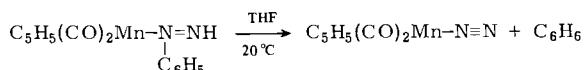
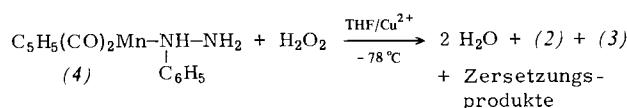


(3) lässt sich von Zersetzungsprodukten und noch vorhandenem Carben-Komplex bei -30°C chromatographisch abtrennen und auch massenspektroskopisch untersuchen [$\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2, -62^\circ\text{C}): 1936, 1848 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{O}, -62^\circ\text{C}$, rel. TMS): 15.38 (s, δNH), 7.57 (m, $\delta\text{C}_6\text{H}_5$), 5.07 (s, $\delta\text{C}_5\text{H}_5$), 4.65 (s, $\delta\text{C}_5\text{H}_5$); MS ($70\text{ eV}, T_{\text{Q}}=20^\circ\text{C}$): M^+ bei m/e 458]. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei $-35/-78^\circ\text{C}$ liefert (2) und (3) als schwarzrote bzw. schwarzblaue Kristalle. Sie sind extrem oxidations-, thermo-, säure- sowie baselabil und müssen unterhalb -30°C gehandhabt werden. Bei der thermischen Zersetzung von (2) in Lösung bildet sich der Ausgangs- N_2 -Komplex zurück:



Zusammensetzung und Struktur von (2) und (3) wurden zusätzlich durch unabhängige Synthese gesichert:



Die Oxidation des Phenylhydrazin-Komplexes (4)^[6] führt zu einem Gemisch von (2) und (3). Abtrennung von (2) und anschließende Umsetzung mit $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$ ergibt wiederum (3).

Unsere Befunde zeigen, daß koordinativ gebundener D-Stickstoff durch Basenaddition unter Erhaltung des N_2 -koordinierenden Zentrums reduziert werden kann. Untersuchungen zur Addition von H^- -Ionen sollen die Relevanz der Reaktion für den Mechanismus der enzymatischen N_2 -Fixierung klären.

Arbeitsvorschrift

1.45 g (7.1 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$ in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei -30°C mit 7.1 mmol LiC_6H_5 in 16 ml Diethylether umgesetzt. Nach 2 h zieht man die Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand bei -30°C in 40 ml Ether auf und neutralisiert mit 18 ml 0.41 N H_2SO_4 ; die tiefrote Etherphase wird abdekantiert und über Na_2SO_4 bei -30°C getrocknet. Die Lösung wird halbiert. Eine Hälfte wird zur Trockne eingeeignet und in Toluol über SiO_2 /Toluol bei -60°C chromatographiert: Nach $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ folgt eine tiefrote Zone, die 60 mg (5.9%) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ enthält. Die zweite Hälfte der Lösung wird mit 1.24 g (5 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ 30 min bei -30°C gerührt, zur Trockne eingeeignet, 3 min auf 20°C erwärmt, und bei -30°C über SiO_2 /Toluol chromatographiert: Nach $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5]$ wird mit Toluol/THF (1:1) eine blauschwarze Zone eluiert, die 70 mg (4.3%) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ enthält. Alle Reaktionen – auch die Herstellung von LiC_6H_5 – werden unter Argon durchgeführt.

Eingegangen am 17. Oktober 1977 [Z 857]

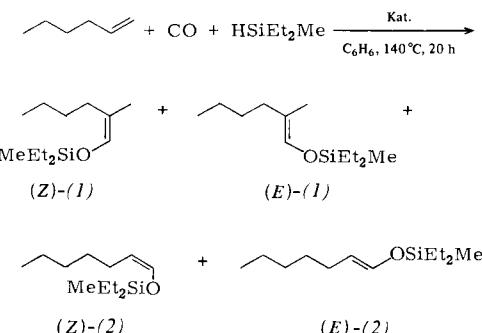
- [1] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 22. Mitteilung: D. Sellmann, E. Kleinschmidt, Z. Naturforsch. B32, 1010 (1977).
- [2] Vgl. J. R. Postgate: The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation. Plenum Press, London 1971.
- [3] Vgl. J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, J. Organomet. Chem. 101, C45 (1975); J. Chatt, ibid. 100, 17 (1975).
- [4] Vgl. F. W. van der Weij, J. H. Teuben, J. Organomet. Chem. 120, 223 (1976).
- [5] E. O. Fischer, A. Maasböhl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).
- [6] Synthese und Strukturbeweis: (4) wird durch Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$ erhalten; die Koordination der $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ -Gruppe an das Mn-Zentrum ist aus den chemischen Verschiebungen der NH- und NH_2 -Protonen abzulesen.
- [7] Anmerkung bei der Korrektur (11.11.1977): Inzwischen ist dies gelungen! MS ($15\text{ eV}, T_{\text{Q}}=-10^\circ\text{C}$): M^+ bei m/e 282.

Katalysator-abhängige Produktverteilung bei der Reaktion von 1-Hexen mit einem Hydrosilan und Kohlenmonoxid^[1]

Von Yoshio Seki, Shinji Murai, Akihiko Hidaka und Noboru Sonoda^[*]

Die durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ katalysierte Reaktion von Cycloalkenen mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid ergibt als einheitliches Produkt ein Siloxymethylen-cycloalkan^[2], und die Frage nach der Regioselektivität dieses neuen Reaktionstyps blieb bisher offen. Wir berichten nun über die katalysator-abhängige Produktverteilung bei analogen Umsetzungen eines offenkettigen *n*-Alkens. Die Reaktion von 1-Hexen mit Diethyl(methyl)silan und Kohlenmonoxid ergibt vier isomere Siloxymethylen-Derivate (Regio- und Stereoisomere); über den Einfluß verschiedener Katalysatoren informiert Tabelle 1.

Alle angeführten Katalysatoren sind auch bei Hydroformylierungsreaktionen wirksam^[3]; die Gesamtausbeuten sowie die Anteile unverzweigter Produkte (Tabelle 1) sind ebenfalls ähnlich den Ergebnissen bei der Hydroformylierung. Eine besonders hohe Ausbeute erhält man mit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{Et}_3\text{N}$. Es ist bekannt, daß bei Zugabe von Triethylamin die Induktionsperiode der durch $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ katalysierten Hydroformylierung von 1-Penten verschwindet^[4]. Mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Katalysator fanden wir bei Zugabe von Tri-*n*-butyl- bzw. Tri-



[*] Y. Seki, Prof. Dr. S. Murai [†], A. Hidaka, Prof. Dr. N. Sonoda
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University
Suita, Osaka 565 (Japan)

[†] Korrespondenzautor.

Tabelle 1. Reaktion von 1-Hexen mit Et₂MeSiH und CO [a].

Katalysator [mmol]	Ausb. [b] [%]	(Z)-(1)	Produktverteilung [%] (E)-(1) (Z)-(2) (E)-(2)	Σ (2) [c] [%]
Ru ₃ (CO) ₁₂ (0.4)	40	4	7 44 45	89
RhCl(PPh ₃) ₃ (0.4)	41	9	9 58 24	82
RhCl(PPh ₃) ₃ (0.4) + Et ₃ N (1.0)	88	8	13 56 23	79
Co ₂ (CO) ₈ (0.4)	57	16	16 43 25	68
Co ₂ (CO) ₈ (0.4) + nBu ₃ P (1.0)	18	2	6 70 22	92
Co ₂ (CO) ₈ (0.4) + Ph ₃ P (1.0)	77	7	10 59 24	83

[a] 30 mmol 1-Hexen, 10 mmol Et₂MeSiH, 50 kp/cm² CO und Katalysator in 20 ml Benzol (140°C, 20 h).

[b] Gaschromatographisch bestimmte Gesamtausbeute.

[c] Gaschromatographisch bestimmter Anteil der geradkettigen Enolether (Z)-(2) plus (E)-(2) im Gesamtprodukt.

phenylphosphan eine Regioselektivität von 92 bzw. 83 % (vgl. Tabelle 1; die entsprechenden Anteile der geradkettigen Isomere am Gesamtprodukt der analogen Hydroformylierungsreaktionen von 1-Hexen betragen 89.6 bzw. 62.4 %^[5]).

Unsere Befunde machen deutlich, daß in wesentlichen Merkmalen eine weitgehende Übereinstimmung zwischen der Hydroformylierung von Olefinen und der katalysierten Reaktion mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid besteht.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 3.7 ml (30 mmol) 1-Hexen, 1.02 g (10 mmol) Diethyl(methyl)silan, 0.1 g (1 mmol) Triethylamin und 0.37 g (0.4 mmol) Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium in 20 ml Benzol läßt man in einem 100 ml-Autoklaven aus rostfreiem Stahl nach Spülung mit N₂ (50 kp/cm²) und CO (50 kp/cm²) unter Rühren 20 h bei 140°C mit 50 kp/cm² Kohlenmonoxid reagieren. Nach Abkühlen und Dekompression werden im Produkt durch GLC-Analyse (5 % Silicon OV-1 auf Uniport KS, 6 m, 115°C) mit internem Standard (*n*-Tetradecan, relative Retentionszeit RRT = 1) Enol-silyl-ether [(Z)-(1), RRT = 0.36; (E)-(1), 0.39; (Z)-(2), 0.45; (E)-(2), 0.60] und Disiloxan [(Et₂MeSi)₂O, RRT = 0.19] in 88 bzw. 11% Ausbeute nachgewiesen. Das Gemisch der isomeren Enolether kann nach fraktionsierender Destillation (Kp = 105–115°C/12 Torr) wiederum durch präparative Gaschromatographie getrennt werden (vgl. Tabelle 1)^[6].

Eingegangen am 2. September 1977 [Z 847]

- [1] 4. Mitteilung über Übergangsmetall-Reaktionen von Silanen. – 3. Mitteilung: Y. Seki, S. Murai, I. Yamamoto, N. Sonoda, Angew. Chem. 89, 818 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 789 (1977).
- [2] Y. Seki, A. Hidaka, S. Murai, N. Sonoda, Angew. Chem. 89, 196 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 174 (1977); Y. Seki, S. Murai, A. Hidaka, S. Makino, N. Sonoda, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [3] J. Falbe: Carbon Monoxide in Organic Synthesis. Springer-Verlag, Berlin 1970; F. E. Paulik, Catal. Rev. 6, 49 (1972); L. Marko in R. Ugo: Aspects of Homogeneous Catalysis, Vol. 2. D. Reidel, Dordrecht 1974, S. 1.
- [4] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1968, 3133.
- [5] E. R. Tucci, Ind. Engl. Chem. Prod. Res. Dev. 9, 516 (1970).

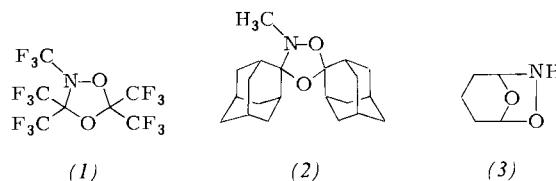
[6] IR- und ¹H-NMR-Daten (reine Substanz bzw. in CCl₄-Lösung): (Z)-(1), IR 1670 cm⁻¹ (C=C); NMR 1.48 (d, CH₃C=C), 2.00 (m, CH₂C=C), 5.90 (s, HC=C). (E)-(1), 1670 cm⁻¹ (C=C); 1.50 (d, CH₃C=C), 1.83 (m, CH₂C=C), 5.92 (s, HC=C). (Z)-(2), 1660 cm⁻¹ (C=C); 1.96 (m, CH₂C=C), 4.30 (dt, J = 6 und 8 Hz, CH=COSi), 6.02 (d, J = 6 Hz, C=CHOSi). (E)-(2), 1660 cm⁻¹ (C=C); 1.80 (m, CH₂C=C), 4.80 (dt, J = 12 und 6 Hz, CH=COSi), 6.08 (d, J = 12 Hz, C=CHOSi).

Bemerkung zur Veröffentlichung

„Synthese eines stabilen 1,3,4-Dioxazolidins“^[1]

Von Gerwalt Zinner und Helmut Blaß^[*]

Die von Varwig und Mews^[1] beschriebene Substanz (1) ist nicht, wie die Autoren vermuten, das erste (stabile) Derivat



dieses Ringtyps, der richtig als 1,4,2-Dioxazolidin zu bezeichnen ist, da der Lokanten-Satz 1,4,2 niedriger ist als 1,3,4. Bereits vor 5 Jahren wurden das Adamantan-Derivat (2)^[2] und das bicyclische Derivat (3)^[3] beschrieben.

Eingegangen am 8. November 1977 [Z 865]

[*] Prof. Dr. G. Zinner, H. Blaß

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität, Beethovenstraße 55, D-3300 Braunschweig

[1] J. Varwig, R. Mews, Angew. Chem. 89, 675 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 646 (1977).

[2] G. Zinner, B. Geister, Chem.-Ztg. 96, 693 (1972); zur Ergänzung der dort angegebenen Daten: MS (70 eV, 170°C) m/e = 329 M⁺ (10), 179 (100), 162 (100), 150 (90); für die Aufnahme danken wir Dr. H.-M. Schiebel, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig-Stöckheim.

[3] G. Eikelmann, W. Heimberger, G. Nonnenmacher, W. M. Weigert, Justus Liebigs Ann. Chem. 759, 183 (1972).

NEUE BÜCHER

Handbuch der Arzneimittel-Analytik. Von S. Ebel. Verlag Chemie GmbH, Weinheim-New York 1977. 1. Aufl., X, 417 S., 3 Abb., 354 Tab., Kst. DM 118.—.

Das neue Handbuch von Ebel unterscheidet sich von herkömmlichen Büchern über die Analytik von Arzneistoffen schon dadurch, daß hier nicht ein Analysengang mit anschließender Behandlung der in den Fraktionen anfallenden Substanzen im Vordergrund steht, sondern umfassende Informationen über analytisch wichtige Daten von etwa 600 Arznei-

substanzen vermittelt werden. Neuartig und vorteilhaft ist auch die Einteilung der behandelten Stoffe in pharmakologisch wichtige Gruppen: Der Benutzer kann sich nicht nur anhand der fast immer bekannten medizinischen Indikation eines Arzneimittels einen Überblick über die in Frage kommenden Substanzen verschaffen, sondern auch ohne zeitraubendes Suchen sofort erkennen, welche Identifizierungsmethode oder quantitative Bestimmung im gegebenen Fall am brauchbarsten ist. Die Zahl der wichtigen Querverweise könnte noch ver-