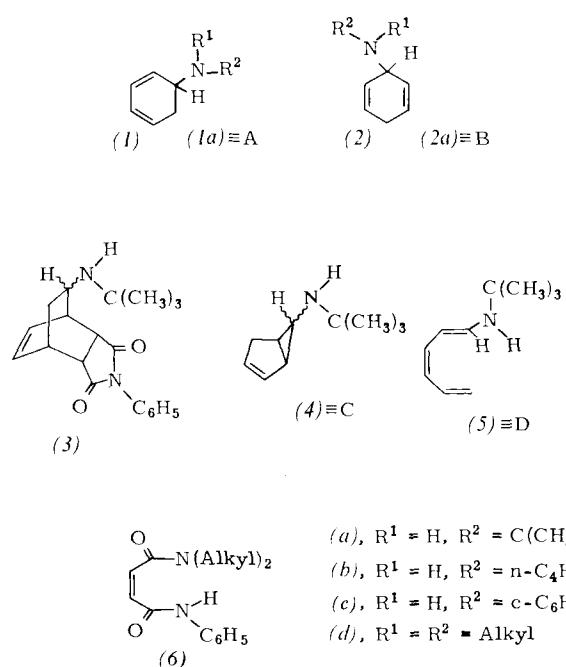


1,2-Photoaddition von primären und sekundären Aminen an Benzol

Von Derek Bryce-Smith, Andrew Gilbert und Carl Manning^[*]

Wir haben früher über die 1,4-Photoaddition von primären^[1], sekundären^[1] und tertiären Aminen^[2] an Benzol berichtet. Wie wir jetzt fanden, bilden primäre Amine außerdem 1,2- und 1,3-Addukte und sekundäre Amine 1,2-Addukte. So ergab die Bestrahlung einer äquimolaren Mischung von tert.-Butylamin und Benzol unter Stickstoff bei 20°C (Quecksilber-Niederdrucklampe) ein blaßgelbes, basisches Öl vom $K_p = 32^\circ\text{C}/0.02 \text{ Torr}^{[**]}$, das aus den vier 1:1-Adduktarten A, B, C und D bestand [Reihenfolge der Elution bei der Gas-Flüssig-Chromatographie (Carbowax 20 M) C, D, A, B]. Die Eigenschaften des Öls hängen von der Reaktionszeit ab.



Die Komponenten A und B sind Primärprodukte (Verhältnis ca. 1:1), die sich aufgrund ihrer IR-, NMR- und Massenspektren als 1,2-Addukt (1a) bzw. 1,4-Addukt (2a) erwiesen. Das Addukt (1a) ergibt mit N-Phenylmaleimid das Diels-Alder-Addukt (3), $F_p = 195\text{--}198^\circ\text{C}$. (1a) wird schnell (10% Pd auf C) zu N-tert.-Butylanilin dehydriert. Während B (2a) unter den Bestrahlungsbedingungen stabil ist, photoisomertiert die isolierte Komponente A (1a) schnell zu den Verbindungen C und D. Dabei stellt sich ein photostationärer Zustand mit $A:C:D \approx 2:1:1$ ein; die beiden ersten Bestandteile wurden durch präparative Gas-Flüssig-Chromatographie abgetrennt. Der Vergleich der spektralen Daten des Isomeren C mit denen von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-Derivaten zeigt die Struktur (4) an (1,3-Addukt)^[***]. Das Addukt D ist thermisch und photochemisch labil; weil es in (1a) und (4) zerfällt, konnte es nicht rein isoliert werden. Die spektroskopischen

[*] Prof. Dr. D. Bryce-Smith, Dr. A. Gilbert und C. Manning
Department of Chemistry
The University of Reading
Whiteknights Park, Reading RG6 2AD (England)

[**] Neutrale Bestandteile [2] wurden vor der Destillation entfernt.

[***] Die einzige leichte Abweichung von den veröffentlichten Daten [3] war, daß im vorliegenden Fall für die olefinischen Protonen ein Wert von $J \approx 10 \text{ Hz}$ gefunden wurde, während für verwandte Beispiele Werte von 5–6 Hz mitgeteilt wurden.

Eigenschaften der an D angereicherten Mischung sprechen eindeutig für die 1,3,5-Hexatrien-Struktur (5): Umlagerungen derartiger Verbindungen zu 1,3-Cyclohexadienen und Bicyclo[3.1.0]hexenen sind wohlbekannt.

Analog reagieren n-Butyl- und Cyclohexylamin mit Benzol. Die Produkte sind vom gleichen Typ, die relativen Ausbeuten weichen etwas ab.

Mit Benzol und sekundären Aminen erhielten wir etwas andere Ergebnisse. Der Anteil des 1,2-Addukts (1d) hängt vom verwendeten Amin ab, liegt aber in allen geprüften Fällen (Dimethyl-, Diäthyl- und Di-n-butylamin sowie Piperidin) zwischen 10 und 15%; den Rest bildet das 1,4-Addukt (2d). Die spektroskopischen Eigenschaften der 1,2-Addukte (1a) bis (1c) und (1d) sind sehr ähnlich, doch zeigen die Addukte (1d) überraschenderweise keine Tendenz zur thermischen oder photochemischen Isomerisierung; mit N-Phenylmaleimid ergeben sich Benzol und das Diamid (6) ohne Spuren der erwarteten Diels-Alder-Addukte. Sekundäre Amine (Diäthylamin, Piperidin) bilden mit N-Phenylmaleimid in schneller thermischer (20°C) Reaktion Verbindungen des Typs (6), doch ist die entsprechende Reaktion mit primären Aminen insofern anomal, als sie viel langsamer verläuft; tertiäre Amine setzen sich nicht um. Demnach könnte die Reaktion der Addukte (1d) mit diesem Dienophil im Prinzip zwar mit einer induzierten Zersetzung zum freien sekundären Amin beginnen, doch ist nicht klar, warum die Addukte vom Typ (2a) bis (2c) nicht ebenfalls Diamide wie (6) bilden.

Bicyclo[3.1.0]hexene analog Verbindung (4) entstehen bekanntlich bei der Bestrahlung von Benzol in Gegenwart gewisser Alkohole und Säuren, doch scheinen sich die Bicyclen dabei nach einem andern Mechanismus unter thermischer, säurekatalysierter Addition an Benzvalen zu bilden^[3].

Die hier beschriebenen Reaktionen ermöglichen eine einfache, einstufige Synthese für Amine, die nach andern Verfahren nicht leicht zugänglich sind.

Eingegangen am 26. Februar 1974 [Z 999]

[1] M. Bellas, D. Bryce-Smith u. A. Gilbert, Chem. Commun. 1967, 862.

[2] D. Bryce-Smith, M. T. Clarke, A. Gilbert, G. Klunklin u. C. Manning, Chem. Commun. 1971, 916.

[3] L. Kaplan, D. J. Rausch u. K. E. Wilzbach, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8638 (1972), und dort zit. Lit.

Tetraoxotechnetatt(VI) und -rhenat(VI)

Von Klaus Schwochau, Ludwig Astheimer, Jürgen Hauck und Hans-Joachim Schenk^[*]

Die Existenz der dem MnO_4^- analogen Oxoanionen des Technetiums und Rheniums konnte trotz verschiedener Hinweise^[1] auf ihre mögliche Entstehung und mancher präparativer Bemühungen^[2] bisher nicht einwandfrei nachgewiesen werden.

Die Darstellung von violettem $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{TcO}_4$ sowie olivgrünem $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{ReO}_4$ ist uns nun durch potentialkontrollierte kathodische Reduktion von Tetramethylammoniumpertechnetat bzw. -perrhenat in Acetonitril (10^{-2} M Lösung) mit $(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$ als Leitelektrolyt gelungen. Die reinen, kristallinen Produkte scheiden sich dabei mit über 90% Ausbeute an einer Platinblech-Elektrode ab. Der Potentialeinstellung wurden die Halbstufenpotentiale der mit einem Einelektronenübergang verbundenen polarographischen Reduktions-

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Schwochau, Dr. L. Astheimer, Dr. J. Hauck und Dr. H.-J. Schenk

Institut für Nuklearchemie der Kernforschungsanlage
517 Jülich 1, Postfach 365

stufen des Pertechnetats $E_{1/2} = -1.74$ V und des Perrhenats $E_{1/2} = -2.30$ V (gesättigte Kalomelelektrode) zugrunde gelegt. Unter ähnlichen Bedingungen konnte auch dunkelgrünes $[(CH_3)_4N]_2MnO_4$ abgeschieden werden; das Halbstufenpotential von Permanganat in Acetonitril beträgt $E_{1/2} = -0.60$ V. Violettblaues K_2TcO_4 lässt sich durch Reduktion einer Lösung von $KTcO_4$ in Dimethylsulfoxid an einer Quecksilber-Kathode erhalten. Tetraoxotechnetate(VI) und -rhenate(VI) sind wegen rascher Oxidation und Disproportionierung sehr empfindlich gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit (Präparationen in einer Inertgas-Glovebox unter Argon).

Die magnetischen Momente μ_{eff} betragen nach Suszeptibilitätsmessungen für $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{MO}_4$ 1.61 ($M = \text{Mn}$), 1.56 ($M = \text{Tc}$), $1.36 \mu_B$ ($M = \text{Re}$) und stimmen unter Berücksichtigung von Bahnmomentanteilen aus angeregten Zuständen gut mit den für die d^1 -Konfiguration der Zentralionen zu erwartenden Werten überein. Die Verbindungen kristallisieren in isotypen, kubisch-flächenzentrierten Gittern mit $a = 11.09$ ($M = \text{Mn}$), 11.20 ($M = \text{Tc}$) und 11.35 \AA ($M = \text{Re}$); $Z = 4$. Aufgrund der Reflexauslösungen kommen die Raumgruppen $F\bar{2}3$ oder $F\bar{4}3m$ in Betracht, deren Unterscheidung nur nach Lokalisierung der Wasserstoffatome möglich ist. Die Metallatome der Anionen-Tetraeder besetzen die Ecken und Flächenmitten der Elementarzelle, die Stickstoffatome der $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ -Tetraeder die Mitten der Achtelwürfel, so daß die Struktur dem Antifluorit-Gitter ähnlich ist.

Nach IR-spektroskopischen Messungen sind die Valenzschwingungsbanden von TcO_4^{2-} und ReO_4^{2-} im Vergleich zu Pertechnetat bzw. Perrhenat um nahezu 130 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen verschoben; für TcO_4^{2-} ergibt sich $v_3(F_2) = 780$ und $v_4(F_2) = 340 \text{ cm}^{-1}$, für ReO_4^{2-} $v_3(F_2) = 785$ und $v_4(F_2) = 325 \text{ cm}^{-1}$.

Aus den Reflexionsspektren im Sichtbaren und UV konnten die Termaufspaltungen $\Delta_{\text{Tetr.}}(\text{TiO}_4^{2-}) = -16.7 \text{ kK}$ und $\Delta_{\text{Tetr.}}(\text{ReO}_4^{2-}) = -20.7 \text{ kK}$ bestimmt werden, die in guter Relation zum bereits bekannten^[3] $\Delta_{\text{Tetr.}}(\text{MnO}_4^{2-}) = -12.0 \text{ kK}$ stehen. Die Aufspaltung der $^2\text{E}(\Gamma_8) \rightarrow ^2\text{T}_2(\Gamma_8)$ -Bande weist auf eine starke Jahn-Teller-Verzerrung der Oxoanionen im angeregten Zustand hin.

Eingegangen am 10. Dezember 1973 [Z 994]

- [1] *J. A. Shropshire*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 16, 275 (1968); *G. Kissel u. S. W. Feldberg*, J. Phys. Chem. 73, 3082 (1969); *S. J. Zhdanov, A. F. Kuzina u. V. I. Spirsyn*, Russ. J. Inorg. Chem. 15, 803 (1970); *D. W. Letcher, T. J. Cardwell u. R. J. Magee*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 30, 93 (1971).
 - [2] *P. P. Pfeiffer*, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1963; *B. Kanellakopoulos*, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1963; *C. L. Rulfs, R. A. Pacer u. R. F. Hirsch*, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 681 (1967); *S. K. Majumdar, R. A. Pacer u. C. L. Rulfs*, ibid. 31, 33 (1969).
 - [3] *A. Carrington u. M. C. R. Symons*, J. Chem. Soc. 1960, 889; *P. Day, L. Disipio u. L. Oleari*, Chem. Phys. Lett. 5, 533 (1970).

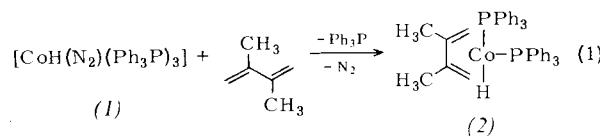
2,3-Dimethyl-1,3-butadien-hydrido-bis(triphenylphosphanekobalt(I)

Von Peter Veit Rinze^[*]

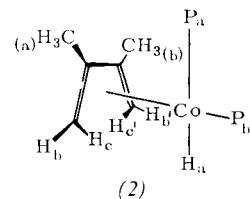
Hydrido-kobalt(I)-Komplexe $[\text{CoHL}_4]$ reagieren mit 1,3-Dienen zu Verbindungen des Typs $[\text{Co}(1\text{-}3\text{-}\eta\text{-Allyl})\text{L}_3]^{1-3!}$. Als Zwischenstufen sind hierbei, wie auch bei Isomerisierungsreaktionen der koordinierten Allyl-Liganden^[4], Komplexe $[\text{CoH}(1\text{-}4\text{-}\eta\text{-Dien})\text{L}_n]$ zu erwarten. Sie werden seit langem

als aktives Prinzip bei der katalytischen Oligomerisation von Dienen durch Kobalt-Komplexe postuliert^[5], konnten aber bisher weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen werden.

Dies gelingt, wenn man den Distickstoff-hydrido-kobalt(I)-Komplex (*I*) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien nach Gl. (1) umsetzt.



Das gelbe, kristalline Produkt (2) ist extrem luftempfindlich, färbt sich unter N₂ oberhalb 40°C tiefrot und zersetzt sich ab 70°C. Das IR-Spektrum von (2) in Nujol zeigt eine Co—H-Valenzschwingungsbande bei 1862 cm⁻¹. Dem ¹H-NMR-Spektrum läßt sich entnehmen, daß (2) bei -50°C in [D₈]-



Toluol praktisch vollständig als (1-4- η -2,3-Dimethyl-1,3-butadien)-hydrido-bis(triphenylphosphan)kobalt(I) vorliegt, wofür eine trigonal-bipyramidal Struktur vorgeschlagen wird.

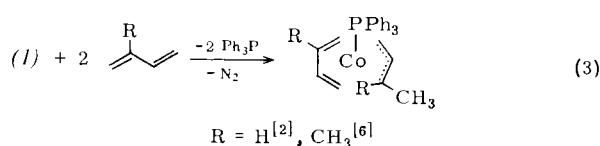
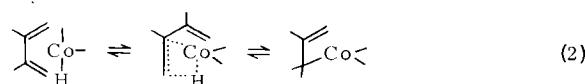
Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten des Komplexes (2) bei -50°C in $[\text{D}_8]$ -Toluol [a].

τ [ppm]	rel. Int.	Kopplungskonstanten [Hz] [b]	Zuordnung
7.48	2		H _b
7.59			H _{b'}
8.08	3	J(P _b CH _{3(a)}) = 3	CH _{3(a)}
8.20	3		CH _{3(b)}
11.22	2	J(P _b H _c) = 12	H _c
11.39		J(P _b H _c) = 15	H _{c'}
27.7	1	J(P _a H _a) = 88, J(P _b H _a) = 28	H _a

[a] 100 MHz; ohne Signale der Phenylprotonen; innerer Standard: Lösungsmittesignal bei $\tau = 7.90$.

[b] Alle Linien sind relativ breit, was auch auf schwache, nicht ausgelöste Kopplungen zurückzuführen ist.

Das ^1H -NMR-Spektrum erweist sich als temperaturabhängig: Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Resonanzsignale von H_a , H_b und H_c ab, bei -10°C sind sie verschwunden. Die τ -Werte der übrigen Signale verändern sich dabei nur um maximal +0.13 ppm (für H_b). Bei 40°C tritt ein neues, sehr breites Signal bei $\tau = 15.6$ mit der relativen Intensität 3 auf. Bei dieser Temperatur beginnt die partielle irreversible Zersetzung von (2).



[*] Dr. P. V. Rinze

Fachbereich Chemie der Universität 355 Marburg/Lahn, Lahnberge