

Arbeitsvorschrift

Synthese von (2): In einem 500-ml-Dreihalskolben läßt man zu 150 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ aus zwei Tropftrichtern 0.1 mol (12.5 g) (1) in 50 ml CH₂Cl₂ und 0.1 mol (16.3 g) P[N(CH₃)₂]₃ in 50 ml CH₂Cl₂ unter starkem Rühren bei -30°C tropfen. Nach der Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zurück bleibt ein hellbrauner Festkörper, der aus CH₃CN oder H₂O umkristallisiert wird. Fp=140 bis 142°C.

Eingegangen am 27. September 1976 [Z 566]

- [1] R. Graf, DBP 1000807 (1957); Chem. Abstr. 54, 1555 (1960).
[2] Herrn Dr. E. Niecke, Göttingen, danken wir für NMR-Messungen.

Komplexbildung mit Tetraazacycloalkan-*N,N',N'',N'''*-tetraessigsäuren in Abhängigkeit von der Ringgröße^[**]

Von Hermann Stetter und Wolfram Frank^[*]

Durch Umsetzung von 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan^[1,2], 1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan^[1] und 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan^[1] mit Chloressigsäure in wäßrig-alkalischem Medium haben wir 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-*N,N',N'',N'''*-tetraessigsäure (1) [Fp des Trishydrochlorids 222°C (Zers.)], 1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan-*N,N',N'',N'''*-tetraessigsäure (2) [Fp des Trishydrochlorids 185°C (Zers.)] und 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-*N,N',N'',N'''*-tetraessigsäure (3) [Fp=310°C (Zers.)] dargestellt.

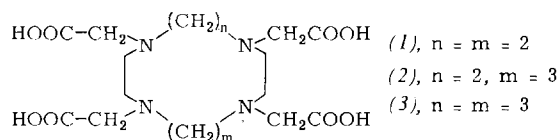


Tabelle 1. Basizitäts- und Stabilitätskonstanten [H₂O, 20°C, 0.1 N KCl] einiger Komplexe der Verbindungen (1) bis (3). Zum Vergleich sind die Werte für Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) [4, 5] und 1,2-Diaminocyclohexan-*N,N'*-tetraessigsäure (CyDTA) [6] angegeben.

	(1)	(2)	(3)	EDTA	CyDTA
pK _{Cu}	19.06	17.29	18.60	18.30	21.30
pK _{Ni}	17.25	15.75	15.26	18.40	19.40
pK _{Co}	18.42	14.98	15.00	16.10	18.92
pK _{Zn}	18.90	14.42	15.81	16.10	18.60
pK _{Pb}	19.89	15.63	14.73	18.20	19.68
pK _{Cd}	19.08	16.54	15.53	16.40	19.23
pK _{Mg}	11.03	6.36	3.02	9.12	10.32
pK _{Ca}	15.85	8.06	9.48	11.00	12.50
pK _{Sr}	12.80	11.70	6.15	8.80	10.00
pK _{Ba}	—	7.24	4.32	7.78	7.99
pK _{H₄V}	4.41	3.28	3.46	2.00	2.40
pK _{H₃V}	4.54	4.59	4.31	2.67	3.50
pK _{H₂V}	9.73	9.18	9.75	6.13	6.12
pK _{HV}	11.36	11.22	11.07	10.26	11.70

Die Abtrennung der anorganischen Salze gelang mit dem stark basischen Ionenaustauscher DOWEX 2X8.

Das Komplexbildungsvermögen von (1), (2) und (3) wurde durch potentiometrische Titration nach der von G. Schwarzenbach entwickelten Methode^[3, 4] bestimmt. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse. Danach ist (1) mit einem pK-Wert von 15.85

der stärkste bisher bekannte Komplexbildner für Calcium. Bei (2) fällt die Stabilität des Strontiumkomplexes (pK=11.70) verglichen mit den übrigen Erdalkalimetallkomplexen auf, während sich (3) durch unterschiedliche Komplexbildung mit Magnesium und Calcium auszeichnet.

Eingegangen am 6. August 1976 [Z 529]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 60239-18-1 / (1)·3 HCl: 60239-19-2 / (2): 60239-20-5 /
(2)·3 HCl: 60239-21-6 / (3): 60239-22-7 /
1,4,7,10-Tetraazacyclododecan: 294-90-6 /
1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan: 295-14-7 /
1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan: 295-37-4 / Chloressigsäure: 79-11-8.

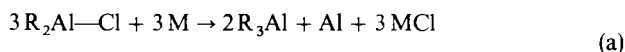
- [1] H. Stetter u. K. H. Mayer, Chem. Ber. 94, 1410 (1961).
[2] J. E. Richman u. Th. J. Atkins, J. Am. Chem. Soc. 96, 2268 (1974).
[3] G. Schwarzenbach u. H. Ackermann, Helv. Chim. Acta 30, 1303 (1947); 31, 1029 (1948).
[4] S. Chabereck u. A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc. 74, 6228 (1952).
[5] J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc. 97, 6700 (1975).
[6] J. H. Holloway u. C. N. Reilly, Analyt. Chem. 32, 249 (1960).

Die Al—Al-Bindung als leicht zugängliches Strukturelement metallorganischer Verbindungen

Von Heinz Hoberg und Siegfried Krause^[*]

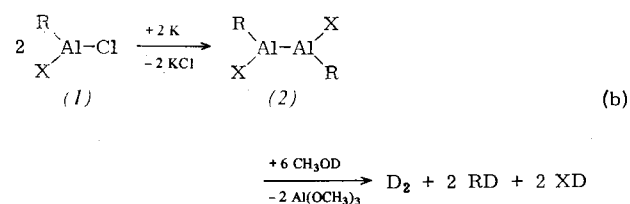
Für das Auftreten von Al—Al-Bindungen gibt es Hinweise^[1], jedoch fehlt es nicht an kritischen Anmerkungen, die diesen Verbindungstyp in Frage stellen^[2].

Die Stabilität einer Al—Al-Bindung sollte sich durch Substituenten mit (+M)- oder (+I)-Effekt beeinflussen lassen. Tatsächlich fanden wir, daß bei der Enthalogenierung von R(X)Al—Cl (1), X=R₂N, R¹O, R=R¹=i-C₄H₉, mit Alkalimetallen in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Hexan) die unter Al-Abscheidung verlaufende Umsetzung (a)^[3] gar nicht oder



(R = n-Alkyl, Aryl; M = Alkalimetall)

nur in untergeordnetem Maße stattfindet. Vielmehr entstehen Al—Al-Einheiten (2), die sich, nach Abfiltrieren von gebildetem Alkalimetallhalogenid und nicht umgesetztem Alkalimetall, bei der Solvolyse mit CH₃OD an der Bildung von Deuterium zu erkennen geben [Gl. (b)].



	R	X	D ₂ -Bildung [% der nach Gl. (b) ber. Menge]
(a)	C ₂ H ₅	CH ₃ O	0
(b)	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉ O	92
(c)	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N	0
(d)	i-C ₄ H ₉	(CH ₃) ₂ N	88
(e)	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	96

[*] Prof. Dr. H. Stetter, Dipl.-Chem. W. Frank
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen.

[**] Diese Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

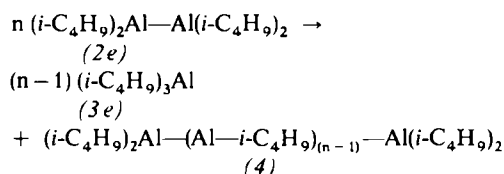
[*] Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. S. Krause
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr

Der (+I)-Effekt mehrerer Methylgruppen in R und/oder R¹ stabilisiert die Al—Al-Gruppe in (2), wie die Deuterium-Bildung bei der Solvolyse von (2b) und (2d) zeigt. „Stabile“ Al—Al-Einheiten entstehen auch, wenn ausschließlich *i*-C₄H₉-Reste am Aluminium gebunden sind. So führt die Umsetzung von (*i*-C₄H₉)₂Al—Cl (1e) mit Kalium (1:1) zu einem Produkt (2e), das zu ca. 96% Al—Al-Einheiten enthält. Die Solvolyse mit CH₃OD liefert *i*-C₄H₉D und D₂ im Verhältnis 4:0.96 (ber. 4:1). Ein geringer Anteil von HD (ca. 4%) ist wahrscheinlich auf das Vorhandensein von Al—H oder von CH₃OH im CH₃OD zurückzuführen.

Einen weiteren Hinweis darauf, daß die *i*-C₄H₉-Reste in (2e) die Al—Al-Bindung stabilisieren, sehen wir darin, daß bei Zugabe von (C₂H₅)₃Al zur Lösung von (2e) (0.4 M in Hexan) als Folge eines Alkyl austausches^[4] offensichtlich instabile (C₂H₅)Al—Al-Einheiten entstehen, die unter Al-Abscheidung reagieren. Die Al-Abscheidung unterbleibt bei Zugabe von (*i*-C₄H₉)₃Al.

Ob auch sterische Wirkungen des *i*-C₄H₉-Restes zur Stabilität der Al—Al-Bindung beitragen, ist noch nicht zu entscheiden.

Die Verbindungen (2) sind diamagnetisch, liegen infolgedessen nicht als R₂Al-Radikale^[5] vor und lassen sich durch Destillation nicht reinigen. Aus den dunkelbraunen Lösungen destilliert bei ca. 80°C und 10⁻³ Torr offenbar als Folge einer Disproportionierung monomeres Triisobutylaluminium (3e) ab. Das zurückbleibende „polymere“ (4)^[6] mit unbekannter Struktur zeigt ein Al:RD:D₂-Verhältnis von 1.3:1.6:1 statt 2:4:1 für (2e). Es zersetzt sich oberhalb ca. 130°C zu (*i*-C₄H₉)₃Al und Aluminium.



Diese Ergebnisse könnten auch das bisher in Abrede gestellte Auftreten einer Al—Al-Bindung bei der Umsetzung von Al-Atomen mit 2-Buten bestätigen^[7].

Tetraisobutyldialuminium (2e)

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 7.0 g (40 mmol) Diisobutylaluminiumchlorid (1e) in 100 ml Hexan werden 1.6 g (40 mmol) Kalium in kleinen Kugeln gegeben. Man läßt ca. 120 Std. kräftig rühren, filtriert das ausgeschiedene KCl (2.9 g) ab und befreit das Filtrat bei 0°C/12 Torr vom Lösungsmittel. Rückstand: 5.6 g (viskos, braun), Al: ber. 19.1%, gef. 18.7%. Solvolyse: 0.436 g Rückstand liefern mit 5 ml CH₃OD 131.6 Nml *i*-C₄H₉D, 31.6 Nml D₂ und 2.3 Nml HD (massenspektrometrisch bestimmt).

Eingegangen am 23. Juli 1976,
in veränderter Form am 6. August 1976 [Z 530]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 18890-76-1 / (1b): 2678-53-7 / (1c): 60253-65-8 / (1d): 60253-66-9 /
(1e): 1779-25-5 / (2a): 60253-67-0 / (2b): 60253-68-1 /
(2c): 60253-69-2 / (2d): 60253-70-5 / (2e): 60-253-71-6.

[1] E. P. Schram, Inorg. Chem. 5, 1291 (1966); E. P. Schram, R. E. Hall u. J. D. Glone, J. Am. Chem. Soc. 91, 6643 (1969).

[2] H. Nöth, Prog. Boron Chem. 3, 283 (1970).

[3] K. Ziegler u. H. Lehmkuhl in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1970, Bd. 13/4, S. 51; T. Mole u. E. A. Jeffery: Organooaluminum Compounds. Elsevier, Amsterdam 1972, S. 37.

[4] E. G. Hoffmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 629, 104 (1960).

[5] H. Lehmkuhl, G. Fuchs u. R. Köster, Tetrahedron Lett. 1965, 2511; H. Hoberg u. E. Ziegler, Angew. Chem. 79, 411 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 452 (1967).

[6] Erste Messungen mit der Ultrazentrifuge (Dr. H. P. Hombach, Mülheim) bestätigen das Auftreten „polymere“ Spezies.

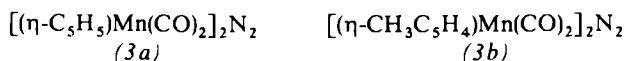
[7] P. S. Skell u. M. J. McGlinchey, Angew. Chem. 87, 215 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 195 (1975).

Stickstoff-Übertragung von einem Diazoalkan auf ein Metallzentrum^[1]

Von Manfred L. Ziegler, Klaus Weidenhammer, Hartmut Zeiner, Philip S. Skell und Wolfgang A. Herrmann^[*]

Diazoalkane werden thermolytisch, photolytisch oder katalytisch in Carbene und Distickstoff gespalten. Während mit Hilfe dieser Reaktion stabile Übergangsmetall-Carben-Komplexe dargestellt werden können, sind von Diazoalkanen ausgehende Synthesen von Organometall-Derivaten des molekularen Stickstoffs bisher nicht bekannt.

Bei Untersuchungen zur Komplexchemie der Halogendi-azoalkane beobachteten wir nun halogenfreie, aber stickstoffhaltige Koordinationsverbindungen: Die Umsetzung der Tetrahydrofuran-Komplexe (η-RC₅H₄)Mn(CO)₂THF [(1a), R=H; (1b), R=CH₃] mit 1,1,1-Trifluordiazoethan (2) bei -80 bis +25°C ergibt die von weiteren Produkten durch Säulenchromatographie abtrennbaren, diamagnetischen Distickstoff-Komplexe (3a) und (3b).



μ-Distickstoff-bis(dicarbonyl-η-cyclopentadienylmangan) (3a) sowie sein im C₅-Ring methyliertes Derivat (3b) sind hellbraune kristalline Verbindungen, die im festen Zustand kurzzeitig luftstabil und bis zu ihren Zersetzungstemperaturen (85 bis 86°C bzw. 73 bis 74°C) auch thermisch stabil sind. Lösungen in Kohlenwasserstoffen oder polaren Solventien (Aceton, CH₂Cl₂) sind dagegen extrem luftempfindlich. Wir charakterisierten die Verbindungen durch Elementaranalyse, niedrig- und hochaufgelöste Massenspektren, osmometrische Molekülmassebestimmungen, ¹H-NMR- und IR-Spektren (Tabelle 1).

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Distickstoff-Komplexe (3a) und (3b).

(3a): IR (n-Pentan): -1975 m-st (ν_{N2}), 1962 sst u. 1918 sst (ν_{CO}). - ¹H-NMR (100-MHz-FT-Spektrum; C₆D₆; int. TMS): 6.10 ppm (Singulett, τC₅H₅). - MS (70 eV; T_Q 80°C; AEI MS-902): M⁺ (m/e 380; rel. Int. 100%); (M-N₂)⁺ (352; <1); (M-N₂-CO)⁺ (324; 11); (M-N₂-2CO)⁺ (296; 12); (M-N₂-3CO)⁺ (268; 40); (M-N₂-4CO)⁺ (240; 18); (C₅H₅)Mn(C₅H₅)⁺ (186; 30); (C₅H₅)₂Mn⁺ (185; 41).

(3b): IR (n-Pentan): 1971 m-st (ν_{N2}), 1958 sst u. 1913 sst (ν_{CO}). - ¹H-NMR (100-MHz-FT-Spektrum; C₆D₆; int. TMS): 6.19 u. 8.50 ppm (AA'BB'-Zentrum bzw. Singulett, τC₅H₄ bzw. τCH₃). - MS (70 eV; T_Q 60°C; AEI MS-902): M⁺ (m/e 408; rel. Int. 9%); (M-N₂)⁺ (380; <1); (M-N₂-CO)⁺ (352; 3); (M-N₂-2CO)⁺ (324; 10); (M-N₂-3CO)⁺ (296; 3); (M-N₂-4CO)⁺ (268; 9); (CH₃C₅H₄)₂Mn⁺ (213; 100).

Aufgrund der spektroskopischen und analytischen Daten kamen für (3a) und (3b) zwei isomere Strukturen (A) und

[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. K. Weidenhammer, cand. chem. H. Zeiner

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Prof. Dr. P. S. Skell
Department of Chemistry
The Pennsylvania State University
State College, Pa. 16802 (USA)

Dr. W. A. Herrmann [*]
Chemisches Institut der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

[*] Korrespondenzautor.