

bei diesen Temperaturen der Oxiranring des Radikals (1) öffnet. Die analoge Ringöffnung von (3) unter Bildung des Formylmethyl-Radikals ist bei vergleichbaren Bedingungen nicht zu beobachten^[1].

Eingegangen am 28. August 1973 [Z 909]

[1] A. J. Dobbs, B. C. Gilbert u. R. O. C. Norman, J. C. S. Perkin II 1972, 786.

[2] R. W. Fessenden u. R. H. Schuler, J. Chem. Phys. 39, 2147 (1963).

[3] R. W. Fessenden, J. Phys. Chem. 71, 74 (1967).

[4] H. Zeldes u. R. Livingston, J. Chem. Phys. 45, 1946 (1966).

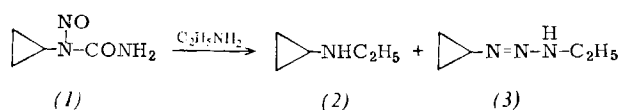
[5] Herrn H. Niehaus danken wir für technische Hilfe bei den Messungen.

Azokupplung mit Cyclopropyldiazonium-Ionen

Von Wolfgang Kirmse, William J. Baron und Ulrich Seipp^[*]

Die Azokupplung aromatischer Diazonium-Salze spielt eine bedeutende Rolle in der Synthese von Zwischenprodukten und Farbstoffen^[1]. Im Gegensatz dazu reagieren aliphatische Diazonium-Ionen fast stets unter Stickstoffabspaltung^[2]. Wir berichten hier über die Fähigkeit von Cyclopropyldiazonium-Ionen zur Azokupplung.

Die alkalische Spaltung von Nitrosoacylaminen führt in einer mehrstufigen Reaktionsfolge zu Diazonium-Ionen und/oder Diazoverbindungen^[3]. Durch Umsetzung von *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff (1)^[4] mit Äthylamin/Methanol (Molverh. 2:1) bei -8°C erhielten wir Cyclopropylmethyläther (12%), Äthylcyclopropylamin (2) (8%) und 3-Äthyl-1-cyclopropyl-triazen (3) (30%). Das Triazen (3) [IR: 3435 (NH), 3085, 3010, 1020 (Cyclopropan), 1503 cm^{-1} (N=N); NMR: $\delta=6.9$ (s, br, 1 N-H), 3.37 (q, 2H), 3.1 (m, 1H), 1.15 (t, 3H), 0.73 (m, 4H)] stimmte in allen Eigenschaften mit einem Präparat überein, das wir nach einer bekannten Triazen-Synthese^[5] aus Cyclopropylazid^[4] und Äthylmagnesiumbromid erhielten.



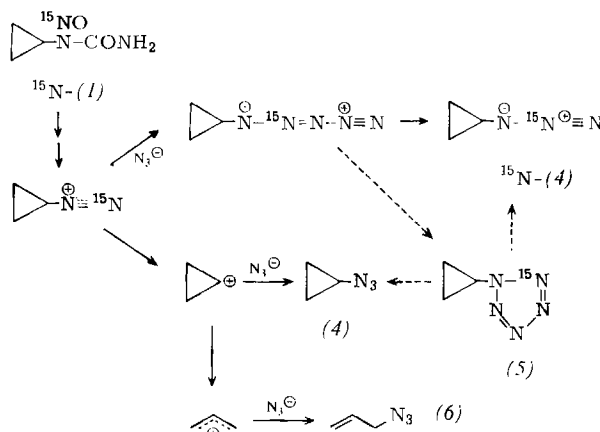
Auch aus (1) und Dimethylamin wurde ein Triazen erhalten, jedoch in schlechterer Ausbeute (ca. 5%) und Reinheit. Dagegen bildeten Isobutyldiazonium-Ionen und Methyl-diazonium-Ionen unter entsprechenden Reaktionsbedingungen keine Triazene, sondern nur Substitutionsprodukte.

Die Umsetzung von (1) mit Lithiumazid in Methanol liefert Cyclopropylazid (4) als Hauptprodukt^[4]. Einsatz von ^{15}N -markiertem (1) (96% ^{15}N) führte zu (4), das laut Massenspektrum 68% ^{15}N enthielt. Dem entspricht auch das Intensitätsverhältnis der Azid-Banden von markiertem (2054 cm^{-1} in CCl_4) und unmarkiertem (4) (2107 cm^{-1}). Der Frequenz-Unterschied beweist die Markierung an N-2 der Azid-Gruppe: bei endständig markiertem Tosylazid wurde $\Delta\nu_{\text{N}_3} = -19\text{ cm}^{-1}$, bei mittelständig markiertem Tosylazid $\Delta\nu_{\text{N}_3} = -41\text{ cm}^{-1}$ gefunden^[6]. Cyclopropyldiazonium-Ionen reagieren demnach mit Azid-Ionen überwiegend nach einem Pentazen-Mechanismus.

[*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. W. J. Baron [**] und Dipl.-Chem. U. Seipp
Abteilung für Chemie der Universität
463 Bochum, Postfach 2148

[**] Humboldt-Stipendiat 1972/1973.
Jetzige Anschrift: Department of Chemistry,
Columbia University, New York (USA)

Ob das unmarkierte (4) auf dem Weg über ein Pentazol (5)^[7] oder durch „direkte“ Substitution gebildet wird, muß z. Z. offen bleiben. Versuche bei 0 und 25°C zeigten keinen Unterschied im ^{15}N -Gehalt von (4); unterhalb 0°C wird die Umsetzung sehr langsam. Die gleichzeitige Bildung kleiner Mengen Allylazid (6) (ca. 6%) zeigt, daß der Zerfall von Cyclopropyldiazonium-Ionen auch in Gegenwart von Azid mit der Azokupplung konkurriert.



^{15}N -markierter *N*-Butyl-*N*-nitrosoharnstoff ergab unter den gleichen Reaktionsbedingungen 1-Butylazid, das kein ^{15}N enthielt. Die von uns beobachteten Reaktivitätsunterschiede weisen den Cyclopropyldiazonium-Ionen eine Stellung zwischen den rein aliphatischen und den aromatischen Diazonium-Ionen zu.

Eingegangen am 30. August 1973 [Z 910]

[1] H. Zollinger: Chemie der Azofarbstoffe. Birkhäuser, Basel 1958; Diazo and Azo Chemistry. Interscience, New York 1961.

[2] In Ausnahmefällen wurden Azoverbindungen oder Hydrazone bei der Umsetzung von enolisierbaren Ketonen oder Phenolen mit Diazomethan in Äther (Ionenpaar-Bildung!) erhalten: K. Hartke u. W. Uhde, Tetrahedron Lett. 1969, 1967; R. Nesnow u. R. Shapiro, J. Org. Chem. 34, 2011 (1969); R. Schmichen, Tetrahedron Lett. 1969, 4995; J. S. Pyrek u. O. Achmatowicz, Jr., ibid. 1970, 2651.

[3] R. Huisgen, Angew. Chem. 67, 439 (1955); R. A. Moss, J. Org. Chem. 31, 1082 (1966); W. Kirmse u. G. Wächtershäuser, Liebigs Ann. Chem. 707, 44 (1967).

[4] W. Kirmse u. H. Schütte, Chem. Ber. 101, 1674 (1968).

[5] O. Dimroth, Ber. Deut. Chem. Ges. 38, 684 (1905); 39, 3905 (1906).

[6] H. Bock u. M. Schnoeller, Chem. Ber. 102, 38 (1969).

[7] Zur Pentazen-Pentazol-Konkurrenz bei aromatischen Diazonium-Ionen: I. Ugi, R. Huisgen, K. Clusius u. M. Vecchi, Angew. Chem. 68, 753 (1956).

Geschwindigkeitsbestimmung der inneren Rotation durch ^1H -NMR-Spektroskopie in Gegenwart optisch-aktiver Hilfsverbindungen^[**]

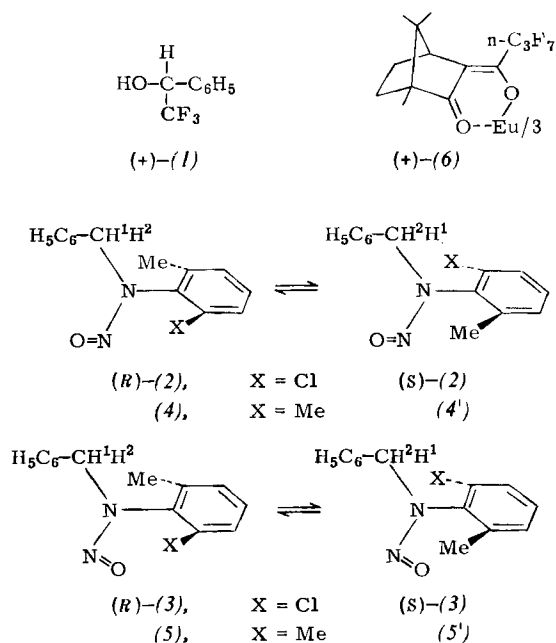
Von Albrecht Mannschreck, Violet Jonas und Bernd Kolb^[*]

Enantiomere, die in Lösung eine ausreichend starke Wechselwirkung mit einer optisch-aktiven Hilfsverbindung eingehen, können unterschiedliche NMR-Spektren zeigen^[2,3]. Beispielsweise spalten bei 10°C durch Zusatz des 2,2,2-Tri-

[*] Prof. Dr. A. Mannschreck, Dr. V. Jonas und Dr. B. Kolb
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

[**] Anwendung der NMR-Spektroskopie chiraler Assoziante, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. 1. Mitteilung: [1].

fluor-1-phenyläthanol (+)-(1) die meisten ^1H -NMR-Signale des racemischen Nitrosamins (2)^[4] auf^[1]. (R)-(2) und (S)-(2) wandeln sich durch eine Halb-Rotation um die N-Aryl-Bindung ineinander um^[5], so daß eine kinetisch verursachte Koaleszenz der Signale einander entsprechen der Protonen der beiden diastereomeren Assoziat möglich ist^[1]. Wir berichten nun erstmals über derartige Koaleszen-



zen und die darauf begründete neuartige Methode zur Ermittlung der Geschwindigkeit intramolekularer Vorgänge bei assoziationsfähigen Molekülen.

Für erste Versuche mit dieser Zielsetzung erschien uns (2) besonders geeignet, weil hier die N-Aryl-Rotation eine für NMR-Linienverbreiterungs-Messungen günstige Geschwindigkeit aufweist^[5]. Wir bezogen jedoch das *achirale* (4) in die Untersuchung ein. Beim nicht assoziierten (4) ist eine NMR-spektroskopische Verfolgung der Rotation nicht möglich, weil den Methylenprotonen H^1 und H^2 sowie den beiden Methylgruppen jeweils identische chemische Verschiebungen zukommen müssen. Mit einer optisch-aktiven Hilfsverbindung sollte (4) jedoch ein „enantiomeres

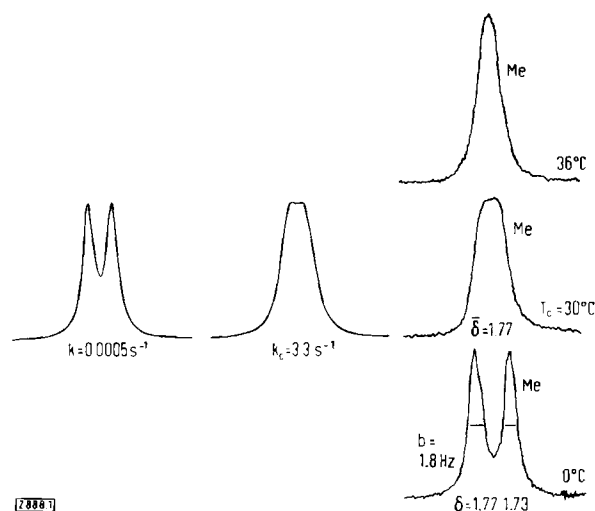


Abb. 1. ^1H -NMR-Signale (100 MHz) der Methylgruppen von (E)-(2,6-Dimethylphenyl)-benzyl nitrosamin (4) in CCl_4 in Gegenwart von (S)-2,2,2-Trifluor-1-phenyläthanol, (+)-(1), als Hilfsverbindung; vgl. Tabelle 1. b: Halbwertsbreite der beiden Methyl-Signale. Für das Spektrum bei 30°C (rechts) sind zwei Simulationen [9] mit verschiedenen k-Werten der Halb-Rotation um die N-Aryl-Bindung gezeigt: $k=3.3\text{ s}^{-1}$ (Mitte; zutreffend) und $k=0.0005\text{ s}^{-1}$ (links; nicht zutreffend). Für beide Simulationen wurde $\Delta\delta=0.024$ und $b=1.4\text{ Hz}$ [9] verwendet.

Assoziat“ bilden, in dem H^1 und H^2 sowie die beiden Methylgruppen zueinander jeweils diastereotop sind, also unterschiedliche δ -Werte aufweisen können^[6].

In der Tat zeigt (4)^[4, 7] bei 0°C nach Zusatz von (+)-(1)^[8] zwei Methyl-Signale (Tabelle 1), die bei Erhöhung der Temperatur koaleszieren (Abb. 1, rechts). Die Linienform bei $T_c=30^\circ\text{C}$ konnten wir unter der Voraussetzung simulieren^[9], daß eine rasche N-Aryl-Rotation, entsprechend $(4) \rightleftharpoons (4')$, mit einer Geschwindigkeitskonstante $k_c=3.3\text{ s}^{-1}$ ($\Delta G_c^\ddagger=17.0\text{ kcal/mol}$) ablaufe (Abb. 1, Mitte). Bei willkürlicher Verwendung eines sehr kleinen k-Wertes erhielten wir eine unzutreffende Kurve (Abb. 1, links). Die beobachtete Verschmelzung der Methyl-Signale kommt demnach nicht durch die ebenfalls festgestellte Abnahme ihrer chemischen Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ bei steigender Temperatur zustande; vielmehr handelt es sich um eine kinetisch verursachte Koaleszenz. Dieser Schluß

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten der Nitrosamine (2) und (4) in Gegenwart der optisch-aktiven Hilfsverbindungen (+)-(1) und (+)-(6).

	Hilfsverb. Solvens [a]	T [°C]	$\delta(\text{CH}_2)$ [b] $\Delta\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{Me})$ [b] $\Delta\delta(\text{Me})$	T_c [°C]	ΔG_c^\ddagger [kcal/mol]
(R)-(2) \rightleftharpoons (S)-(2)	(+)-(1) CCl_4	10	H^1 : 5.64 0.014	H^2 : 4.31 0.0	26	17.1
	(+)-(6) $\text{CCl}_4/\text{CFCl}_3$ (11:5)	1	H^1 : 9.57 0.26	H^2 : 6.48 0.16	32	16.5
(4) \rightleftharpoons (4')	(+)-(1) CCl_4	0	4.88 0.0	1.75 0.036	30	17.0
	(+)-(6) CCl_4	1	8.76 ≈ 0.1	3.17 0.185	39	16.7

$\Delta\delta$: Verschiebungsdifferenz (kursive Ziffern) der beiden durch die Hilfsverbindung hervorgerufenen Signale.

T_c : Koaleszenztemperatur der Methylresonanzen. Senderfrequenzen: 100 MHz bei Verwendung von (+)-(1), 60 MHz bei Verwendung von (+)-(6).

[a] Konzentrationen [4]:

6.3 Mol-% Summe (2)/(3) und 37.5 Mol-% (+)-(1);

2.56 Mol-% Summe (2)/(3) und 0.71 Mol-% (+)-(6);

3.0 Mol-% Summe (4)/(5) und 21.2 Mol-% (+)-(1);

2.88 Mol-% Summe (4)/(5) und 0.86 Mol-% (+)-(6).

[b] Sofern durch die Hilfsverbindung zwei Signale hervorgerufen werden, sind deren Verschiebungen als Mittelwert angegeben.

wird erhärtet durch die Verwendung von (+)-(6)^[8] als Hilfsverbindung; hier ist $\Delta\delta$ für die beiden Methylresonanzen von (4) so groß, daß deren Verbreiterung, Koaleszenz und Verschärfung bei Temperaturerhöhung bereits ohne Simulation klar erkennbar sind (Abb. 2). Der daraus ermittelte ΔG_c^\ddagger -Wert von 16.7 kcal/mol bei 39°C ist dem nach Zusatz von (+)-(1) gemessenen ähnlich. – Analoge Ergebnisse (Tabelle 1) erhielten wir für das chirale (2)^[4], das im Gegensatz zu (4) diastereomere Assoziat^[11] bildet.

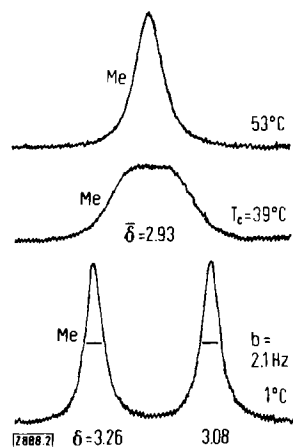
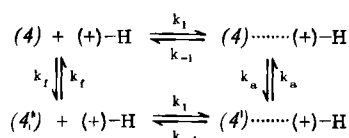


Abb. 2. ¹H-NMR-Signale (60 MHz) der Methylgruppen von (E)-(2,6-Dimethylphenyl)-benzylnitrosamin (4) in CCl₄ in Gegenwart von Tris[3-(heptafluorpropyl-hydroxymethylen)-D-campherato]europium(III), (+)-(6), als Hilfsverbindung; vgl. Tabelle 1. b: Halbwertsbreite der beiden Methyl-Signale.

Unter der nicht sicher bewiesenen Voraussetzung eines 1:1-Assoziats zwischen (4) und der Hilfsverbindung (+)-H ergibt sich für diesen Fall das kinetische Schema:



Die Assoziat-Bildung (k_1) und der Assoziat-Zerfall (k_{-1}) werden allgemein als rasch im Vergleich zur Rotation im Assoziat (k_a) oder im freien Nitrosamin (k_f) angesehen.

Die Frage, ob k_a oder k_f den gemessenen k -Werten entspricht, muß zunächst offen bleiben. Die kinetischen Befunde für (2) in CCl₄ bzw. CCl₄/CFCl₃ bei 26 bzw. 32°C^[10] (Tabelle 1) sind jedoch der Schwelle von 16.5 kcal/mol ähnlich, die in Abwesenheit einer Hilfsverbindung in C₄Cl₆ bei 70°C aus der Koaleszenz der Signale von H¹ und H² erhalten wurde^[5]. Der genaue experimentelle Vergleich aller Aktivierungsparameter unter übereinstimmenden Bedingungen wird zur weiteren Klärung beitragen, ebenso die Messung von ΔG^\ddagger bei verschiedenen Konzentrationen von (+)-(6).

Eingegangen am 16. Juli 1973 [Z 888]

[1] A. Mannschreck, V. Jonas u. B. Kolb, Angew. Chem. 85, 590 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 583 (1973).

[2] M. Kainosho, K. Ajioka, W. H. Pirkle u. S. D. Beare, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5924 (1972), und ältere Arbeiten von W. H. Pirkle et al.

[3] Übersicht: A. Ejchart u. J. Jurczak, Wiad. Chem. 24, 857 (1970); Chem. Abstr. 74, 87004 d (1971).

[4] Infolge der partiellen N=N-Doppelbindung liegt in Lösung neben dem (E)-Isomer (2) das (Z)-Isomer (3) vor, für das ebenfalls diastereomere Assoziat nachgewiesen wurden [1]. Die Schwelle der N-Aryl-Rotation in (3) ist höher als 20 kcal/mol [5], was durch Untersuchung der Assoziat bis 100°C bestätigt wird. Für (5) in C₄Cl₆ in Gegenwart von (+)-(6) wurde die bisher unbekannte Schwelle der N-Aryl-Rotation zu $\Delta G_c^\ddagger = 24$ kcal/mol bei ~160°C ermittelt.

[5] A. Mannschreck u. H. Münsch, Tetrahedron Lett. 1968, 3227.

[6] R. R. Fraser, M. A. Petit u. M. Miskow, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3253 (1972); R. R. Fraser, J. B. Stothers u. C. T. Tan, J. Magn. Resonance 10, 95 (1973); vgl. auch [2].

[7] A. Mannschreck, H. Münsch u. A. Matheus, Angew. Chem. 78, 751 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 728 (1966).

[8] (+)-(1): $[\alpha]_D^{25} = +31.40^\circ$ (ohne Lösungsmittel); (+)-(6): $[\alpha]_D^{25} = +151^\circ$ (c=1.27, CCl₄).

[9] Zur Simulation der Linienform wurde ein Rechenprogramm [V. Jonas, Dissertation, University of California, Riverside 1970, S. 226] verwendet, dem die Gleichung für die Linienform von M. T. Rogers u. J. C. Woodbrey [J. Phys. Chem. 66, 540 (1962)] zugrunde liegt. Die Halbwertsbreite unter Ausschluß eines raschen Vorgangs (1.4 Hz bei 30°C) wurde an einer Lösung gemessen, die statt (+)-(1) racemisches (±)-(1) enthielt; vgl. [1].

[10] Anmerkung bei der Korrektur (18. 10. 1973): Für (2) in CCl₄/CFCl₃ in Gegenwart von (+)-(6) simulierten wir Spektren, die bei 21 bis 35°C erhalten worden waren. Wir fanden $\Delta G^\ddagger = 16.5$ kcal/mol bei 32 und 70°C ($\Delta H^\ddagger = 16.5$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = 0$ cal °K⁻¹ mol⁻¹, 32°C). Für (4) in CCl₄ in Gegenwart von (+)-(6) wurden kinetische Daten bei 26 bis 53°C erhalten, die $\Delta G^\ddagger = 16.7$ kcal/mol bei 39°C ergaben ($\Delta H^\ddagger = 15.4$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -4$ cal °K⁻¹ mol⁻¹, 39°C).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Chalkogenoverbindungen von Übergangsmetallen mit der Elektronenkonfiguration d⁰ sind Gegenstand einer Übersicht von E. Diemann und A. Müller. Solche Verbindungen sind bisher mit Zentralionen aus der fünften, sechsten und siebenten Gruppe des Periodensystems bekannt. Es werden die präparative Chemie, Bildung und Zerfall in Lösung, thermischer Abbau, analytische Verwendbarkeit und tech-

nische Bedeutung sowie röntgenographische und spektroskopische Eigenschaften behandelt. [Schwefel- und Selenverbindungen von Übergangsmetallen mit d⁰-Konfiguration. Coord. Chem. Rev. 10, 79–122 (1973); 222 Zitate] [Rd 654 – H]

Die Ebullioskopie mit Salzlösungen als „Lösungsmittel“ beschreibt B. Magyar. Bei Lösungen von Salzen in molekularen Lösungsmitteln besteht kein linearer Zusammenhang zwischen kolligativen Eigenschaften und Konzentration. Daher sind entsprechende Messungen zur Untersuchung des ionischen Aufbaus von Salzen meist unbrauchbar, da die Extrapolation auf die Konzentration Null nicht möglich ist. Diesen Nachteil vermeidet die „Salzebullioskopie“: