

entsprechenden ^{13}C -NMR-Signalen 1.5 ppm nicht überschreiten (siehe Tabelle 1).

Arbeitsvorschrift

Zu der aus 18.0 g (40 mmol) (2,2-Diethoxyvinyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat hergestellten benzolischen Lösung von (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (2)^[9] gießt man unter Stickstoff und Rühren rasch eine heiße benzolische Lösung von 8.3 g (40 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon (3). Man läßt über Nacht stehen, verdampft das Lösungsmittel, versetzt den Rückstand mit Methanol und saugt nach 2 bis 3 h die ausgefallenen gelben (nach dem Trocknen orangefarbenen) Kristalle ab. Durch Umfällen aus Methylenchlorid/Methanol (1:10) erhält man das Wannen-Konformer (6b) in Form glänzender roter Blättchen. Die Mutterlauge läßt man 2 bis 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen.

Das ausfallende gelbe Sessel-Konformer (6a) wird wie oben umgefällt (gelbe Nadeln bei rascher, gelbe Blättchen bei langsamer Kristallisation).

Eingegangen am 22. Dezember 1976;
in veränderter Fassung am 4. Januar 1977 [Z 642]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 21882-77-9 / (3): 84-11-7 / (4): 61544-07-8 / (6): 61544-08-9.

- [1] W. D. Ollis, J. F. Stoddart, I. O. Sutherland, *Tetrahedron* 30, 1903 (1974).
- [2] P. G. Edgerley, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* 1951, 1069.
- [3] R. Crossley, A. P. Downing, M. Nógrádi, A. Braga de Oliveira, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc.* 1973, 205.
- [4] W. Baker, R. Banks, D. R. Lyon, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* 1945, 27.
- [5] R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* 86, 162 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 143 (1974); *Tetrahedron Lett.* 1975, 4405.
- [6] R. Gompper, *Angew. Chem.* 81, 348 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 312 (1969).
- [7] Die Umwandlung ist reversibel.
- [8] Priv.-Doz. F. Dickert, Erlangen, danke ich für anregende Diskussionen; vgl. L. M. Jackman in L. M. Jackman, F. A. Cotton: *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Academic Press, New York 1975, S. 203.
- [9] H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank, J. P. Snyder, *Chem. Ber.* 106, 2601 (1973).

Ein Modell der durch interne Monooxygenasen katalysierten Reaktionen:

kupfer-katalysierte Autoxidation von Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)methan^[**]

Von Charles A. Sprecher und Andreas D. Zuberbühler^[*]

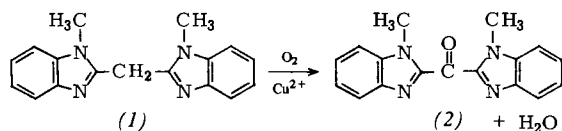
Die Aktivität von Dioxygenasen, die beispielsweise die oxidative Spaltung von Aromaten katalysieren, kann seit einiger Zeit an niedermolekularen Systemen untersucht werden^[1]. Hingegen scheinen für interne Monooxygenasen^[2], das heißt für Enzyme, welche die Vierelektronen-Oxidation (a) organischer Substrate



katalysieren, keine Modellreaktionen beschrieben zu sein. Wir fanden eine solche Reaktion in der kupfer-katalysierten Autoxidation von Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)methan (1) zum Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)keton (2).

Die Verbindung (1) [Fp = 211 bis 213°C (aus Ethanol)] wurde synthetisiert durch Kondensation von 1-Amino-2-(me-

thylamino)benzol mit Malonsäure-diethylester^[3]. Kupfer(II)-perchlorat (8 µmol) und (1) (3.6 mmol) wurden in 200 ml wasserfreiem Ethanol gelöst und die Mischung während 30 min bei Raumtemperatur und Normaldruck unter reinem O₂ gerührt. In Übereinstimmung mit Gl. (a) entsprach der O₂-Verbrauch von 81 ml (3.3 mmol) einem Verhältnis Substrat:O₂



von 1:1. Durch Zugabe von H₂O und etwas EDTA zur Komplexbildung des Cu²⁺ wurde (2) mit praktisch quantitativer Ausbeute gefällt [Fp = 191 bis 192°C (aus CH₃CN)]; NMR: kein Signal von Methylenprotonen bei 4.65 ppm gegen TMS in CDCl₃; IR: Carbonylbande bei 1649 cm⁻¹; Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 290].

Die Redoxstöchiometrie wurde mit einer O₂-empfindlichen Elektrode überprüft. Aus zehn Messungen unter verschiedenen Bedingungen resultierte ein Mittelwert für den O₂-Verbrauch von 90 ± 2% des berechneten Wertes. Zur Ermittlung der Herkunft des Carbonylsauerstoffs in (2) wurde (1) in Gegenwart eines 80fachen Überschusses an D₂¹⁸O oxidiert und (2) nach beendeter O₂-Aufnahme sofort isoliert. Massenspektrometrisch wurde nur eine geringe Zunahme (8%, entsprechend 13% O-Austausch) der (M⁺ + 2)-Intensität beobachtet. Der Carbonylsauerstoff kann also nicht aus dem Wasser stammen. Erst nach dreiwöchiger Behandlung von (2) mit D₂¹⁸O erreicht der O-Austausch 43%. Die damit verbundene Verschiebung der Carbonylfrequenz um 28 cm⁻¹ entspricht der um 29 cm⁻¹ beim Austausch von ¹⁶O gegen ¹⁸O im Benzophenon^[4].

Die Autoxidation von (1) gelingt nur in Gegenwart von Metallspuren. In p. a. Ethanol, CHCl₃ oder CH₃CN beobachtet man eine langsame, nicht reproduzierbare Sauerstoffaufnahme. Spuren starker Komplexbildner wie EDTA oder Dithizon unterbinden die Autoxidation vollständig. Äquimolare Mengen Säure (H₂SO₄) oder Base (NaOH) und, überraschenderweise, überschüssiges Cu²⁺ bewirken eine starke Hemmung. In 60% Ethanol mit Acetatpuffer ([CH₃COOH] = [CH₃COO⁻] = 0.0005 mol/Liter) bei einer Ionenstärke von 0.1 (NaNO₃) ist die Reaktion von erster Ordnung in Bezug auf [O₂] und [Cu_{tot}²⁺] und unabhängig von der Substratkonzentration, solange [Substrat]/[Cu_{tot}²⁺] > 3. Potentiometrische Messungen zeigen, daß unter diesen Bedingungen praktisch ausschließlich eine einfach deprotonierte Partikel [CuL·(L-H⁺)]⁺ mit L = (1) vorliegt. Wahrscheinlich wird (1) an der Methylengruppe deprotoniert, bevor die Reaktion mit dem Sauerstoff einsetzt.

Die katalytische Aktivität von Co²⁺ ist der von Cu²⁺ vergleichbar; Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ und Mg²⁺ vermögen die O₂-Aufnahme nicht wesentlich zu beschleunigen. 2-(1-Methylbenzimidazol-2-yl)essigsäuremethylester und 2-(1-Methylbenzimidazol-2-yl)acetonitril werden nach Zusatz von Cu²⁺ mit ähnlichen Geschwindigkeiten oxidiert. Mit dem zweiten Substrat und Ethanol als Lösungsmittel geht ein C-Atom bei der Oxidation verloren. 1,2-Dimethylbenzimidazol und höhere Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)alkane zeigen keine Reaktivität gegen O₂. Wir nehmen daher an, die Sequenz —N=N—CH₂—X, in der X eine ungesättigte, elektronenanziehende Gruppe ist, sei Voraussetzung für die katalysierte Autoxidation.

Das beschriebene System entspricht den Reaktionen, die durch interne Monooxygenasen katalysiert werden: Oxidationsmittel ist O₂, eines der Sauerstoffatome wird in das Sub-

[*] Dipl.-Chem. C. A. Sprecher, Priv.-Doz. Dr. A. D. Zuberbühler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt Nr. 2.0500.73).

strat eingebaut, zusätzliches Reduktionsmittel (Cosubstrat) wird nicht benötigt, und die Reaktion verläuft nur in Gegenwart eines Katalysators.

Eingegangen am 27. Dezember 1976 [Z 643]

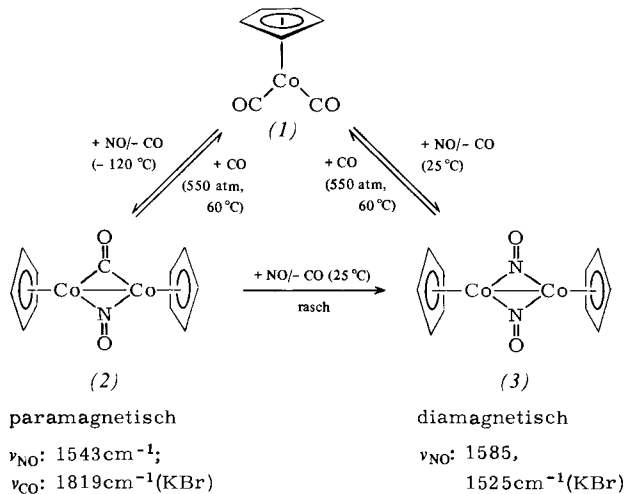
- [1] J. Tsuji, H. Takayanagi, Tetrahedron Lett. 1976, 1365.
 [2] O. Hayaishi: Molecular Mechanisms of Oxygen Activation. Academic Press, New York 1974, S. 8.
 [3] US-Pat. 3337578; Chem. Abstr. 68, P95820h (1968).
 [4] M. Halman, S. Pinchas, J. Chem. Soc. 1958, 1703.

Partielle Nitrosylierung von Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)cobalt^[**]

Von Wolfgang A. Herrmann und Ivan Bernal^[*]

Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)cobalt (1) reagiert bei Raumtemperatur mit Stickstoffmonoxid unter vollständiger CO-Substitution; außer dem stabilen zweikernigen Komplex (η -C₅H₅CoNO)₂ (3) können keine weiteren Produkte isoliert werden^[1].

Durch drastische Erniedrigung der Reaktionstemperatur oder bei Verwendung organischer NO-Überträger gelang nun die partielle Nitrosylierung von (1): μ -Carbonyl- μ -nitrosylbis(η -cyclopentadienyl)cobalt($\text{Co}-\text{Co}$) (2)^[2] bildet sich rasch, wenn auf eine *n*-Pentan-Lösung von (1) NO-Gas bei -120°C kurzzeitig einwirkt. Mit überschüssigem NO setzt sich (2) bei -120°C langsam, bei Raumtemperatur in wenigen Sekunden quantitativ zum Dinitrosylkomplex (3) um, woraus wir auf seine Rolle als Zwischenstufe bei der Synthese von (3)^[1] schließen. Beide Verbindungen lassen sich unter Druck (550 atm, 60°C, 3 h in THF) zum einkernigen Ausgangskomplex (1) carbonylieren.



N-Methyl- sowie *N*-Ethyl-*N*-nitrososaharnstoff ergeben, selbst bei Anwendung im doppelten Überschuß, mit (1) in siedendem Benzol ausschließlich das partiell nitrosylierte Produkt (2). Dieser große Reaktivitätsunterschied im Vergleich zu NO läßt für die beiden Nitrososaharnstoffderivate präparative Be-

deutung als sehr milde Nitrosylierungsagentien für Metallcarbonyle erwarten. Sie sind leicht zugänglich und thermisch relativ stabil (Fp/Zers. >100°C). Dies gilt zwar auch für das in der Komplexchemie in ähnlicher Weise benutzte *N*-Nitroso-*p*-toluolsulfonamid, dessen Anwendung im hier beschriebenen Fall jedoch nur zu Gemischen der schwer trennbaren Komplexe (2) und (3) führte.

Dem durch Röntgen-Strukturanalyse^[3] gesicherten Aufbau von (2) als Zweikernkomplex mit $\text{Co}-\text{Co}$ -Einfachbindung entspricht ein Paramagnetismus (1.86 μ_{B} ^[2]), den wir auch ESR-spektroskopisch nachweisen konnten. Das in Benzol-Lösung bei +20°C beobachtete 15-Linien-System ($a_{\text{Co}}=47.4$, $a_{\text{N}}\leq 14$ Oe; g-Faktor 2.0539) beweist die gleichmäßige Ladungsverteilung über beide Co-Kerne ($I=7/2$); hielt sich das ungepaarte Elektron wie im μ -Peroxo-bis(pentammincobalt)-Ion^[4] bevorzugt an den Brückenliganden auf, so sollte a_{Co} wesentlich kleiner sein.

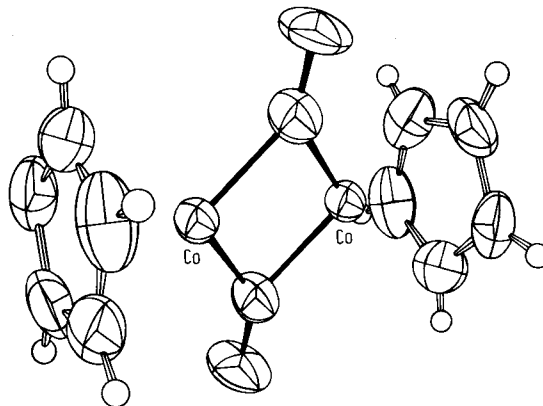


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von (2). Das $\text{Co}_2(\text{NO})(\text{CO})$ -Fragment ist coplanar (max. Abweichung aus der Ebene ± 0.4 pm). Bindungslängen: $\text{Co}-\text{Co}$ 237.0 pm (Einfachbindung), $\text{Co}-\text{CO} = \text{Co}-\text{NO}$ 182.9 pm; Winkel CoNC ($= \angle \text{CoCCo}$) 80.7°.

Arbeitsvorschriften^[5]

a) Stickstoffmonoxid-Variante: Bei -120°C leitet man durch eine magnetisch gerührte Lösung von 1.80 g (10 mmol) (1)^[6] in 100 ml *n*-Pentan einen schwachen Strom (0.5-mm-Kapillare) trockenen NO-Gases. Nach 10 min wird im Hochvakuum bei -40°C das Lösungsmittel und bei Raumtemperatur unverbrauchtes (1) abgezogen. Der braune Rückstand kristallisiert aus Diethylether/Methylenchlorid (2:1, -35°C); Ausb. 410 mg (27%) (2).

b) *N*-Alkyl-*N*-nitrososaharnstoff-Variante: 1.80 g (10 mmol) (1) und 15 mmol *N*-Methyl-^[7a] oder *N*-Ethyl-*N*-nitrososaharnstoff^[7b] (1.55 bzw. 1.76 g) werden in 40 ml Benzol 8 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird im Hochvakuum eingedunstet und der Rückstand an Kieselgel (0.063–0.200 mm, Akt. II–III) mit Benzol chromatographiert (20 × 3 cm; +15°C). Umkristallisation der aus der braunen Zone erhaltenen Substanz (Diethylether/Methylenchlorid 2:1; -35°C) ergibt 918 mg (61%) analysenreines (2).

Eingegangen am 30. November 1976,
 ergänzt am 13. Januar 1977 [Z 618]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 12078-23-8 / (2): 58071-48-0 / (3): 51862-20-5 /
N-Methyl-*N*-nitrososaharnstoff: 684-93-5 /
N-Ethyl-*N*-nitrososaharnstoff: 759-73-9.

[*] Dr. W. A. Herrmann
 Chemisches Institut der Universität
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1
 Prof. Dr. I. Bernal
 Chemistry Department, University of Houston
 Houston, Texas 77004 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung, der Welch Foundation und der US National Science Foundation unterstützt.

- [1] H. Brunner, J. Organomet. Chem. 12, 517 (1968).
 [2] wurde zuerst durch photoinduzierte Reaktion von (3) mit (1) erhalten: J. Müller, S. Schmitt, J. Organomet. Chem. 97, C 54 (1975).
 [3] (2) kristallisiert monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=2$. 1158 von Null verschiedene, absorptionskorrigierte Reflexe ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; Diffraktometer CAD-4). Eine detaillierte Strukturbeschreibung von (2) und (3) folgt: I. Bernal, J. Korp, M. G. Reisner, W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem., im Druck.