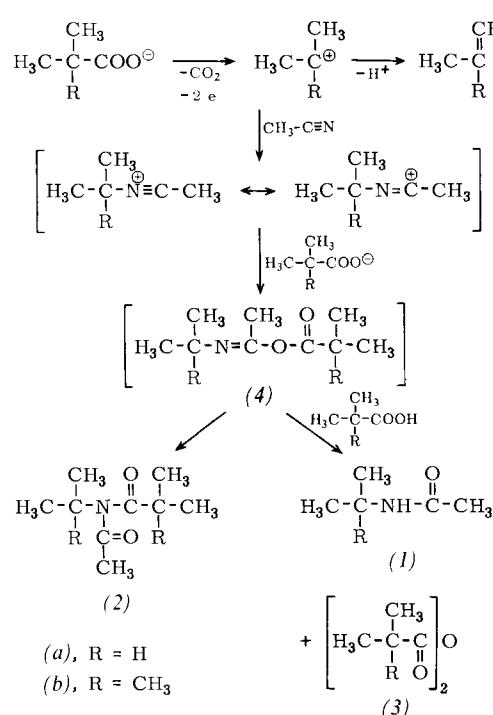
Elektrolysiert man Isobuttersäure in Acetonitril an Kohle-elektroden bei -10°C und darunter, so entstehen neben Propylen, Kohlendioxid und Wasserstoff mit einer Gesamtausbeute von ca. 70% *N*-Isopropylacetamid (1a), Acetyl-isobutyryl-isopropylamin (2a) und Isobuttersäure-anhydrid (3a). Die Elektrolyse von Pivalinsäure unter den gleichen Bedingungen ergibt neben Isobutylen, Kohlendioxid und Wasserstoff als Hauptprodukte *N*-tert.-Butyl-acetamid (1b) und Pivalinsäureanhydrid (3b).

Es liegt nahe, in (1) das Produkt einer Ritter-Reaktion zu sehen. Die Bildung der Verbindungen (2) und (3) wäre damit jedoch nicht zu erklären. Durch Blindversuche konnte ausgeschlossen werden, daß unter den Bedingungen der Elektrolyse Diacylamin (2) durch Acylierung von (1) mit (3) entsteht. Ferner kann Diacylamin (2) nicht die Ausgangssäure zu (3) unter Bildung von (1) acylieren. Den Verbindungen (1) bis (3) muß vielmehr eine *gemeinsame* Vorstufe zugrunde liegen. Dies könnte das Iminosäure-anhydrid (4) sein, eine Verbindungsklasse, die in der ali-

[*] Dr. H. G. Thomas
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

phatischen Reihe noch nicht synthetisiert werden konnte und von der es bisher nur cyclische Vertreter gibt^[2].

Die Iminosäureanhydride (4) gehen durch eine bekannte Umlagerungsreaktion^[3] in die Diacylamine (2) über; durch Reaktion der Iminosäureanhydride mit Isobutter-



säure oder Pivalinsäure lässt sich zwanglos die Bildung der Acetamide (1) und der Anhydride (3) im Verhältnis 1:1 erklären.

Bei der Elektrolyse der Pivalinsäure wurde das Umlagerungsprodukt (2b) nicht gefunden. Der Grund hierfür dürfte sterische Hinderung am Stickstoff sein.

Wenngleich es nicht gelang, Iminosäureanhydride des Typs (4) in Substanz zu isolieren^[4], so eröffnet doch die Elektrolyse bei tiefen Temperaturen die Möglichkeit, diese Verbindungen *in situ* zu erzeugen und ihre Acylierungsstärke für OH^- , NH_2^- und SH -gruppenhaltige Verbindungen zu untersuchen.

Elektrolyse von Isobuttersäure in Acetonitril:

In einer gasdichten Umlaufapparatur mit zylindrischen Kohleelektroden wird eine Lösung von 132 g Isobuttersäure (1.5 mol) in 2100 ml wasserfreiem Acetonitril unter Zusatz von 2 g (0.02 mol) Triäthylamin bei -10°C , einer konstanten Stromdichte von 0.2 A/dm^2 und 6 bis 9 V Klemmenspannung elektrolysiert, bis gaschromatographisch nachweisbar die Isobuttersäure bis auf 20% der eingesetzten Menge verbraucht ist.

[1] L. Eberson u. K. Nyberg, Acta. Chem. Scand. 18, 1567 (1964); J. M. Kornprobst, A. Laurent u. E. Laurent-Dieuzeide, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 3657.

[2] Lactimester (Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1958, Bd. 11/2, S. 580), Azlactone (Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1958, Bd. 11/2, S. 372), Phthaliminoanhydrid.

[3] O. Mumm, H. Hesse u. H. Volquartz, Ber. dtsc. chem. Ges. 48, 388 (1915).

[4] Jedoch gelang die Isolierung von Amidotriazol-enoester H. Bauer et al., Angew. Chem. 83, 115 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 129 (1971).

Zur Aufarbeitung wird das Acetonitril im Vakuum über eine Vigreuxkolonne abdestilliert; der flüssige Rückstand (107 g) geht ohne Kolonne bei 0.1 Torr zwischen 25 und 42°C über. Erhalten werden 90.5 g Destillat bestehend aus 23.6% Isobuttersäure, 28.0% Amid (1a), 40.8% Anhydrid (3a) und 7.5% Diacylamin (2a).

Eingegangen am 30. April 1971 [Z 430]

Über den Nachweis der Kinkenbildung in langkettigen Alkylverbindungen

Von G. Lagaly und Armin Weiss^[*]

Seit einigen Jahren wird versucht, die Bewegungsvorgänge in Polymeren durch die Bildung und Umlagerung von Kinken und Jogs zu deuten^[1, 2]. Unter Kinken und Jogs versteht man spezielle Rotationsisomere von Kohlenwasserstoffketten, die durch Einbau von *gauche*-Bindungen „kurbelwellenartig“ abgeknickt sind (Abb. 1)^[1]. Experimentelle Belege wurden aus Relaxationseigenschaften hergeleitet^[3-5]. Ein sicherer Nachweis der Kinkenbildung

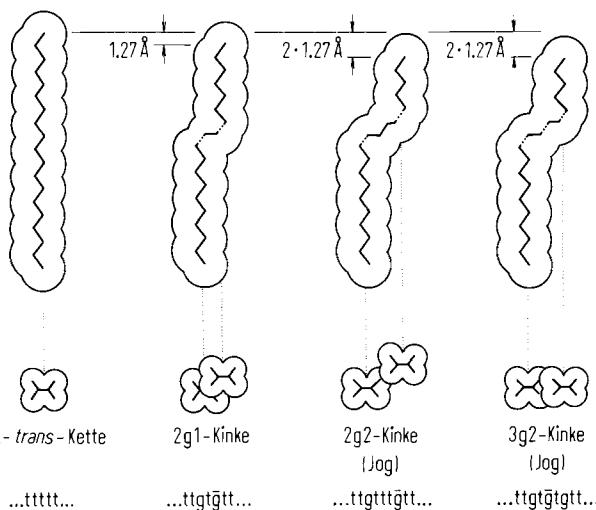


Abb. 1. Konformation von Alkylketten mit Kinken und Jogs.

könnte durch Messung der Verkürzung der Alkylkette erbracht werden. Je nach dem Kinktyp^[3] sollte die Kette um ganzzahlige Vielfache von 1.27 Å gegenüber der all-*trans*-Konformation verkürzt sein. Eine direkte Messung dieser Verkürzungen ist bei den bisher untersuchten Systemen (kristallisierte Polymere und Paraffine) jedoch nicht möglich gewesen, weil die Kinken in statistischer Verteilung oder, wie bei den Paraffinen, nur in „Kinkblöcken“^[1] zwischen den nicht verkürzten Alkylketten auftreten. Es ist uns nunmehr gelungen, die Verkürzung der Alkylketten durch derartige Kinkenbildungen nachzuweisen.

Als Modell wurden die n-Alkanol-Komplexe von n-Alkylammonium-Schichtsilicaten^[6] verwendet. In diesen Verbindungen bilden die Alkanol-Moleküle zusammen mit den n-Alkylammonium-Ionen bimolekulare Schichten zwischen den Silicatschichten, wobei die Alkylketten senkrecht zu den Silicatschichten angeordnet sind. Die Dicke der

[*] Dr. G. Lagaly und Prof. Dr. Armin Weiss
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1