

Die Elementaranalysen, Massenspektren, NMR-, IR- und UV-Spektren aller neuen Verbindungen stehen mit der angegebenen Konstitution in Einklang.

Eingegangen am 28. Mai 1973 [Z 860]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

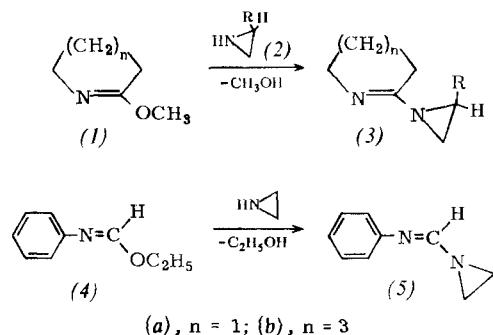
zu Dehydrohalogenierungen eingesetzt werden (Zusammenfassung über die Verwendung ähnlicher Verbindungen s.^[2]). (6), R = H, und (6), R = CH₃, lassen sich durch Destillation reinigen und geben korrekte Elementaranalysen.

Umsetzung von Imidsäureestern mit Aziridinen^[1]

Von Dieter Bormann^[*]

Herrn Professor Karl Winnacker zum 70. Geburtstag gewidmet

Cyclische Imidsäureester wie 2-Methoxy-1-pyrrolin (1a) oder 7-Methoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-azepin (1b) reagieren in Gegenwart geringer Mengen Ammoniumbromid mit Aziridinen (2) in mild exothermer Reaktion zu 1-iminomethyl-substituierten Aziridinen (3) (Tabelle 1).



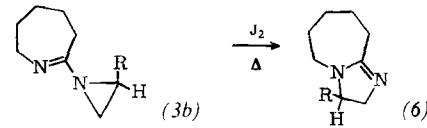
Die Umsetzung gelingt mit Aziridin (2), R = H, sowie 2-Methylaziridin (2), R = CH₃, versagt jedoch unter diesen Bedingungen bei 2,2-Dimethylaziridin.

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen.

Verb.	Name	K _p [°C/Torr]	vC=N (CH ₂ Cl ₂) [cm ⁻¹]	n _D ²⁰	Ausb. [%]
(3a), R = H	2-Aziridinyl-1-pyrrolin	74/20	1634	1.4903	81
(3b), R = H	7-Aziridinyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-azepin	98/20	1658	1.4983	74
(3b), R = CH ₃	7-(2-Methylaziridinyl)-3,4,5,6-tetrahydro-2H-azepin	92/20	1658	1.4900	71
(5)	N-(1-Aziridinylmethylene)anilin	105/5	1639	1.5795	28
(6), R = H	1,8-Diazabicyclo[5.3.0]dec-7-ene	108/10	1603	1.5122	90
(6), R = CH ₃	10-Methyl-1,8-diazabicyclo[5.3.0]dec-7-ene	105/10	1603	1.5008	89

N-Phenylformimidäure-äthylester (4) reagiert mit Aziridin (2), R = H, schon bei ca. -10°C in Gegenwart von Ammoniumbromid in stark exothermer Reaktion unter Bildung der Verbindung (5) (Tabelle 1).

Die stark basischen Aziridin-Derivate (3) und (5) lassen sich durch Destillation reinigen, sind mit Ausnahme von (5) lange Zeit haltbar und geben korrekte Elementaranalysen. Beim Erhitzen mit Jod lagern sich (3b), R = H, und (3b), R = CH₃, in 1,8-Diazabicyclo[5.3.0]dec-7-ene (6) um (Tabelle 1). Diese stark basischen Verbindungen können



1-Iminomethyl-substituierte Aziridine (3)

Zu einer Mischung aus 1 mol Imidsäureester (1) und 1.5 mol Aziridin (2) werden bei Raumtemperatur 100 mg NH₄Br gegeben. Nach 8 h Rühren ohne Kühlung werden die Verbindungen (3) abdestilliert.

1,8-Diazabicyclo[5.3.0]dec-7-ene (6)

Eine Lösung von 0.3 mol (3b), R = H, oder (3b), R = CH₃, in 100 ml Aceton wird mit 1.0 g Jod versetzt. Die Lösung färbt sich dunkelbraun, hellt sich aber nach wenigen Minuten wieder auf. Nach 1 h Stehen bei Raumtemperatur wird die Lösung 3 h unter Rückfluß erhitzt; danach lassen sich die Verbindungen (6) abdestillieren.

Eingegangen am 23. Juli 1973 [Z 871]

[1] Iminoester und ihre Reaktionen, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: D. Bormann, Chem. Ber., im Druck.

[2] H. Oediger, F. Möller u. K. Eiter, Synthesis 1972, 591.

Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan^[1]

Von Gerhard E. Herberich und Hans Jürgen Becker^[*]

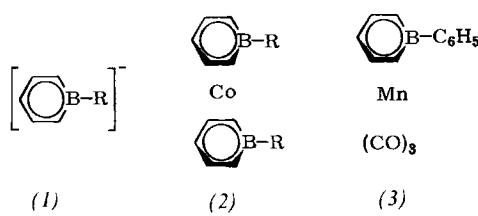
Herrn Professor Karl Winnacker zum 70. Geburtstag gewidmet

Komplexe Derivate des Borabenzols (C₅H₅B, Borin) sind bisher nur von Kobalt bekannt: Umsetzung von Bis(cyclopentadienyl)kobalt mit Bor-Halogen-Verbindungen liefert Sandwich-Komplexe des Kobalts, in denen Borinat-Ionen (1)^[2] als Hexahapto-Liganden an das Zentralmetall ge-

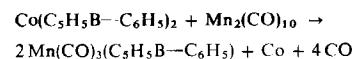
[*] Dr. D. Bormann
Farwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80

[*] Doz. Dr. G. E. Herberich und Dipl.-Chem. H. J. Becker
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

bunden sind^[3]. Wir haben nun versucht, Borinato-Komplexe anderer Metalle durch Ligandenübertragung zugänglich zu machen^[4].



Als Ausgangsmaterial für Ligandenübertragungsreaktionen sollten sich bevorzugt die paramagnetischen Bis(borinato)kobalt-Komplexe (2)^[3a, 3c] eignen, welche ein Überschüsselektron und damit labilisierte Ring-Metall-Bindungen besitzen. Tatsächlich reagiert Bis(1-phenylborinato)kobalt (2), R = C₆H₅, mit Mn₂(CO)₁₀ in siedendem Toluol unter Abscheidung von Co-Metall zu Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan (3):



Die Konstitution des neuen Komplexes^[5] folgt weitgehend aus dem Massenspektrum. Man beobachtet als dominierenden Zerfallsweg die sukzessive Abspaltung der drei CO-Gruppen (m* = 238.7, - , 183.3) und des Mn-Atoms (m* = 112.5)^[6]; das Fragment-Ion [C₅H₅B-C₆H₅]⁺ zerfällt dann weiter in bekannter Weise^[3a] durch Abspaltung von H₂ (m* = 149.0) oder von C₂H₂-Molekülen (m* = 105.4, 80.3). Überraschend ist das Auftreten des Ions [MnC₆H₅]⁺, welches aus [MnC₅H₅B-C₆H₅]⁺ durch Umlagerung und Abspaltung von C₅H₅B (Borabenzol (?)) entstanden sein dürfte.

Das IR-Spektrum zeigt drei νCO-Banden hoher und vergleichbarer Intensität, das charakteristische Bild einer M(CO)₃-Gruppe mit starker Störung der C_{3v}-Symmetrie durch den Gegenliganden. Gegenüber Mn(CO)₃(C₅H₅) sind die Wellenzahlen dieser Banden im Mittel um 19 cm⁻¹ erhöht. Demnach ist der (C₅H₅B-R)-Ligand (hier R = C₆H₅) ein wesentlich stärkerer Acceptor und schwächerer Donor als der C₅H₅-Ligand, wie schon früher aus massenspektroskopisch bestimmten Ionisierungsentgien von Borinatokobalt-Komplexen abgeleitet^[3c].

Daß in (3) ein intakter 1-Phenylborinat-Ligand (1) vorliegt, folgt unabhängig auch aus dem Vergleich der ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren von (3) mit denen des [Co(C₅H₅)(C₅H₅B-C₆H₅)]⁺-Ions (4)^[3a]. Die Protonensignale des Borabenzol-Teils erscheinen im Molekül (3) im Gegensatz zum Kation (4) bei höherem Feld und können vollständig nach 1. Ordnung analysiert und zugeordnet werden. Für den freien Liganden (1) ist cyclische Konjugation des Borabenzol-Rings sowie negative Ladung am Bor nachgewiesen worden^[2]. Beim Komplex (3) erscheinen alle Protonensignale des Borabenzol-Rings innerhalb des engen Intervalls von 1.4 ppm und bei relativ tiefem Feld, wie für Komplexe cyclisch-konjugierter Liganden allgemein zu erwarten^[7]; das ¹¹B-Signal ist wie auch bei (4) geringfügig zu höherem Feld verschoben. Der Borinat-Ligand in (3) behält danach seinen benzoiden Charakter und ist wie in den bekannten Borinatokobalt-Komplexen^[3] als praktisch ebener Hexahapto-Ligand an das Mn-Atom gebunden. Eine Röntgen-Strukturanalyse sichert diese Folgerung^[8].

Tabelle. Daten von Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangan (3).

Fp = 85.5–86.5°C

MS (50 eV): m/e (I_{rel.} [%]) 292 (17; Mn(CO)₃L⁺ mit L⁻ = (1)), 264 (3; Mn(CO)₂L⁺), 236 (20; Mn(CO)L⁺), 208 (100; MnL⁺), 153 (13; L⁺), 151 (7; L⁺ – H₂), 132 (4; MnC₅H₅⁺, nicht MnC₅H₅BH⁺), 127 (7; L⁺ – C₂H₂), 120 (4; MnC₅H₅²⁻), 101 (4; L⁺ – 2 C₂H₂), 55 (40; Mn⁺); m* = 238.7 (292 → 264), 183.3 (236 → 208), 159.2 (208 → 182), 149.0 (153 → 151), 112.5 (208 → 153), 105.4 (153 → 127), 80.3 (127 → 101).

IR (in n-Hexan [cm⁻¹]) [a]:

	(3)	2039	1974	1960
Mn(CO) ₃ (C ₅ H ₅)		2028	1944	

Weitere Banden von (3): 1410, 1378, 1363, 1321, 1166, 1143, 1119, 1038, 983, 949, 917, 856, 812, 775, 766, 744, 739, 695, 661.

¹H-NMR (*τ*-Werte [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz]):

(3) [b]	(4) [c] [3a, 3b]	(1) [d]
C ₆ H ₅	2.0 m (2H) 2.5 m (3H)	2.0 m (2H) 2.6 m (3H)
H ³ ,H ⁵	3.64 dd (2H)	{ 3.1 m (3H) }
H ⁴	4.11 t (1H)	3.66 t (1H)
H ² ,H ⁶	5.03 d (2H)	3.83 d (2H)
J ₂₃	9.0	9.0
J ₃₄	6.0	[e]
		6.5

¹¹B-NMR ($δ$ -Werte [ppm]):

(3)	-24.6 ± 1.0 [f]
(4)	-23.3 ± 0.5 [f] [3a, 3b]
(1)	-27 [d, g]

[a] Zur Registrierung der νCO-Banden wurde eine LiF-Optik verwendet, für die übrigen Banden eine NaCl-Optik.

[b] In [D₆]-Aceton (60 MHz, Raumtemp.); gemessen gegen [D₅]-Aceton ($τ$ = 7.91 ppm).

[c] In [D₆]-Aceton.

[d] In [D₆]-THF [2].

[e] Nicht ermittelt.

[f] In [D₆]-Aceton; gemessen gegen externes (C₂H₅)₂O·BF₃.

[g] Bezoogen auf (C₂H₅)₂O·BF₃; $δ$ = 59 ppm gegen externes B(CH₃)₃, vgl. [2].

Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 300 mg (0.83 mmol) Co(C₅H₅B-C₆H₅)₂ und 650 mg (1.66 mmol) Mn₂(CO)₁₀ in 35 ml Toluol wird 50 h unter Rückfluß (Badtemp. 140 °C) erhitzt. Man filtriert, zieht das Solvens im Vakuum ab und chromatographiert mit Pentan bei –20 °C an einer Silicagel-Säule (50 cm lang, 1.2 cm weit). Der rasch wandernde Rest von Mn₂(CO)₁₀ wird eluiert, dann das Hauptprodukt mit CH₂Cl₂ vom Gel abgelöst. Nach Entfernen des CH₂Cl₂

[1] Derivate des Borabenzols, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Farbwereke Hoechst AG unterstützt. – 1. Mitteilung: [3a].

[2] Als freier Ligand ist nur Lithium(1-phenylborinat) bekannt: A. J. Ashe, 111, u. P. Shu, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1804 (1971).

[3] a) G. E. Herberich u. G. Greiß, Chem. Ber. 105, 3413 (1972); b) G. E. Herberich, G. Greiß u. H. F. Heil, Angew. Chem. 82, 838 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 805 (1970); c) G. E. Herberich, G. Greiß, H. F. Heil u. J. Müller, Chem. Commun. 1971, 1328; d) röntgenographische Daten siehe G. Huttner, B. Krieg u. W. Gartzke, Chem. Ber. 105, 3424 (1972).

[4] Weitere Ligandenübertragungen gelingen mit Carbonyleisenkomplexen; vgl. G. E. Herberich, Chimia 26, 475 (1972).

[5] Korrekte C,H- und Mn-Analysen liegen vor.

[6] Allgemeine Gesetzmäßigkeiten beim Zerfall von Organometallkomplexen im Massenspektrometer behandelt J. Müller, Angew. Chem. 84, 725 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 653 (1972).

[7] Ausführlichere Diskussion in [3a]; $τ$ = 5.04 für Mn(CO)₃(C₅H₅) und 4.40 für Cr(CO)₃(C₆H₆) (jeweils in [D₆]-Aceton).

[8] G. Huttner u. W. Gartzke, unveröffentlicht.

ergibt Sublimation (Hochvakuum; 60–80°C) 405 mg (84% Ausbeute) analysenreines (3): Kristallisiert aus organischen Lösungsmitteln in hellgelben Nadeln; in festem Zustand beständig, in Lösung licht- und luftempfindlich.

Eingegangen am 2. Juli 1973 [Z 872]

Neue Aspekte zur Fries-Umlagerung^{[1][**]}

Von Franz Effenberger, Herbert Klenk
und Peter Ludwig Reiter^[*]

Herrn Professor Karl Winnacker zum 70. Geburtstag gewidmet

Auch in den neuesten Arbeiten wird davon ausgegangen, daß die Fries-Umlagerung von im Kern nicht substituierten Phenylestern wie (1), R=R'=H, zu o- und/oder p-Hydroxyaryl-ketonen (Acylphenolen) irreversibel ist^[2]. Für 4-Acyl-3-alkylphenole hatten Rosenmund und Schnurr^[3] sowie Miquel et al.^[4] eine Umkehr der Fries-Umlagerung festgestellt, während Cullinane und Edwards^[5] behaupten, daß die Fries-Umlagerung auch in diesem Fall irreversibel ist.

Wir hatten früher gefunden, daß die Acylierung von Aromaten mit Carbonsäurechloriden oder -anhydriden und katalytischen Mengen Trifluormethansulfinsäure (TFMS) möglich ist^[6]. Da der Kernacylierung von Phenolen große praktische Bedeutung zukommt, haben wir untersucht, ob die Fries-Umlagerung, die üblicherweise mit molaren Mengen AlCl₃ durchgeführt wird, auch mit katalytischen Mengen TFMS möglich ist.

Erhitzt man in zugeschmolzenen Ampullen Lösungen von Phenylbenzoaten (1) in wasserfreiem Tetrachloräthan unter Zusatz von ca. 2 Mol.-% TFMS 24 h auf 170°C, so werden neben den eingesetzten Estern (1) o-Hydroxyaryl-ketone (2), Phenole (3) und Zersetzungspprodukte erhalten (Tabelle 1).

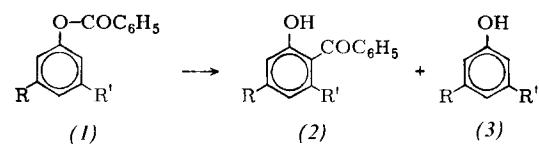


Tabelle 1. Fries-Umlagerung von Phenylbenzoaten (1) mit katalytischen Mengen Trifluormethansulfinsäure.

Ausgangs-material	R	R'	Produkte [%] [a]			
			(1)	(2) [b]	(3)	Zers.-Prod.
(1a)	H	H	48	39	5	8
(1b)	H	NO ₂	100	—	—	—
(1c)	H	CH ₃	40	49	11	—
(1d)	H	CH ₃ O	7	78	—	15
(1e)	CH ₃	CH ₃	100	—	—	—

[a] Ausbeuten aus mehreren Parallelversuchen gaschromatographisch ermittelt (Gaschromatograph Varian Serie 1200).

[b] p-Hydroxyaryl-ketone entstehen – wenn überhaupt – in Ausbeuten bis maximal 2 %.

Bei präparativen Ansätzen (z. B. 0.1 mol (1a), 0.02 ml TFMS in 100 ml wasserfreiem Tetrachloräthan) sind die

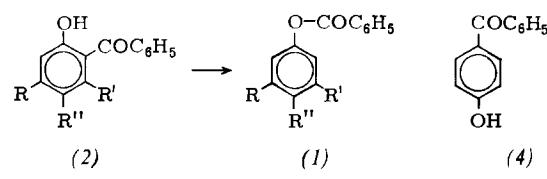
[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. H. Klenk und Dipl.-Chem. P. L. Reiter
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Pfaffenwaldring 55
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Ausbeuten innerhalb der Fehlergrenzen mit denen in Tabelle 1 vergleichbar. Der Fries-Verschiebung mit TFMS unterliegen auch die Phenylester aliphatischer Carbonsäuren.

Die Ergebnisse zeigen, daß besonders Elektronendonoren an C-3 des Phenols die TFMS-katalysierte Umlagerung begünstigen: aus (1d) erhielten wir in 78-proz. Ausbeute (2d), während (1b) unverändert bleibt. Es war deshalb überraschend, daß (1e) nicht umlagert wird, obwohl die Methylgruppen an C-3 und C-5 eine Kernacylierung begünstigen sollten. Eine Erklärung für diesen Befund sehen wir in der Reversibilität der Fries-Umlagerung.

Zur Prüfung dieser Hypothese haben wir einige o-Hydroxyaryl-ketone (2) unter den oben angegebenen Bedingungen mit TFMS erhitzt. Die Ergebnisse dieser Versuche bestätigen die Annahme der Reversibilität der Fries-Umlagerung (Tabelle 2).

Tabelle 2. Retro-Fries-Umlagerung von o-Hydroxyaryl-ketonen (2) mit katalytischen Mengen Trifluormethansulfinsäure.



Ausgangs-material	R	R'	R''	Produkte [%] [a]	
				(2)	(1)
(2a)	H	H	H	75	25
(2e)	CH ₃	CH ₃	H	—	90
(2f)	H	H	CH ₃	47	53
(4)				(4), 23 (2a), 9	(1a), 40
					28

[a] Vgl. Fußnote [a] in Tabelle 1.

Die Produktverteilung bei der Fries- und Retro-Fries-Umlagerung (Tabelle 1 bzw. 2) ist qualitativ zwar vergleichbar, genügt jedoch nicht den Kriterien eines reversibel einstellbaren Gleichgewichts, so daß weitere Arbeiten notwendig sind.

Die bisherigen Ansichten zum Mechanismus der Fries-Umlagerung müssen nach den vorliegenden Ergebnissen, die die Reversibilität dieser Umlagerung beweisen, angezweifelt werden, zumal wir auch bei Verwendung typischer Friedel-Crafts-Katalysatoren wie Eisen(III)-chlorid Retro-Fries-Umlagerung gefunden haben.

Aus den bisherigen Ergebnissen schließen wir, daß die Produktbildung bei der säurekatalysierten Fries-Umlagerung in vielen Fällen thermodynamisch kontrolliert ist. Phenylester und Hydroxyaryl-ketone sind offensichtlich von vergleichbarer Stabilität und liegen deshalb nebeneinander vor. Bei einer sterischen Hinderung wie in (2e) verschiebt sich die Produktverteilung dagegen zugunsten des sterisch ungehinderten Esters (Tabelle 2).

[1] Zur elektrophilen Aromatenubstitution, 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: F. Effenberger u. H. Klenk, Chem. Ber., im Druck.

[2] M. J. S. Dewar u. L. S. Hart, Tetrahedron 26, 973 (1970).

[3] K. W. Rosenmund u. W. Schnurr, Liebigs Ann. Chem. 460, 56 (1928).

[4] J. F. Miquel, P. Miller u. Nh. Ph. Buu-Hoi, Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 633.

[5] N. M. Cullinane u. B. F. R. Edwards, J. Chem. Soc. 1958, 434.

[6] F. Effenberger u. G. Epple, Angew. Chem. 84, 295 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 300 (1972).