

- O<sub>2</sub>, wenn auch in geringen Ausbeuten, wurde zuvor berichtet: P. Capdevielle, P. Audebert, M. Maumy, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4397–4400.
- [5] Übersichtsartikel über die Bildung, Isolierung und Reaktion von zweikernigen Kupfer(II)-peroxiden: a) K. D. Karlin, Y. Gultneh, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 219–327; b) A. D. Zuberbühler, *Copper Coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perspectives*, Adenine Press, Guilderland, NY, **1983**; c) A. M. Sakharov, I. P. Skibida, *Kinet. Catal. Engl. Transl.* **1988**, 29, 96–102; d) Z. Tylekilar, R. R. Jacobson, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubieto, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2677–2689; e) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *ibid.* **1992**, 114, 1277–1291; f) S. Fox, A. Nanthakumar, M. Wikstrom, K. D. Karlin, N. J. Blackburn, *ibid.* **1996**, 118, 24–34; g) E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2563–2605.
- [6] Ohne 3 wird ein Teil der reaktiven benzylischen Alkohole aerobisch zu den entsprechenden Aldehyden oxidiert. Zum Beispiel kann durch die Verwendung von 5 Mol-% CuCl · phen und 200 Mol-% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Benzol bei 80 °C und Einleben von O<sub>2</sub> in die Reaktionsmischung ein Umsatz von 60 % des p-Chlorbenzylalkohols zum p-Chlorbenzaldehyd erreicht werden. Allylische Substrate ergaben viel geringere Umsätze (< 30 %), und aliphatische Alkohole sind anscheinend unter diesen Bedingungen inert. Mit keinem der Substrate fand unter anaeroben Bedingungen ohne 3 eine Reaktion statt.
- [7] Das Auftreten von 7 bei den aeroben Oxidationen wurde durch die folgenden Beobachtungen unterstützt: 1) Gesondert hergestellter Hydrazidokomplex 7 (CuCl · phen/DBADH<sub>2</sub>/NaH) erwies sich unter anaeroben Bedingungen als unreakтив; 2) Leiten von O<sub>2</sub> durch die 7 und den Alkohol 2 enthaltende Reaktionsmischung stellte die katalytische Aktivität wieder her, und es wurden wieder gute Ausbeuten an Aldehyd 6 erhalten.
- [8] Dieser neue Katalyzyclus, der die Schritte 2 und 6 umfaßt, erinnert in gewissen Punkten an analoge Oxidations-, „Weichen“ unter anaeroben Bedingungen in aeroben Bakterien.
- [9] Über die Oxidation von Alkoholen mit Azodicarboxylaten wurde zuvor berichtet: F. Yoneda, K. Suzuki, Y. Nitta, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 727–729. Es wurden deshalb Kontrollexperimente durchgeführt, die die Notwendigkeit von Kupfersalzen für unser anaerobes Oxidationssystem demonstrierten: Unter unseren Reaktionsbedingungen wurden ohne CuCl · phen keine Aldehyde oder Ketone gebildet, selbst wenn 1,10-Phenanthrolin als aktivierende Base hinzugefügt wurde. Außerdem wurden einige reaktive Alkohole in Gegenwart von CuCl · phen ohne die Azoderivate 3 teilweise oxidiert, wenn auch in mäßigen Ausbeuten.
- [10] Mit den meisten Oxidationsmitteln werden α-Hydroxyketone unter C-C-Bindungsspaltung oxidiert: a) R. C. Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH, New York, **1989**, S. 604–615; b) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**; c) G. Procter in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 7 (Hrsg.: S. V. Ley), Pergamon, Oxford, **1991**; d) W. S. Trahanovsky, *Oxidation in Organic Chemistry, Part A–D*, Academic Press, New York.
- [11] M. T. Reetz, M. W. Drewes, A. Schmitz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1186–1188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1141–1143.
- [12] Dieser Unterschied scheint auf die konkurrierende Autoxidation des Aldehyds zur entsprechenden Carbonsäure durch Sauerstoff bei hohem Umsatz des Alcohols zurückzuführen zu sein. Siehe Lit. [9b].

von kristallinen, substituierten Aziridinen, die durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt wurden, weichen davon jedoch zum Teil erheblich ab.<sup>[4]</sup> Uns gelang nun eine Tieftemperaturkristallstrukturbestimmung dieses einfachsten Stickstoffheterocyclus. Das giftige, extrem carcinogene und teratogene sowie zu spontaner (potentiell explosiver) Polymerisation neigende freie Aziridin<sup>[5]</sup> wurde nach einer bewährten Syntheseprozedur<sup>[6]</sup> ausgehend von β-Aminoethylsulfat hergestellt, durch mehrfache Destillation gereinigt und in eine dünnwandige Glaskapillare kondensiert. Nach der Erzeugung eines geeigneten Kristalleimes bei ca. –63 °C wurde ein Einkristall durch langsame, sorgfältig kontrollierte Temperaturniedrigung gezogen. Von diesem wurden bei 145 K Röntgenbeugungsintensitäten gesammelt und diese nach gängigen Verfahren analysiert.<sup>[7]</sup>

Aziridin kristallisiert mit drei unabhängigen, geometrisch sehr ähnlichen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Wie in dem von Luger et al. kristallisierten Oxiran,<sup>[8]</sup> ist das isoelektronische Aziridin im Kristall im Rahmen der Fehlergrenzen ein gleichseitiges Dreieck (Abb. 1), jedoch sind die Bindungslängen

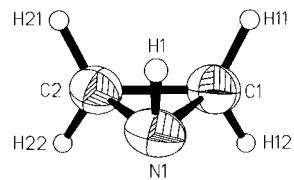


Abb. 1. Struktur von Aziridin im Kristall bei 145 K. In den drei unabhängigen Molekülen betragen die C–C-Abstände 1.459(1)/1.465(2)/1.463(2) Å, die C–N-Abstände 1.463(2), 1.464(2)/1.469(2), 1.470(2)/1.465(2), 1.468(2) Å, die C–N–C-Winkel 59.8(1)/59.8(1)/59.8(1)° und die N–C–C-Winkel 60.1(1), 60.1(1)/60.1(1), 60.2(1)/60.0(1), 60.2(1)°.

im Aziridin signifikant länger [Durchschnittswerte Aziridin/Oxiran: C–C 1.462(2)/1.438(4), C–N bzw. C–O 1.467(2)/1.431(4)]. Das ebenfalls isoelektronische Cyclopropan weist im Durchschnitt mit 1.500 Å noch längere Ringbindungen auf,<sup>[9]</sup> so daß primär auf eine Abhängigkeit der Ringbindungslängen von der Elektronegativität des Heteroatoms geschlossen werden darf.

Unter Einbeziehung aller verfügbaren freien Elektronenpaare und Wasserstoffatome an den N-Atomen bildet Aziridin im Festkörper ein Wasserstoffbrücken-Assoziat mit unendlichen Ketten (Abb. 2). Während in den Kristallstrukturen anderer

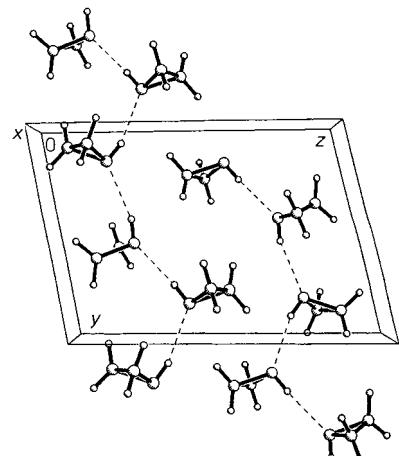


Abb. 2. Anordnung der Moleküle im Kristall, wobei die ABCABC-Anordnung der kettenartigen Wasserstoffbrücken-Assoziate deutlich wird. Die intermolekularen N–N-Abstände betragen 3.085(2), 3.069(2) und 3.082(2) Å.

## Die Kristallstruktur von Aziridin\*\*

Norbert W. Mitzel,\* Jürgen Riede und  
Christoph Kiener

*Dr. C. Arnold Beevers zum 89. Geburtstag gewidmet*

Die Struktur von Aziridin in der Gasphase wurde durch Mikrowellenspektroskopie<sup>[1]</sup> und Elektronenbeugungsanalyse<sup>[2]</sup> bereits gut untersucht. Ab-initio-Rechnungen bestätigen im wesentlichen die Ergebnisse dieser Experimente.<sup>[3]</sup> Die Strukturen

[\*] Dr. N. W. Mitzel, J. Riede, C. Kiener  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Telefax: Int. + 89/289-13125  
E-mail: N.Mitzel@lrz.tu-muenchen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bayerischen Staatsminister für Unterricht, Kultus, Wissenschaft und Kunst (Bayerischer Habilitationsförderpreis 1996 an N.W.M.) gefördert. Herrn Prof. H. Schmidbaur danken wir für Unterstützung.

sehr kleiner sekundärer Amine wie  $\text{F}_2\text{NH}^{[10]}$  eine Zickzack-Anordnung – ABAB – der Moleküle vorliegt, folgen die Ketten des Aziridins einem – ABCABC – Muster mit drei Molekülen pro repetitiver Einheit, obwohl ein idealer  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Winkel von  $180^\circ$  so nicht zu verwirklichen ist (die Winkel  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  betragen 157, 179 und  $161^\circ$ ). Dabei sind je zwei Moleküle nach einer Seite der Kettenachse hin orientiert, das dritte zeigt grob in die entgegengesetzte Richtung. Die so entstehende Lücke auf Seiten des letzteren Moleküls wird durch ein symmetriäquivalentes Molekül einer zweiten Kette aufgefüllt.

Ein Vergleich der Struktur von Azirindin im Kristall und in der Gasphase (siehe auch Tabelle 1), zeigt, daß das Molekül durch den Einbau in das Kristallgitter nicht signifikant verzerrt wird. Selbst die Maxima der Elektronendichte, welche grob die Positionen der N-gebundenen Wasserstoffatome wiedergeben, sind durch Winkel C-N-H charakterisiert, die kaum von denen in der Gasphase abweichen.

Tabelle 1. Vergleich der mit verschiedenen Methoden (RSA = Röntgenstrukturanalyse, MW = Mikrowellenspektroskopie, EBA = Elektronenbeugungsanalyse) bestimmten Struktur von Aziridin (Abstände in Ångström, Winkel in Grad).

RSA [a]	MW [1]	EBA [2]	Rechnungen		
			SCF	QCISD/ 6-31G(d) [3]	6-311 + G**
C-C	1.462(2)	1.481(1)	1.48(1)	1.471	1.487
C-N	1.467(2)	1.475(1)	1.49(1)	1.449	1.477
C-H	0.96(2)	1.084(1)	1.08(3)	1.077	1.087
N-H	0.89(2)	1.016(1)	1.05(7)	1.001	1.017
C-C-N	60.1(1)	59.86(1)	60.2	59.5	59.8
C-N-C	59.8(1)	60.25(1)	59.6	61.0	60.5
H-C-H	116.8(20)	115.72(1)	117	114.4	115.2
C-N-H	109.3(10)	109.31(1)	–	111.7	109.3

[a] Mittelwerte aus den drei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Die bisher besten Ab-initio-Rechnungen zur Struktur des Aziridins sind 1989 auf SCF/6-31G(d)-Niveau ausgeführt worden<sup>[3]</sup> und ergaben signifikante Abweichungen von den experimentellen Werten in den C-C- und C-N-Bindungslängen (Tabelle 1). Wir haben deshalb Rechnungen auf bedeutend höherem Niveau durchgeführt. Tatsächlich verringert sich die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen von Rechnung und Experiment, wenn die Effekte der Elektronenkorrelation mit in die Rechnungen einbezogen werden. Bereits auf MP2/6-31G\*-Niveau werden gute Ergebnisse erreicht, die von denen auf QCISD/6-311 + G\*\*-Niveau (Tabelle 1) erhaltenen nur geringfügig abweichen. Besonders der C-N-Abstand und der Winkel C-N-H werden erheblich realistischer berechnet.

Eine „Rigid-body-Korrektur“<sup>[11]</sup> der Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse mit den Temperaturparametern aller Atome eines Aziridinmoleküls ergibt C-N- und C-C-Bindungslängen (gemittelt) von 1.474 und 1.469 Å, die sehr nahe an die berechneten und die aus den Rotationskonstanten bestimmten herankommen. Auch nach Anwendung dieser Korrektur ist die C-C-Bindung von Aziridin im Kristall etwas kürzer als die C-N-Bindung, während die Mikrowellenspektren und Rechnungen übereinstimmend den C-C-Abstand als den längeren ausweisen. Die verbleibenden Differenzen können zumindest zum Teil damit erklärt werden, daß die Röntgenbeugungsanalyse nicht direkt die Kernpositionen, sondern die Maxima der Elektronendichte bestimmt, die bei Verbindungen mit leichten Atomen und extremen Bindungssituationen signifikant von den Kernpositionen abweichen können. Insgesamt ergibt sich jedoch nun für die Struktur des einfachsten Stickstoffheterocyclus

im festen Zustand, in der Gasphase und für seine theoretische Beschreibung ein stimmiges Bild.

Eingegangen am 26. März 1997 [Z 10282]

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Aziridin · Heterocyclen · Strukturaufklärung

- [1] B. Bak, S. Skarup, *J. Mol. Struct.* **1971**, *10*, 385–391.
- [2] M. Igarashi, *Bull. Soc. Chim. Jpn.* **1961**, *34*, 369–373.
- [3] J. A. Boatz, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3025–3029.
- [4] Beispiele: a) J. A. Deyrup („Aziridines“) in *Small Ring Heterocycles* (Hrsg.: A. Hassner), Part I, Kap. 1, S. 4 ff., Wiley, New York, **1983**; b) E. S. Gould, R. A. Pasternak, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2658; c) T. Skarzynski, T. Olszak, R. Bartyk, G. Młostow, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 205; d) J. Portas, P. Courtois, A. El Gadi, *ibid.* **1989**, *44*, 205.
- [5] *Dictionary of Organic Compounds*, 6. Ausg., Chapman & Hall, London, **1996**.
- [6] C. F. H. Allen, F. W. Spangler, E. R. Webster, *Org. Synth. Coll. Vol. 4*, **1963**, 433–435.
- [7] Kristallsystem triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 6$ ,  $a = 4.795(1)$ ,  $b = 8.042(1)$ ,  $c = 11.210(2)$  Å,  $\alpha = 76.85(1)$ ,  $\beta = 85.77(1)$ ,  $\gamma = 76.98(1)^\circ$ ,  $V = 410.0(1)$  Å<sup>3</sup> bei 145 K. Diffraktometer: Enraf-Nonius-Turbo-CAD4, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator,  $2\theta_{\max.} = 54.08^\circ$ ,  $\omega/\theta$ -Scan, 1734 unabhängige Reflexe davon 1732 mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ . Direkte Methoden mit SHELXTL-PC [12], Verfeinerung mit SHELXL-93 [13], 142 variierte Parameter,  $R(F)$  (beob.) = 0.048,  $wR(F^2) = 0.130$ , Restelektronendichtemaxima 0.27 und  $-0.15$  eÅ<sup>-3</sup>. Alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Verschiebungsparametern verfeinert, alle Wasserstoffatome lokalisiert und mit isotropen thermischen Verschiebungsparametern verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100303“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223(336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk)).
- [8] P. Luger, C. Zaki, R. Rudert, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 254–255.
- [9] D. Nijveldt, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, *44*, 289–296.
- [10] M. F. Klapdor, H. Willner, W. Poll, D. Mootz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 320.
- [11] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 63–76.
- [12] *SHELXTL PLUS, Structure Determination System – Revision 4.21/V*, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, WI, USA, **1990**.
- [13] G. M. Sheldrick, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1993**.

## Kationische Metallatricarbaboranyl-Analoga von Metallocen-Cytostatica: Synthese, Struktur und antineoplastische Aktivitäten von $[1-(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe-2-Me-2,3,4-C}_3\text{B}_7\text{H}_9]^+$ -Salzen (Gegenionen: $\text{AsF}_6^-$ , $\text{SbF}_6^-$ )\*\*

Michael D. Wasczak, Christian C. Lee, Iris H. Hall,\* Patrick J. Carroll und Larry G. Sneddon\*

Der Erfolg von Cisplatin<sup>[11]</sup> hat die Suche nach neuen Metallkomplexen mit cytotoxischen Eigenschaften stimuliert. Die Ergebnisse von Untersuchungen mit Metallocenen der allgemei-

[\*] Prof. L. G. Sneddon, M. D. Wasczak, Dr. P. J. Carroll  
Department of Chemistry, University of Pennsylvania  
Philadelphia, PA 19104-6323 (USA)  
Telefax: Int. +215/573-2112  
E-mail: sneddon@chem.upenn.edu  
Prof. I. H. Hall, C. C. Lee  
Division of Medical Chemistry and Natural Products  
School of Pharmacy, University of North Carolina  
Chapel Hill, NC 27599-7360 (USA)  
Telefax: Int. +919/966-6919

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Univ. of Pennsylvania) und durch den North Carolina Biotechnology Fund (Univ. of North Carolina) unterstützt.