

Die thermische Stabilität des neuartigen α -Lactams (2a) zeigte sich daran, daß es zur vollständigen Zersetzung in siedendem Xylo (138 °C) bei einer Konzentration von 0.4 mmol/6 ml 1 Std. benötigte, (2b) dagegen 3.5 Std. Die chemische Beständigkeit von (2a) ist ebenfalls bemerkenswert; in siedendem Methanol bei einer Konzentration von 1.5 mmol/10 ml war die Zersetzung erst nach 1.75 Std. beendet. Zum Vergleich: (2b) benötigte unter den gleichen Bedingungen 30 Std. und (2c) in Methanol bei 5 °C 20 min zur vollständigen Zersetzung^[5]. Demnach ist (2a) beständiger als (2c)^[6] und reicht in seiner Stabilität an (2d) heran, die Gruppe der stabilsten bisher bekannten α -Lactame.

eingegangen am 5. Juli 1971 [Z 471]

[1] Siehe E. R. Talaty u. C. M. Uttermohlen, Tetrahedron Lett. 1970, 3321, und dort zit. Lit.; J. C. Sheehan u. M. M. Nafissi V, J. Org. Chem. 35, 4246 (1970); S. Sarel, B. A. Weissman u. Y. Stein, Tetrahedron Lett. 1971, 373.

[2] I. Lengyel u. J. C. Sheehan, Angew. Chem. 80, 27 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 25 (1968).

[3] P. E. Aldrich, E. C. Hermann, W. E. Meier, M. Paulshock, W. W. Prichard, J. A. Snyder u. J. C. Watts, J. Med. Chem. 14, 535 (1971).

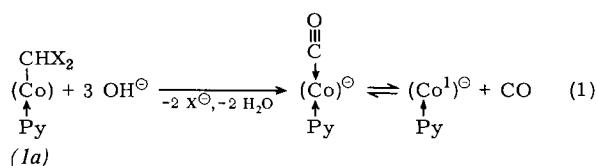
[4] E. R. Talaty, A. E. Dupuy jr. u. A. E. Cancienne jr., J. Heterocyclic Chem. 4, 657 (1967).

[5] H. E. Baumgarten, R. L. Zey u. U. Krolls, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4469 (1961).

[6] Die veröffentlichten Angaben über die thermische Stabilität von (2c) – beträchtliche Zersetzung bei 105 °C – gestatten keinen genauen Vergleich mit der Stabilität von (2a) und (2b); J. J. Fuerholzer, Dissertation, University of Nebraska 1965.

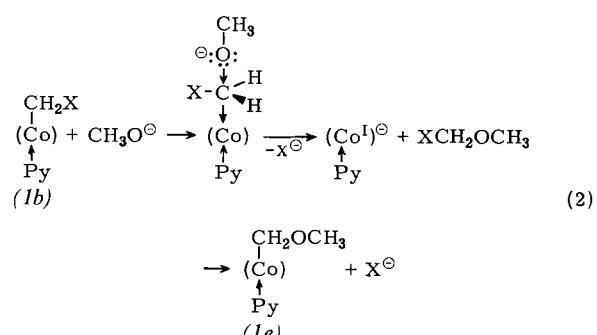
demgegenüber Anzeichen für überraschend hohe Alkaliempfindlichkeit. Durch den nucleophilen Angriff des OH^\ominus -Ions auf die kobaltgebundene Halogenmethylgruppe wird die Co—C-Bindung primär unter Bildung von Halogenmethanolen und von Cobaloxim(I) gespalten. Danach treten interessante Sekundärreaktionen auf, über die wir im Folgenden berichten.

Dihalogenmethylcobaloxime (1a)^[2] zerfallen bereits in 0.1 N NaOH rasch und quantitativ sowie ohne faßbare Zwischenstufen in Carbonylcobaloxim, den Kohlenoxid-Komplex des Cobaloxims(I), der mit freiem CO und Cobaloxim(I) in Gleichgewicht steht [Gl. (1)].



Gl. (1) entspricht im Prinzip einer durch das nucleophile Cobaloxim(I) katalysierten Umwandlung von Trihalogenmethanen in Kohlenoxid, da Dihalogenmethylcobaloxime (1a) aus Cobaloxim(I) und Trihalogenmethanen dargestellt werden können^[2].

Monohalogenmethylcobaloxime (1b)^[2] werden durch NaOCH_3 in wasserfreiem CH_3OH unter intermediärer Bildung von Cobaloxim(I) und Halogenmethyl-methäther gespalten. Die Reaktionsprodukte setzen sich unter Luftausschluß sekundär unter Bildung von Methoxymethylcobaloxim (1e) um, das in 40% Ausbeute isoliert wurde. Die Co—C-Bindung in (1b) wird in diesem Fall durch den nucleophilen Angriff des $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$ -Ions gespalten [Gl. (2)].



Die Zersetzung von (1b) durch wäßriges Alkali verläuft primär analog Gl. (2). Das entstehende Halogenmethanol setzt sich mit dem Cobaloxim(I) weiter um, doch erwies sich Hydroxymethylcobaloxim als nicht isolierbar. In komplexen Folgereaktionen entstehen als Endprodukte Cobaloxime(III) und Methan sowie Spuren von Methanol und Formaldehyd.

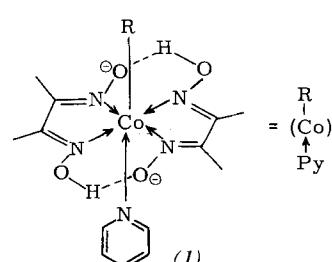
Trihalogenmethylcobaloxime^[4] (1c), aber auch (1d), werden durch Alkali ebenfalls unter Spaltung der Co—C-Bindung abgebaut. Beim Erwärmen von (1d) in 2 N NaOH bilden sich Cobaloxim(I), Carbonat- und Fluorid-Ionen. Die Komplexe (1c) sind weit alkalilabiler. Mit NaOCH_3 in wasserfreiem CH_3OH entsteht aus (1c), X=Cl, in 23% Ausbeute Methoxycarbonylcobaloxim (1f).

Die Halogenmethyl-Derivate des Vitamins B_{12} ^[5] sind im allgemeinen alkalistabiler als die entsprechenden Derivate der Cobaloxime, zerfallen jedoch beim Erwärmen in 1 N NaOH ebenfalls unter Spaltung der Co—C-Bindung. Die

Neuartige Abbaureaktionen von Halogenmethyl-Derivaten des Bis(diacytildioximato)kobalts^[**]

Von G. N. Schrauzer, A. Ribeiro, L. P. Lee und R. K. Y. Ho^[*]

Unsubstituierte Alkylcobaloxime^[1] (1), mit z. B. R=CH₃, die als Modellverbindungen von Organokobalt-Derivaten des Vitamins B₁₂ von Interesse sind, zeichnen sich im allgemeinen durch hohe Alkaliresistenz aus. Die Untersuchung der Halogenmethylcobaloxime (1a)–(1c) ergab



(1a), R = CH₂ (X=C1, Br, J)

(1b), R = CH₂X (X=C1, Br, J)

(1c), R = CX₃ (X=C1, Br, J)

(1d), R = CF₃

(1e), R = CH₂OCH₃

(1f), R = COOCH₃

[*] Prof. Dr. G. N. Schrauzer, Dr. A. Ribeiro, Dr. L. P. Lee und cand. chem. R. K. Y. Ho

Department of Chemistry

The University of California at San Diego, Revelle College
La Jolla, California 92037 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch Grant 1-RO 1 ES 00325-01 des US Department of Health, Education and Welfare unterstützt.

beobachteten Reaktionen sind möglicherweise Prototypen für die durch biogene Metallkomplexe katalysierte Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen bei Entgiftungsprozessen.

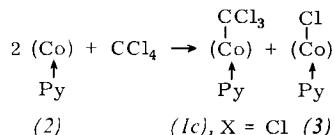
Ein eingegangen am 22. April 1971, in veränderter Form am 19. Juli 1971
[Z 476]

[1] Cobaloxime sind Bis(diacetyl dioximato)kobalt-Komplexe; vgl. G. N. Schrauzer, Accounts Chem. Res. 1, 97 (1968).

[2] Die Halogenmethylcobaloxime (1a), (1b) und (1d) lassen sich nach der bekannten Methode [3] durch Umsetzung der Di- und Tri-halogenmethane bzw. mit CF_3J und der Cobaloxime(I) darstellen. Voraussetzung ist lediglich, daß die Reaktion in nicht zu stark alkalischen Medium durchgeführt wird. Vgl. Inorg. Syntheses 11, 61 (1968).

[3] G. N. Schrauzer, J. H. Weber u. T. M. Beckham, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7078 (1970).

[4] Trihalogenmethylcobaloxime (*1c*) sind nach [2] nicht zugänglich.



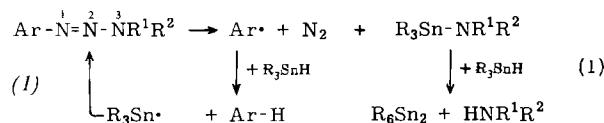
entstehenden (3) wird das Reaktionsgemisch mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus CH_2Cl_2 unter Zusatz von n-Hexan umkristallisiert. Die Verbindungen (1c) zersetzen sich langsam bei der Lagerung sowie beim Erwärmen zwischen 120 und 180°C z. T. explosionsartig. Die Konstitution aller neuen Cobaloxime ist durch Elementaranalysen und NMR-Messungen bewiesen.

[5] J. M. Wood, F. Scott Kennedy u. R. S. Wolfe, Biochem. 7, 1707 (1968).

Über eine radikalische Verdrängungsreaktion vom Typ $S_{\text{H}}2\gamma$ am Triazen-System^[**]

Von Jochen Hollaender und Wilhelm P. Neumann^[*]

Ließen wir Stannyl-Radikale $R_3Sn\cdot$ auf 1-Aryl-3-alkyltriazene (1a)–(1c) einwirken, so wurde am N^3 die Arylazogruppe durch den Stannylrest substituiert [Gl. (1) und Tabelle]. Diese $S_22\alpha$ -Reaktion entspricht bekannten Typen radikalischer Verdrängung^[2–5].

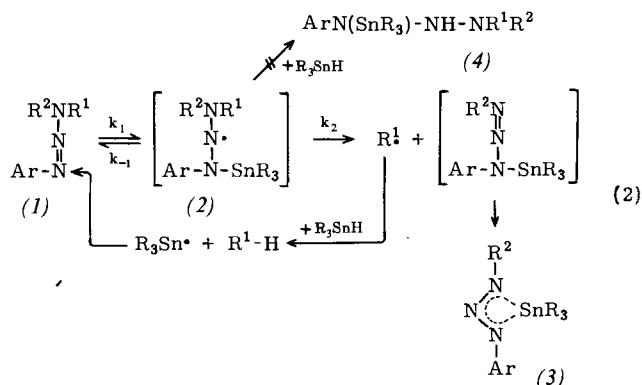


Daneben tritt eine überraschende 1,3-Verdrängung ($S_{H2}\gamma$) auf und wird zur vorherrschenden oder fast ausschließlichen Reaktion, wenn mindestens einer der Reste R^1 und R^2 am N^3 als Radikal stabilisiert, die Dissoziationsenergie seiner Bindung zum Stickstoff also erniedrigt ist. Beispiele hierfür sind R^1 = Benzyl, Triphenylmethyl oder Trialkylstannyl [siehe (1d)–(1i), Gl. (2) und Tabelle]. Das Stannyl-

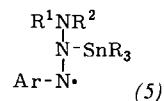
[*] Dipl.-Chem. J. Hollaender [1] und Prof. Dr. W. P. Neumann
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
46 Dortmund, August-Schmidt-Straße 6

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Radikal greift am N¹ an. Das intermediäre Radikal (2) unterliegt sehr rasch der Rückreaktion (k_{-1}) oder der Eliminierung (k_2) zum pentakoordinierten^[6] N-Stannyltriazen (3). Jedenfalls waren Stabilisierungsprodukte (4), die aus (2) durch H-Abstraktion aus dem anwesenden starken Radikalfänger Organozinnhydrid entstehen könn-



ten, nicht nachzuweisen. Der ebenfalls denkbare Angriff am N^2 müßte zum intermediären Radikal (5) führen. Jedoch konnten wir nie Folgeprodukte hiervon auffinden.



Ein primärer Angriff des Stannyl-Radikals am N³ mit folgender 1,1-Verdrängung von R¹ (S_{H2}α) ist auszuschließen, da Benzylanilin, Diphenyl-benzylamin oder N-Benzyl-imidazol unter gleichen Bedingungen keinerlei Toluol ergeben. Er ist zudem beim Triphenylmethyl-Derivat (1g) aus sterischen Gründen sehr unwahrscheinlich.

Es ist anzunehmen, daß der Angriff am π -System der Azo- gruppe auch bei Gl. (1) als Konkurrenzreaktion auftritt, jedoch mangels leicht verdrängbarer Reste R sehr schnell reversibel ist, k_{-1} in Gl. (2), und deshalb nicht zum Zuge kommt. Dieses Verhalten der N=N-Gruppe gleiche damit dem von mittelständigen C=C-Gruppen^[17].

Tabelle. $S_H 2\alpha$ - und $S_H 2\gamma$ -Reaktion von Aryl-triazenen (1) (0.4 M in Cumol bei 80°C) mit $(C_2H_5)_3SnH$, Molverhältnis 1:4. Ergebnis nach 6 Std. Katalysator: Azoisobuttersäure-nitril.

Ar	R ¹	R ²	(1)		Ar—H Gl. (1)	R ¹ —H Gl. (2)
			ausb. (Mol-%), bez. auf umgesetztes (1)			
(a)	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	100	0	
(b)	C ₆ H ₅	—(CH ₂) ₅ —		100	0	
(c)	p-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	C ₆ H ₅	100	0	
(d)	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	13	87	
(e)	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	10	90	
(f)	C ₆ H ₅	Sn(CH ₃) ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	7		{ 91 [a] 2R ² —H
(g) [b]	C ₆ H ₅	C(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	7	[c]	93
(h)	C ₆ H ₅	Sn(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	2		98 [a]
(i) [d]	C ₆ H ₅	NH ₂	C ₆ H ₅	61		[e]

[a] R^1-H steht im Gleichgewicht mit (1f) bzw. (1h).

[b] Bei 60 °C ohne Katalysator.

[c] Benzol (Ar—H) stammt hier aus dem Spontanzerfall von (1g).

[d] In Toluol bei 20°C ohne Katalysator.

[e] Es entsteht NH_3 . Quantitative Bestimmung steht noch aus.