

vor, die an den Enden geschlossen sind. Die Ringe ähneln deshalb in ihren physikalischen Eigenschaften, insbesondere den Spektren und der Löslichkeit, den linearen Polymeren. Deshalb wird die Abtrennung der Ringe von den Ketten und sogar der Nachweis mit steigender Ringgröße immer problematischer. Nichtsdestoweniger zeigen unsere bisherigen Versuche (vgl. ^[6,8]), daß sehr große Ringmoleküle – neben den einfachsten kleineren Ringen – offenbar ganz allgemein während der Polymerbildung entstehen. Heteroatome^[9] sowie steigende Temperatur und Konzentration begünstigen die Bildung großer Ringe.

Die chromatographische Trennung der Ringe gelang quantitativ (Basislinientrennung) bis zum Heptaamid oder Octaamid (nach wiederholter GPC). Die vollständige Trennung des Tri- und Tetraamids ließ sich durch GPC an Bio-Gel P2 durchführen. Damit wurden Cycloamide mit bis zu acht Amidgruppen leicht in einer Einstufen-Reaktion zugänglich. Durch Reduktion mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran-Suspension können die Cycloamide (2) in die gleich großen Cycloamine ω -($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)_n übergeführt werden, welche als Aza-Kronenether Alkalimetallionen-Komplexe bilden. Diese Bildungsweise – auch ausgehend von anderen ω -Aminosäuren – dürfte die einfachste Synthese solcher Ringverbindungen sein.

Arbeitsvorschrift

a) Cyclisierung von Tri- β -alanin (1), $n=3$: 695 mg (3.0 mmol) (1), $n=3$, werden unter Erwärmen und Rühren in 500 ml DEP gelöst, mit 7 ml Diethylethylen-pyrophosphit versetzt und 2 h unter N_2 auf 140°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bis auf etwa 10 ml abgezogen, der kristalline Niederschlag abgesaugt und mit Aceton gewaschen; Rohausbeute 579.1 mg (91 %). Nach gelchromatographischer Reinigung (Sephadex G 10/ H_2O) werden 156.1 mg (65 %) (2), $n=3$, 30.7 mg (13 %) (2), $n=6$, und 5.9 mg (2.5 %) (2), $n=9$, erhalten. Cyclo-tri- β -alaninyl (2), $n=3$, kristallisiert aus H_2O in langen, verfilzten Nadeln, die ab 280°C sublimieren und bis 350°C nicht schmelzen.

b) Cyclo-Oligokondensation von β -Alanin: 223 mg (2.5 mmol) getrocknetes und gesiebtetes β -Alanin werden durch Erhitzen in 25 ml DEP auf 140°C gelöst. Nach Zugabe eines zweifach molaren Überschusses an *o*-Phenylchlorophosphit (873 mg) und anschließend eines dreifach molaren Überschusses an wasserfreiem Triethylamin (1.05 ml) wird die Lösung 30 min unter N_2 bei 140°C gehalten. Das DEP wird im Ölpumpenvakuum am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 30 ml H_2O gelöst, mit stark basischem Ionenaustauscher neutralisiert und danach über eine Säule mit Kationen- und Anionenaustauscher (Merck I, Amberlite IRA 410) gegeben. Das farblose Eluat wird im Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt und das kristalline Cycloamidgemisch (64 %) gelchromatographisch an Merckogel PGM 2000/ H_2O getrennt, die Tri-/Tetraamid-Fraktion anschließend an Bio-Gel P2.

Eingegangen am 12. Oktober 1978 [Z 115]

- [1] P. J. Flory, U. W. Suter, M. Mutter, J. Am. Chem. Soc. 98, 5733, 5740, 5745 (1976); J. A. Semlyn, Adv. Polym. Sci. 21, 41 (1976).
- [2] H. Bestian, Angew. Chem. 80, 304 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 278 (1968).
- [3] M. Rothe, R. Timler, Chem. Ber. 95, 783 (1962).
- [4] R. Schwyzler, P. Sieber, Helv. Chim. Acta 41, 2186 (1958).
- [5] M. Rothe, I. Rothe, H. Brünig, K.-D. Schwenke, Angew. Chem. 71, 700 (1959).
- [6] M. Rothe, J. Polym. Sci. 30, 227 (1958); Makromol. Chem. 35, 183 (1959).
- [7] H. Zahn, J. Kunde, Justus Liebigs Ann. Chem. 618, 158 (1958).
- [8] M. Rothe, D. Mühlhausen, Angew. Chem. 88, 338 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 307 (1976).
- [9] C. Rentsch, R. C. Schulz, Makromol. Chem. 178, 2535 (1977).

Thermolyse von Arendiazonium-pentacarbonylciano-6A-metallaten und Reaktion mit dem Lösungsmittel: Ein Weg zu neuen α -funktionalisierten Isocyaniden^[**]

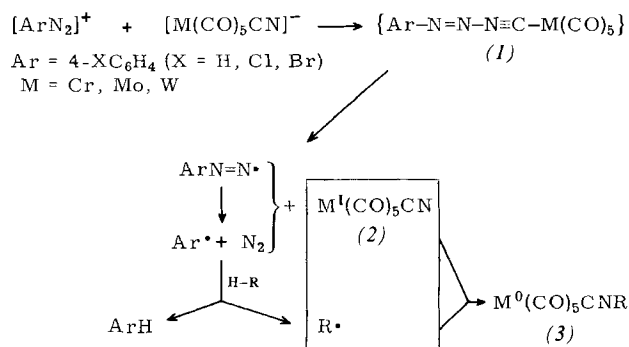
Von Wolf Peter Fehlhammer und Fritz Degel^[*]

Die Stabilität von Diazoniumsalzen hängt wesentlich vom Anion ab. Im allgemeinen wirkt sich der Ersatz einfacher Anionen (z. B. Cl^-) durch komplexe wie SbCl_6^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, PtCl_6^{2-} oder HgCl_3^- stabilitätsfördernd aus^[1]. Umgekehrt sind jedoch auch Fälle bekannt, in denen bereits Spuren oxidierbarer anionischer Metallkomplexe den Zerfall von Diazoniumverbindungen katalysieren; dieses Prinzip liegt beispielsweise der Sandmeyer-Reaktion zugrunde^[2].

Wir fanden jetzt, daß auch Pentacarbonylciano-6A-metallat-Ionen einen stark labilisierenden Effekt auf Diazoniumverbindungen ausüben, und nutzten dies zur Synthese neuartiger Isocyanide am Komplex.

Mischungen aus $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5\text{CN}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und Arendiazonium-chloriden ($[\text{4-XC}_6\text{H}_4\text{N}_2]^+\text{Cl}^-$; $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$) in Lösungs- oder Suspensionsmitteln entwickeln bereits bei Temperaturen zwischen -50 und -20°C Stickstoff. Bei stöchiometrischem Umsatz in Tetrahydrofuran erhielten wir kristalline, sublimierbare Produkte, die aufgrund ihrer IR-Spektren und ihres Fragmentierungsverhaltens im Massenspektrometer (-5CO , $[\text{ML} - 27(\text{HCN})]^+$, $[\text{MCNH}]^+$) als (Pentacarbonyl)-isocyanid-Komplexe identifiziert wurden. Überraschenderweise enthalten diese Komplexe – unabhängig von der verwendeten Arendiazonium-Komponente – den gleichen Alkylisocyanid-Liganden, dessen Alkylrest R sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als α -Tetrahydrofuranyl [$\{3\}$, $\text{M} = \text{W}$: δ (in CDCl_3) = 2.28 (m, CH_2 , 4H), 4.16 (m, OCH_2 , 2H), 5.58 (t, OCH , 1H)] erwies und somit vom Lösungsmittel stammt.

Für die Bildung der Isocyanidkomplexe schlagen wir den in Schema 1 skizzierten Mechanismus vor: Zwischen Diazonium-Kation und Cyanometallat-Anion findet ein Einelektronenübergang statt. Dabei wird möglicherweise eine Diazoisocyanid-Zwischenstufe (1) passiert, für deren Existenz es bisher allerdings keine Anhaltspunkte gibt^[3]. Bei ihrem stufenweisen homolytischen Zerfall (oder direkt^[4]) entstehen ein energiereiches Aryl- (oder Aryldiazanyl-)Radikal, das sofort mit dem Lösungsmittel unter H-Abstraktion reagiert, und ein relativ stabiles metallorganisches Radikal (2), das sich mit dem Lösungsmittelrest – hier ein α -Tetrahydrofuranyl-Radikal – vereinigt^[5].

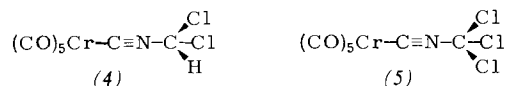


Schema 1.

[*] Dr. W. P. Fehlhammer, Dipl.-Chem. F. Degel
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Isonitrilsynthesen am Komplex, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, A. Mayr, M. Ritter, Angew. Chem. 89, 660 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 641 (1977).

Tatsächlich konnten wir neben den Isocyanidkomplexen (3) jeweils auch das Reduktionsprodukt ArH der Diazoniumkomponente nachweisen (Schema 1). Weiter wird dieser Reaktionsmechanismus durch a) die Charakterisierung und gezielte thermische Zersetzung von *p*-Dimethylaminobenzoldiazonium-pentacarbonylnitrosylchromat^[6], b) die frühere Isolierung der paramagnetischen Chrom(I)-Verbindung (2)^[7] und c) den ESR- sowie ¹H-NMR-spektroskopischen Nachweis paramagnetischer Spezies in der Reaktionslösung^[6] gestützt. Falls Schema 1 zutrifft, sollte jeder Wechsel des Lösungsmittels RH zu neuen Isocyanidkomplexen führen. Die Reaktionen in Di- und Trichlormethan, welche mit 25 bzw. 60 % Ausbeute die Komplexe (4) und (5) liefern, bestätigen dies.

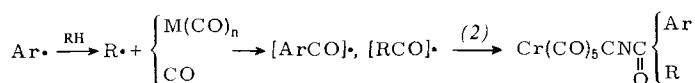


Die so am Komplex erzeugten Isocyanide zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität der Chloratome aus, die synthetisch genutzt werden kann. Mit ihren niedrigen $\nu(\text{CN})$ - bei zugleich hohen $\nu(\text{CO})[\text{E}]$ -Frequenzen spiegeln die IR-Spektren beider Komplexe ein ausgeprägtes Acceptorvermögen des Dichlor- und Trichlormethylisocyanidliganden wider:

Charakteristische IR-Daten (*n*-Pentan; cm^{-1}) von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_n\text{H}_{3-n}$

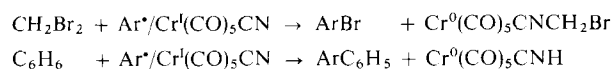
	$\nu(\text{N}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{CO}) [\text{A}_1, \text{E}]$
$n=1$	2135 w	2050 w, 1960 vs
(4) $n=2$	2122 m	2055 m, 1976 vs
(5) $n=3$	2120 m	2088 m, 1983 vs

Die „radikalische Alkylierung von Cyanokomplexen“ nach Schema 1 eröffnet somit auch einen Zugang zu Isocyaniden mit stark elektronegativen Substituenten, die nach den üblichen Methoden nicht erhältlich sind. Das in der Reihe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_n\text{H}_{3-n}$ noch fehlende Monochlorderivat ($n=1$) konnte bisher nur in Spuren IR- und massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Hier wie in anderen Fällen, in denen besonders kurzlebige Radikale auftreten und die Flüchtigkeit von RH ein Arbeiten unter Druck erfordert, entstehen anstelle des erwarteten Produkts (3) stets größere Mengen von Aroyl- und Aacylisocyanid-Metallkomplexen [z. B. $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCOC}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCOC}_6\text{H}_5$]. Ob dieser Variante eine radikalische Reaktionssequenz



zugrundeliegt, oder ob Aryl- und dementsprechend Aroylkationen eine Rolle spielen, müssen weitere Untersuchungen (auch unter CO-Druck) zeigen.

Nicht mehr konform mit Schema 1 sind die Reaktionen in Dibrommethan oder Benzol.



Die Charakterisierung sämtlicher Produkte macht vielmehr deutlich, daß hier homolytische Brom- bzw. Phenyldiazonierungsprozesse anstelle der H-Abstraktionen vom Lösungsmittel getreten sind.

Arbeitsvorschrift

Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom(0) (5): Unter N_2 -Schutz rührt man 885 mg (3.67 mmol) $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$ und 640 mg (3.67 mmol) $[p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{Cl}$ bei -78°C in 100 ml wasser- und alkoholfreiem Trichlormethan und läßt das Gemisch während 3–4 h auf Raumtemperatur erwärmen. Schon ab -50°C setzt Gasentwicklung ein. Nach ihrem Abklingen zieht man das Solvens ab und extrahiert den festen Rückstand mehrmals mit 20 ml *n*-Pentan. Abdampfen des Lösungsmittels und Reinigung des Rohprodukts durch Sublimation (30°C , Hochvakuum) ergeben 740 mg feinkristallinen, gelben Feststoff (60 %; $\text{Zp} = 99^\circ\text{C}$), der bei -35°C längere Zeit haltbar ist.

Eingegangen am 31. Juli,
in geänderter Fassung am 20. September 1978 [Z 121]

- [1] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. X/3, S. 34ff. Thieme, Stuttgart 1965.
- [2] Vgl. H. Zollinger, Acc. Chem. Res. 6, 335 (1973).
- [3] Berichte über stabile Arendiazoisocyanide ArN_2NC [J. Suszko, T. Ignasiak, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 18, 669, 673 (1970); T. Ignasiak, J. Suszko, B. Ignasiak, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1975, 2122] können wir nicht bestätigen. Auch unsere Versuche zu ihrer „Synthese am schützenden Metall“ führten nicht zum Ziel: W. P. Fehlhammer, F. Degel, P. Buračas, noch unveröffentlicht.
- [4] Bei radikalischen Dediazonierungsreaktionen von Diazoniumsalzen werden jedoch häufig „inner-sphere“-Redoxprozesse favorisiert; vgl. z. B. F. Tröndlin, C. Rüchardt, Chem. Ber. 110, 2494 (1977).
- [5] Letzterer Reaktionsschritt entspricht einer Umkehrung der Isocyanidreduktion durch Alkalimetalle $\text{RNC} \xrightarrow{\cdot} \text{RNC}\cdot \rightarrow \text{R}\cdot + \text{CN}^-$; vgl. G. E. Niznik, H. M. Walborsky, J. Org. Chem. 43, 2396 (1978).
- [6] Die isolierte Verbindung unterliegt bereits bei Raumtemperatur einem Zerfallsprozeß, in dessen Verlauf Radikale gebildet werden. – Für die ESR-Messungen danken wir Prof. W. Jaenicke und Dipl.-Chem. G. Gramp.
- [7] H. Behrens, D. Herrmann, Z. Naturforsch. B 21, 1236 (1966).
- [8] R. B. King, Inorg. Chem. 6, 25 (1967).

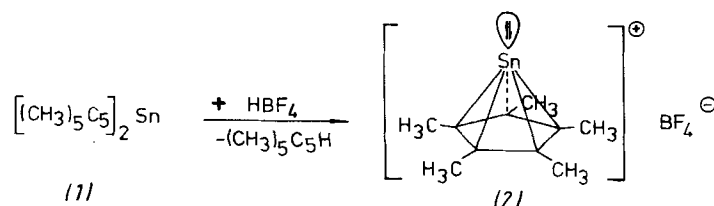
Synthese und Struktur des nido-Clusters

$(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Sn}^+$ [**]

Von Peter Jutzi, Franz Kohl und Carl Krüger[*]

Spezies des Typs $\text{R}_5\text{C}_5\text{Sn}^+$ wurden bisher nur in den Massenspektren von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferriostannanen^[1] sowie einigen Cyclopentadienylverbindungen des zwei- und vierwertigen Zinns^[2] beobachtet. Wir konnten erstmals ein solches Ion als Tetrafluoroborat isolieren und seine Struktur röntgenographisch aufklären.

Läßt man auf Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zinn (1)^[2d] Tetrafluoroborsäure einwirken, so bildet sich neben Pentamethylcyclopentadien das Salz $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Sn}^+\text{BF}_4^-$ (2), dessen Kation in Form eines axialsymmetrisch pentagonal-pyramidalen nido-Clusters vorliegt:



[*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. F. Kohl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.